



На правах рукописи

ИМИДЕЕВ Виталий Александрович

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННОГО СПОСОБА
ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ
С ПОЛУЧЕНИЕМ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ**

Специальность 05.16.02 – «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов»

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва 2015

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»).

Научный руководитель: Медведев Александр Сергеевич,
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Садыхов Гусейнгулу Бахлул оглы доктор технических наук, профессор, Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва, заведующий лабораторией проблем металлургии комплексных руд им. академика И. П. Бардина

Гусаков Максим Сергеевич кандидат технических наук, Институт новых металлургических технологий, ОАО «Композит», г. Королёв МО, старший научный сотрудник отдела гранульной металлургии

Ведущая организация: Открытое акционерное общество «Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов «ГИНЦВЕТМЕТ» (ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ»), г. Москва

Защита диссертации состоится «11» июня 2015 года в 16:00 в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д.212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, ул. Крымский Вал, д. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т. А.

Автореферат разослан «__» апреля 2015 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

Лобова Т. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Основными требованиями к современным металлургическим технологиям являются экономическая эффективность, безопасные и безвредные условия труда, устранение вредных выбросов в атмосферу и высокая степень комплексности используемого сырья. Последнее особенно актуально для сульфидных никелевых концентратов, содержащих помимо никеля медь, кобальт, а также драгоценные металлы.

В промышленной практике сульфидные никелевые концентраты перерабатывают преимущественно пирометаллургическими способами, в основе которых лежит плавка на штейн, что приводит к высокому энергопотреблению и образованию большого количества сернистых газов, требующих утилизации. Гидрометаллургические способы, основанные на автоклавном выщелачивании, связаны с высокой стоимостью оборудования и сложностью технологического цикла.

В последнее время большое количество научных работ посвящается комбинированным технологиям переработки сульфидных концентратов тяжёлых цветных металлов на основе низкотемпературного спекания сульфидного сырья с хлоридами щелочных металлов для перевода серы в сульфатную форму, а ценных компонентов – в раствор. Технология позволяет значительно повысить комплексность использования сырья, снизить себестоимость получаемых товарных продуктов и решить экологические проблемы. Такой вариант разработан в НИТУ «МИСиС» для переработки сульфидных медных концентратов Эрдэнэтского и Удоканского месторождений с получением катодной меди и медного купороса, соответственно. Однако остаются не выясненными вопросы поведения компонентов и механизма их взаимодействия в процессе низкотемпературного спекания, что не позволяет оптимизировать параметры спекания и выщелачивания полученных продуктов. Кроме того, полученные растворы выщелачивания могут быть использованы для получения высокочистых гидроксидов никеля и кобальта, используемых для изготовления электродной массы щелочных аккумуляторов. Получение этих соединений из растворов выщелачивания по комбинированной технологии особенно актуально с точки зрения эффективного недропользования, в частности, повышении доли товаров с высокой добавленной стоимостью.

Исследования проведены при финансовой поддержке программы «УМНИК» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в 2013-2014 гг.

Цель работы. Разработать комбинированный низкотемпературный способ переработки сульфидных никелевых концентратов, обеспечивающий эффективное и комплексное использование ценных компонентов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– исследовать химический, гранулометрический и фазовый составы сульфидных никелевых концентратов;

- провести термодинамический анализ взаимодействия основных компонентов сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия в интервале 300-500 °С;
- изучить закономерности влияния параметров (температура, расход NaCl, продолжительность) процесса спекания сульфидных никелевых концентратов с хлоридом натрия на степень выщелачивания никеля, меди и железа;
- исследовать кинетику и механизм процесса взаимодействия сульфидных никелевых концентратов с хлоридом натрия с образованием водорастворимых соединений никеля;
- изучить закономерности влияния параметров процессов декантационной и сорбционной очистки гидроксида никеля, полученного осаждением натриевой щёлочью из солянокислых растворов, на степень очистки от примесей;
- предложить принципиальную технологическую схему переработки сульфидных никелевых концентратов, обеспечивающую высокое извлечение и комплексное использование ценных компонентов.

Методы исследования. Работа выполнена с применением современных методик и методов исследований: искровой масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы, лазерной гранулометрии, электронной сканирующей микроскопии с локальным рентгеноспектральным анализом, дифференциального термогравиметрического анализа, рентгенофазового и химического анализа.

Научная новизна.

1. На основании термодинамического анализа взаимодействия компонентов при окислении сульфидных никелевых концентратов в присутствии хлорида натрия и экспериментальных данных предложен механизм формирования водорастворимых соединений никеля заключающийся в том, что в интервале температур 375-425 °С происходит окисление сульфидов до оксидов с образованием сернистого газа, взаимодействующего с хлоридом натрия, вследствие чего давление диоксида серы снижается в область значений, благоприятных для существования сульфатов никеля (кобальта), меди и оксидов железа.
2. Выявлен эффект интенсификации процесса окисления сульфидов активным хлором, образующимся при взаимодействии сернистого газа с хлоридом натрия, проявляющийся в разрушении прочных плёнок продуктов реакции сложного состава типа $Me_x(SO_4)_y \cdot Me_xO_y$, образующихся на поверхности минералов.

Практическая значимость.

1. Предложен комбинированный способ переработки сульфидных никелевых концентратов, включающий спекание с хлоридом натрия, водное выщелачивание спёка, кислотное довыщелачивание, осаждение щёлочью гидроксидов меди и железа на первой стадии и гидроксида никеля на второй, последовательной декантационной и сорбционной очисткой последнего, что позволяет получить гидроксид никеля, соответствующий по качеству ТУ 48-3-63-90 «Никеля

гидрат закиси», используемый для производства щелочных аккумуляторов с оксидно-никелевым электродом.

2. Полученный по предложенному способу гидроксид никеля опробован в качестве активной массы электродов аккумуляторов никель-кадмиевой электрохимической системы на предприятии ПАО «Завод автономных источников тока» (г. Саратов). На основании сравнительных испытаний щелочных никель-кадмиевых аккумуляторов типа KL250P подтверждено соответствие полученного по предлагаемому способу гидроксида никеля применяемому в серийном производстве.

На защиту выносятся:

- результаты изучения влияния режимов спекания сульфидных никелевых концентратов с хлоридом натрия на степень выщелачивания никеля, меди и железа из спёков;
- механизм процесса образования водорастворимых соединений никеля в процессе спекания сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия;
- особенности спекания низкомедистого сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия;
- технологическая схема и параметры декантационной и сорбционной очистки гидроксида никеля, полученного осаждением щёлочью из солянокислых растворов, от примесей;
- технологическая схема переработки сульфидных никелевых концентратов с получением гидроксида никеля.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: V и VI Международный конгресс «Цветные металлы и минералы», г. Красноярск (2013-2014 гг.); Международное совещание «Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья» (Плаксинские чтения), г. Алматы (2014 г.); XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», г. Москва (2014 г.); XI Международная научно-практическая конференция «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов» (Металл-Экспо), г. Москва (2014 г.), X Конгресс обогатителей стран СНГ, г. Москва (2015 г.).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в изданиях, рекомендованных ВАК – 3, в прочих печатных изданиях – 1, в сборниках тезисов докладов научных конференций – 5, получен 1 патент и 1 ноу-хау. Всего – 11 научных работ.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 144 страницах, содержит 31 таблицу, 42 рисунка и список использованной литературы, включающий 116 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований.

В первой главе дан аналитический обзор литературы по теме исследований, в котором рассмотрены применяющиеся в настоящее время пиро- и гидрометаллургические способы переработки сульфидных концентратов, а также комбинированные и хлоридные технологии. Приведены данные о запасах никелевых руд в мире и способах получения сульфидных концентратов.

Часто для переработки сульфидных медно-никелевых руд и концентратов применяют электроплавку. Перед проведением плавки шихтовые материалы подвергают обжигу, степень десульфуризации составляет 30-60 %. Главные недостатки электроплавки – малая удельная производительность и высокий удельный расход электроэнергии.

Более совершенным процессом является плавка сульфидного никелевого сырья во взвешенном состоянии. Из основных разновидностей плавки во взвешенном состоянии плавка на подогретом кислородсодержащем дутье, разработанная фирмой «Оутокумпу», является наиболее отработанным технологически и аппаратурно автогенным процессом, применяющимся более чем на 30 заводах в мире для переработки медных, никелевых и пиритных концентратов. Основные достоинства взвешенной плавки – использование тепла окисления сульфидов; относительно высокая производительность. К недостаткам взвешенной плавки относят необходимость сушки и измельчения шихтовых материалов, большой пылевынос и образование богатых шлаков.

Процесс автоклавного аммиачного выщелачивания, разработанный компанией «Шеррит-Гордон» для переработки сульфидных никелевых концентратов, весьма медленный, что связано с образованием железо-оксидной пленки, осаждающейся на поверхностях сульфидных минералов в результате гидролиза аммиачного комплекса трёхвалентного железа.

Технология окислительного автоклавного выщелачивания никель-пирротиновых концентратов основана на селективном окислении пирротина с переводом серы в элементарную, а железа в оксид и последующем выделении сульфидов цветных металлов из пульпы. Этот способ нашёл применение для гидрометаллургического обогащения никель-пирротиновых концентратов на Надеждинском металлургическом заводе (г. Норильск).

Элементарный хлор достаточно широко используется для хлорирования пирита, галенита и сульфидов никеля и меди. Известны способы хлоридного выщелачивания с помощью газообразного хлора для сульфидного медно-никелевого концентрата. Установлено, что для сокращения расхода хлора и уменьшения количества железа, переходящего в раствор, необходимо проводить предварительный обжиг концентрата.

В технической литературе приводятся данные о возможности переработки сульфидного сырья цветных металлов спеканием с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов при

температуре 300-500 °С в присутствии кислорода. Установлено, что в процессе спекания ценные компоненты переходят в состав водорастворимых соединений, а железо – преимущественно в оксиды. Большинство работ посвящено переработке медных низкосортных концентратов.

Несмотря на имеющиеся данные по низкотемпературному спеканию сульфидного сырья цветных металлов с хлоридом натрия, механизм протекающих реакций не выяснен. Не ясна роль сопутствующих никелю примесей, в частности меди, не отработаны технологии получения товарных продуктов. Нет данных по анализу образующихся газов. Решению этих задач посвящена настоящая работа.

Во второй главе приведены результаты исследований химического, гранулометрического и фазового составов используемых в работе концентратов. Описаны методики экспериментов по спеканию концентрата с хлоридом натрия в муфельной и трубчатой печах, выщелачиванию спёков и определения никеля в растворе.

В работе использовали три концентрата: сульфидный никелевый селективной флотации Норильской обогатительной фабрики Заполярного филиала ОАО «ГМК «Норильский никель», флотационный сульфидный никелевый обогатительной фабрики ОАО «Кольская ГМК» (дочернее предприятие ОАО «ГМК «Норильский никель») и концентрат обогатительной фабрики «Black Swan» месторождения сульфидных никелевых руд в западной Австралии.

Для анализа элементного и фазового составов концентрата использовали волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL 9900 WS отдела аналитического контроля центра инжиниринга промышленных технологий «НИТУ «МИСиС». В таблице 1 приведён химический состав никелевых концентратов (расчёт проводился в виде элементов без нормализации до 100 %, т.к. присутствуют фазы оксидов и гидроксидов).

Таблица 1 – Химический состав никелевых концентратов

Элемент	Содержание, % по массе		
	Норильский концентрат	Кольский концентрат	Австралийский концентрат
Fe	42,49	35,42	30,13
S	23,19	15,10	13,91
Mg	1,18	9,93	18,47
Ni	6,88	9,49	10,11
Si	1,18	7,44	11,60
Cu	3,11	4,30	0,32
Al	0,83	0,72	0,26
Ca	0,60	0,37	0,25
Co	0,28	0,28	0,34
Ti	0,03	0,14	0,01
Zn	0,02	0,07	0,02
Cr	0,02	0,07	0,02
Mn	0,03	0,044	0,05
Массовое соотношение Cu : Ni	1 : 2,2	1 : 2,2	1 : 31,6

Принципиальное отличие норильского и кольского концентратов от австралийского заключается в содержании меди: австралийский концентрат является низкомедистым (соотношение меди к никелю составляет 1 : 32). Следует отметить высокое содержания магния в кольском и австралийском концентратах (9,93 и 18,47 % соответственно).

Качественный фазовый анализ выполняли, используя базу данных ICDD PDF-2 и программный пакет Crystallographica Search-Match. Во всех концентратах никель находится в составе пентландита, медь представлена халькопиритом, железо – преимущественно пирротинном.

Определение низких содержаний элементов проводили методом искровой масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы (ICP-MS) с помощью масс-спектрометра с двойной фокусировкой JMS-BM-2 (Япония) в лаборатории ядерно-физических и масс-спектральных методов анализа ИПТМ РАН (для норильского концентрата). В концентрате отмечено значительное содержание благородных металлов, г/т: палладия – 21,85; платины – 1,85; золота – 0,4 и серебра – 14,82.

Исследования фракционного состава проводили с использованием метода лазерной гранулометрии на приборе MicroSizer 201, которые показали, что содержание класса –80 мкм (по массе) во всех концентратах составляет более 90 %.

Для проведения спекания навеску концентрата в заданном соотношении смешивали с предварительно измельчённым хлоридом натрия. Полученную смесь загружали равномерным слоем (толщина 4-5 мм) в фарфоровую испарительную чашу и помещали в муфельную печь Nabertherm LT 9/12/B170, нагретую до заданной температуры. Спекание также проводили в трубчатой поворотной печи Nabertherm RT 50-250/11. В этом случае смесь концентрата с NaCl засыпали в алундовую лодочку и помещали в кварцевый реактор печи. Спекание проводили при расходе воздуха 2 л/мин. Спёк выщелачивали в реакторе, погружённом в ультратермостат UTU2/82, при непрерывном перемешивании. Фильтрат, объединённый с промывной водой, и кек анализировали на никель, медь, кобальт и железо. Никель в растворе определяли фотоколориметрическим методом. Остальные элементы анализировали методом ICP спектрометрии на приборе ИСП-АЭС ОПТИМА 7000PV фирмы Perkin Elmer при использовании стандартных растворов, полученных из ГСО «ЭкоАналитика».

В третьей главе приведены результаты термодинамического анализа взаимодействия сульфидов никеля и других компонентов концентрата с хлоридом натрия в присутствии кислорода. Показаны закономерности влияния параметров спекания на степень выщелачивания основных компонентов из спёка. Определён состав твёрдых и газообразных продуктов спекания. Предложен механизм процесса образования водорастворимых соединений никеля в процессе спекания. Установлена особенность спекания низкомедистого сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия.

Для определения никелевых соединений в процессе взаимодействия сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия в присутствии кислорода выполнен термодинамический анализ в системах $\text{NiS} - \text{O}_2$ и $\text{NiS} - \text{NaCl} - \text{O}_2$ с помощью программы FactSage. Проведенные исследования показали, что при взаимодействии сульфида никеля с хлоридом натрия при нагреве в присутствии кислорода никель может переходить в сульфаты, хлориды и оксиды. При этом образование сульфата никеля при температуре 400 °С наиболее термодинамически вероятно. Дополнительно проведены расчеты энергии Гиббса возможных реакций с основными компонентами концентрата при низкотемпературном спекании с хлоридом натрия в интервале температур 350-450 °С (таблица 2). Из приведённых данных видно, что железо окисляется до гематита, а хлорид натрия может переходить в сульфат при взаимодействии с сернистым газом, а также сульфидами меди и никеля.

Таблица 2 – Термодинамические характеристики возможных реакций в процессе спекания

№ п/п	Реакция	Энергия Гиббса ΔG_T , кДж/моль		
		350 °С	400 °С	450 °С
1	$2\text{FeS (тв)} + 7/2\text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{тв}) + 2\text{SO}_2 (\text{г})$	-1059	-1047	-1034
2	$\text{NiS (тв)} + 3/2\text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{NiO (тв)} + \text{SO}_2 (\text{г})$	-409	-405	-402
3	$2\text{NaCl (тв)} + \text{SO}_2 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{тв}) + \text{Cl}_2 (\text{г})$	-134	-123	-112
4	$\text{NiS (тв)} + 2\text{NaCl (тв)} + \text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{NiCl}_2 (\text{тв}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{тв})$	-691	-684	-676
5	$\text{NiO (тв)} + \text{SO}_2 (\text{г}) + 1/2\text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{NiSO}_4 (\text{тв})$	-150	-135	-121
6	$\text{NiS (тв)} + 2\text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{NiSO}_4 (\text{тв})$	-560	-541	-522
7	$\text{CuS (тв)} + 3/2\text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{CuO (тв)} + \text{SO}_2 (\text{г})$	-349	-345	-341
8	$\text{CuO (тв)} + \text{SO}_2 (\text{г}) + 1/2\text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{CuSO}_4 (\text{тв})$	-231	-216	-201
9	$\text{CuS (тв)} + 2\text{NaCl (тв)} + 2\text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{CuCl}_2 (\text{тв}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{тв})$	-505	-487	-469

Для исследования влияния параметров спекания на степень водного выщелачивания основных компонентов из спёка провели эксперименты с норильским и кольским концентратами.

Извлечение никеля и меди в воду из спёка норильского концентрата (рисунок 1) возрастает до 84 и 95 %, соответственно, при увеличении расхода хлорида натрия до 50 % от массы концентрата. Дальнейшее повышение расхода соли неэффективно с целью повышения степени выщелачивания никеля. Извлечение железа в воду находится на уровне 2-10 % вне зависимости от расхода хлорида натрия.

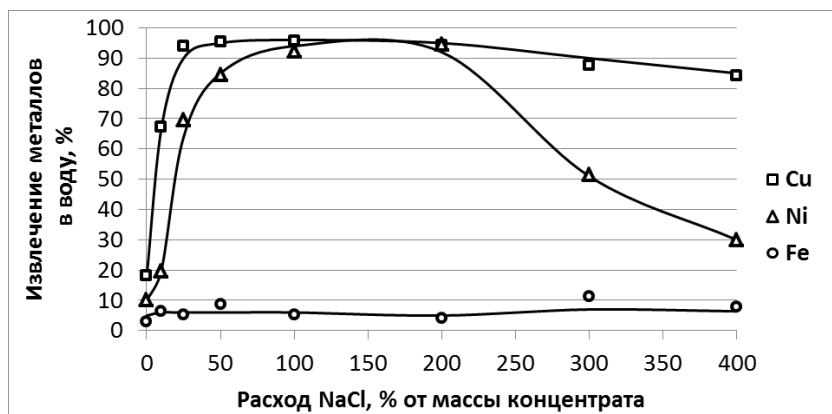


Рисунок 1 – Зависимость извлечения Ni, Cu и Fe в воду при выщелачивании спёка норильского концентрата (температура 90 °С, продолжительность 1,5 ч, Т:Ж = 1:7) от расхода хлорида натрия при спекании (продолжительность 1,5 ч, температура 400 °С)

Характер кривой на графике по извлечению металлов в воду при выщелачивании спёка кольского концентрата аналогичен норильскому, за исключением того, что извлечение железа в раствор при выщелачивании значительно выше и составляет 20-30 %.

Отдельный интерес представляет зависимость извлечения ценных компонентов спёка в раствор от температуры спекания. Максимальное извлечение никеля и меди в водный раствор из спёка норильского концентрата достигается при температуре 400 °С (рисунок 2). Снижение степени выщелачивания при повышении температуры спекания связано с образованием нерастворимых в воде оксидов.

При температуре больше 400 °С происходит разложение сульфатов, потому что чем выше температура, тем больше равновесное давление SO_2 для сульфат-оксидной системы.

При спекании кольского концентрата максимальное извлечение никеля и меди (96 % и 92 % соответственно) в раствор также достигается при температуре 400 °С.

Максимальная степень выщелачивания меди и никеля из спёка норильского концентрата достигается при продолжительности спекания 1-1,5 часа (рисунок 3). Следует отметить, что, начиная с продолжительности спекания 30 мин, извлечение меди на 10-15 % выше чем никеля в каждый момент времени. Интенсивное образование водорастворимых соединений меди и никеля протекает в течение первых 30 минут, а при увеличении продолжительности процесса более 2-х часов наблюдается снижение извлечения этих металлов.

Для фазового анализа твёрдых продуктов спекания сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия первоначально выполнялась съемка дифракционных спектров на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 и ДРОН-4-07. Исследовали дифрактограммы спёков норильского концентрата, полученных при температуре спекания 400 и 450 °С, расходе хлорида натрия 40-150 % от массы концентрата.

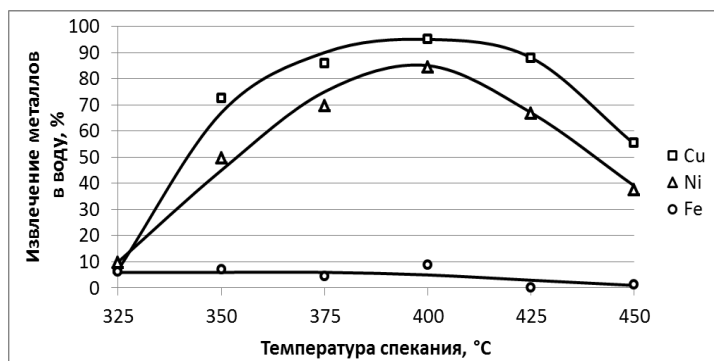


Рисунок 2 – Зависимость извлечения Ni, Cu и Fe в воду при выщелачивании спёка норильского концентрата (температура 90 °С, продолжительность 1,5 ч, Т:Ж = 1:7) от температуры спекания (продолжительность 1,5 ч, расход NaCl 50 % от массы концентрата)



Рисунок 3 – Зависимость извлечения Ni, Fe и Cu в воду при выщелачивании спёка норильского концентрата (температура 90 °С, продолжительность 1,5 ч, Т:Ж = 1:7) от продолжительности спекания (температура 400 °С, расход хлорида натрия 50 %)

Установлено, что железо во всех исследованных спёках присутствует преимущественно в составе оксида (Fe_2O_3), а сера связывается в сульфат натрия, что подтверждает результаты термодинамического анализа. При этом сульфидной серы в спёках не было обнаружено. Экспериментальное подтверждение образования сульфатных соединений натрия в процессе спекания сульфидных концентратов с хлоридом натрия имеет большое промышленное значение в связи с сокращением выбросов оксидов серы в атмосферу. Следует отметить, что водорастворимые соединения никеля методом РФА не были определены. Это возможно по причине того, что никель находится в спёке в составе рентгеноаморфных соединений, либо распределяется между непрореагировавшим сульфидом и возможными продуктами реакции таким образом, что каждая из фаз присутствует в количестве, меньшем чувствительности анализа. Установлено, что повышение температуры спекания до 450°C приводит к существенному увеличению содержания оксида никеля в спёке. Это согласуется с экспериментальными данными по исследованию зависимости степени выщелачивания никеля от температуры спекания (рисунок 2).

Поскольку идентифицировать водорастворимые никельсодержащие фазы методом РФА не удалось, исследование фазового состава спёков продолжили при помощи электронного сканирующего микроскопа SEM Quanta 650 с энерго-дисперсионными детекторами EDAX. Пробы готовили путём нанесения навески спёка на углеродный скотч, а исследования проводили в обратно-отраженных электронах.

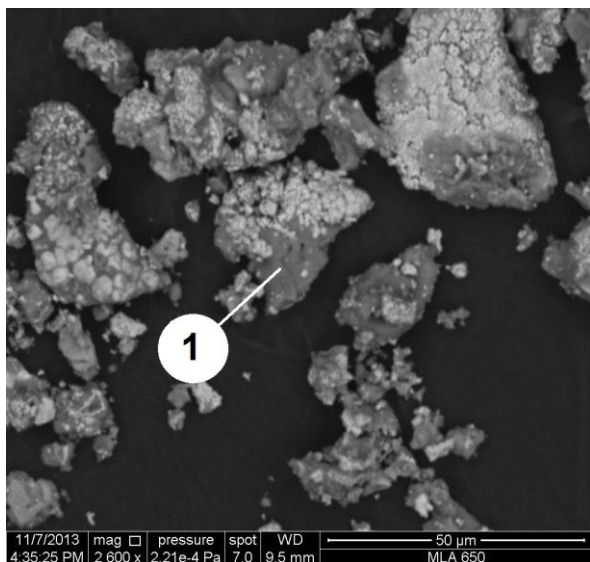


Рисунок 4 – Изображение фрагмента спёка (расход NaCl 50 % от массы концентрата, температура 400°C , продолжительность 1,5 ч) норильского концентрата в обратно-отраженных электронах: 1 – Na_2SO_4

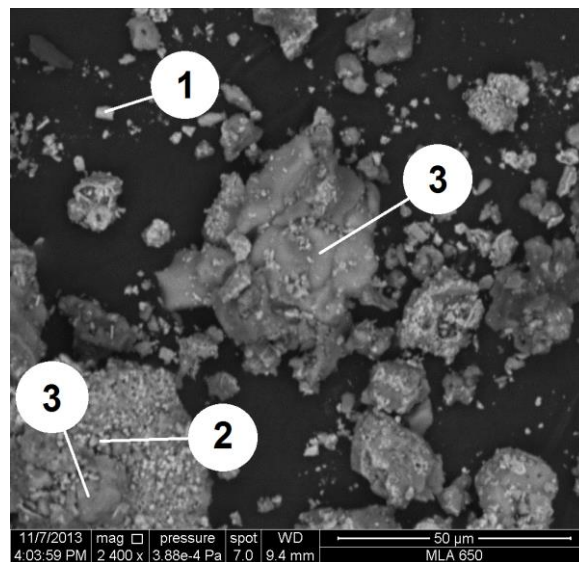


Рисунок 5 – Изображение фрагмента спёка (расход NaCl 50 % от массы концентрата, температура 400°C , продолжительность 1,5 ч) норильского концентрата в обратно-отраженных электронах: 1 – Fe_2O_3 ; 2 – NiSO_4 ; 3 – NaCl

На рисунках 4-5 представлены изображения фрагментов спёков норильского и кольского концентратов, полученных при оптимальных режимах спекания. Установлено, что никель в спёке присутствует преимущественно в составе сульфатов (рисунок 5, точка 2), а также хлоридов (рисунок 6, точка 2). Образование хлорида никеля может объясняться взаимодействием между оксидом никеля и хлором, выделяющимся по реакции 3 (таблица 2).

Качественное исследование газообразных продуктов взаимодействия норильского концентрата с хлоридом натрия проводили на установке термогравитометра, синхронизированного с квадрупольным масс-спектрометром, NETZSCH QMS 403 C Aeolos. Навеску смеси концентрата и хлорида натрия массой 80 мг нагревали в алундовом тигле до температуры 400 °С в токе гелия, затем в систему подавали смесь азота и кислорода, аналогичную составу воздуха. По данным масс-спектрометра (рисунок 7) после подачи воздуха начинается выделение соединений диоксида серы и хлора. Образование хлора может быть связано с разложением хлорида натрия по реакции 3 (таблица 2), а диоксида серы – с окислением сульфидов.

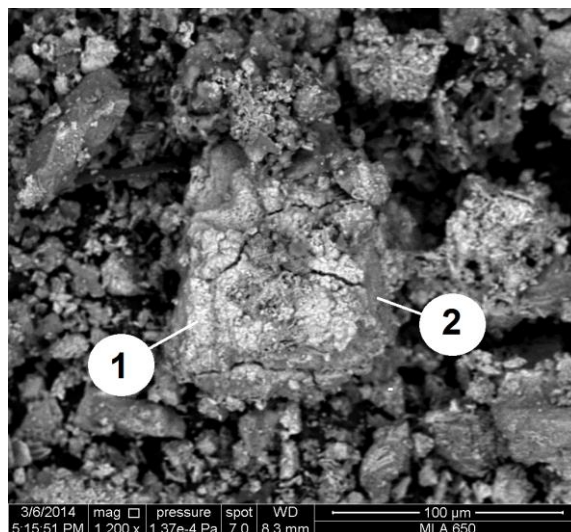


Рисунок 6 – Изображение фрагмента спёка кольского концентрата в обратно-отраженных электронах (условия спекания: расход NaCl 50 %, температура 400 °С, продолжительность 1,5 ч):
1 – NiO; 2 – NiCl₂

Проведено исследование влияния продолжительности спекания на степень десульфуризации норильского концентрата при температуре 400 °С и расходе NaCl 50 % (рисунок 8). Установлено, что степень десульфуризации при спекании не превышает 25-26 % при продолжительности более 30 мин. Это коррелируется с данными по зависимости степени извлечения никеля и меди от продолжительности спекания, что подтверждает протекание реакций сульфатизации 5, 8 (таблица 2).

Поскольку по данным масс-спектрометрии установлено выделение газообразного хлора при спекании сульфидных концентратов с хлоридом натрия, проведены эксперименты по определению его количества, для чего использовали установку на базе трубчатой печи. Газопромывную колбу наполняли раствором натриевой щёлочи для улавливания хлора.

По анализу аликвот, отобранных из газопромывной колбы, определяли количество выделившегося хлора. Зависимость количества выделившегося хлора от продолжительности спекания норильского концентрата с хлоридом натрия представлена на рисунке 9.

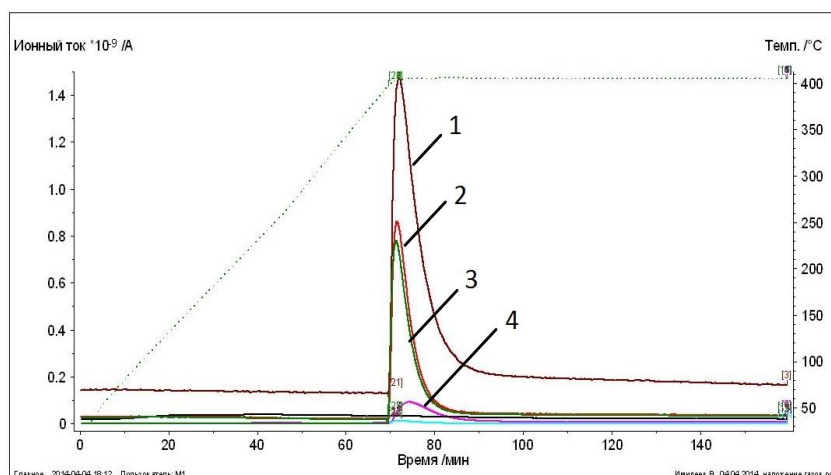


Рисунок 7 – Данные масс-спектрометрии процесса взаимодействия норильского концентрата с хлоридом натрия в токе воздуха при температуре 400 °C (1 – N₂; 2 – O₂; 3 – SO₂; 4 – Cl₂)

Замедление скорости выделения хлора коррелируется с прекращением выделения диоксида серы (рисунок 8) и свидетельствует о том, что разложение хлорида натрия в присутствии оксидов серы по реакции 3 (таблица 2) – основная причина образования хлора.

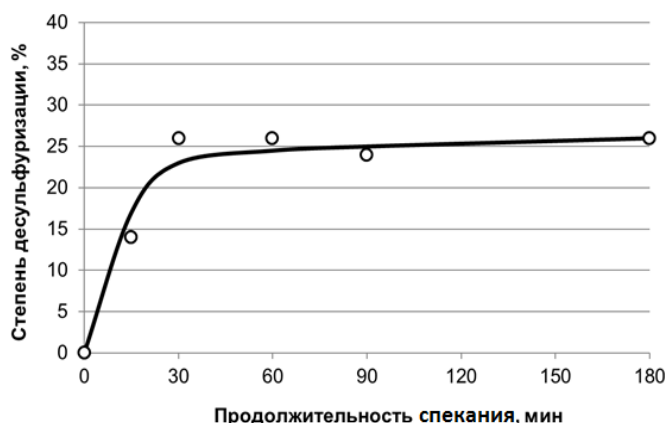


Рисунок 8 – Зависимость степени десульфуризации спёка от продолжительности спекания норильского концентрата с хлоридом натрия (температура 400 °C, расход NaCl – 50 % от массы концентрата)

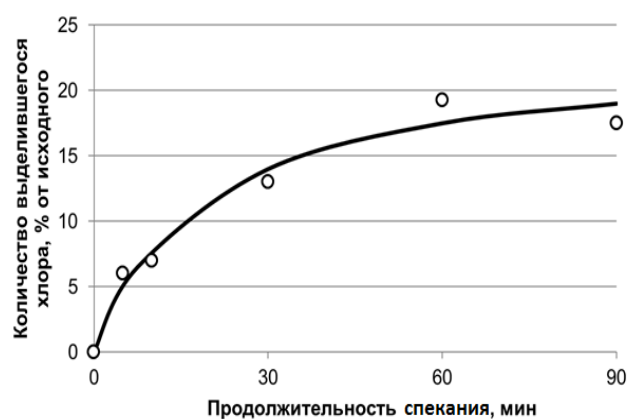


Рисунок 9 – Зависимость количества выделившегося хлора от продолжительности спекания норильского концентрата с хлоридом натрия (температура 400 °C, расход NaCl – 50 % от массы концентрата)

На основании физико-химических исследований процесса спекания сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия предложен следующий механизм протекания процесса образования водорастворимых соединений никеля. При нагреве шихты начинается окисление сульфидов железа, никеля и меди с выделением сернистого газа по реакциям 1, 2 и 7 (таблица 2). Без добавления хлорида натрия эти реакции протекают с заметной скоростью при температуре более 600 °C. Однако выделяющийся диоксид серы взаимодействует с хлоридом натрия в спекаемой смеси в присутствии кислорода с образованием хлора и сульфата натрия по реакции 3

(таблица 2). Выделяющийся активный хлор способствует разрушению прочных сульфат-оксидных плёнок, лимитирующих скорость окисления сульфидов с выделением диоксида серы, а связывание сернистого газа в сульфат по принципу Ле-Шателье смещает в сторону продуктов равновесие реакций окисления, что в совокупности делает возможным их осуществление при температуре 400 °С. В работе Бабенко А.Р. по изучению кинетики разложения хлорида натрия сернистыми газами показано, что степень разложения хлорида натрия по реакции существенно возрастает при температуре выше 500 °С. Поэтому в реакции 3 (таблица 2) при температуре 400 °С участвует только часть выделяющегося сернистого газа, и в системе создаётся определённое парциальное давление SO_2 . За счёт этого происходит сульфатизация оксида никеля диоксидом серы в присутствии кислорода, а железо остаётся в составе оксидов. Селективность объясняется тем, что сульфатизация оксидов железа согласно диаграммам равновесного давления сернистого газа для сульфат-оксидных систем протекает при большем парциальном давлении SO_2 . По данным исследований фазового состава спёков установлено, что при спекании сульфидного никелевого концентрата с инертной добавкой без добавления хлорида натрия, когда выделяющийся SO_2 не вступает в реакцию с последним, значительное количество железа представлено сульфатами.

В отличие от норильского и кольского концентратов, при спекании и последующем водном выщелачивании которых удастся достичь извлечения никеля в воду более 80 %, применение предлагаемого способа для австралийского концентрата не привело к подобным результатам. Водное выщелачивание спёка австралийского концентрата, позволяет извлечь не более 20 % никеля (рисунок 10). Поскольку условия спекания всех концентратов были одинаковыми, причина существенного различия в степени выщелачивания никеля может быть связана с вещественным составом концентратов.

В связи с тем, что австралийский концентрат в отличие от норильского и кольского является низкомедистым (таблица 1), высказано предположение о том, что образование водорастворимых соединений никеля при спекании сульфидных концентратов с хлоридом натрия протекает при участии меди.

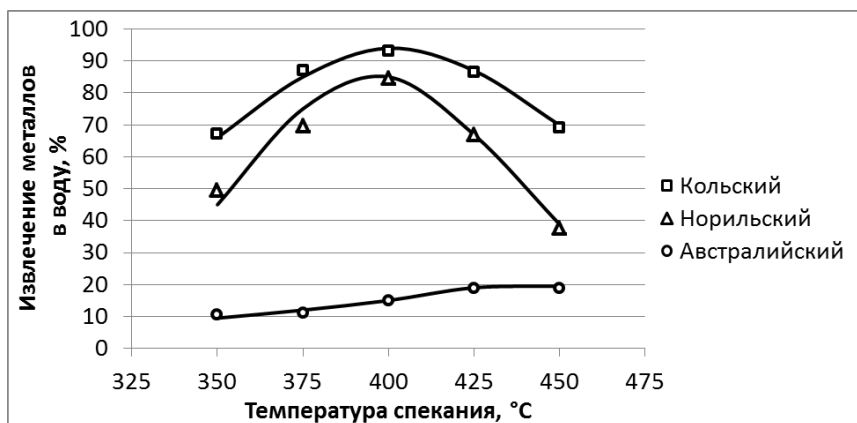


Рисунок 10 – Зависимость извлечения никеля в воду при выщелачивании спёка различных концентратов (температура выщелачивания 90 °С, продолжительность 1,5 ч, Т:Ж = 1:7) от температуры спекания (продолжительность 1,5 ч, расход NaCl 50 % от массы концентрата)

Для подтверждения этого предположения провели опыты по спеканию австралийского концентрата с добавлением медного сульфидного концентрата (рисунок 11).

Установлено, что добавление сульфидного медного концентрата при спекании низкомедистого концентрата с хлоридом натрия приводит к увеличению извлечения никеля в воду до 85 %. Таким образом, экспериментально установлено влияние присутствия меди в спекаемой смеси на образование водорастворимых соединений никеля при спекании сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия.

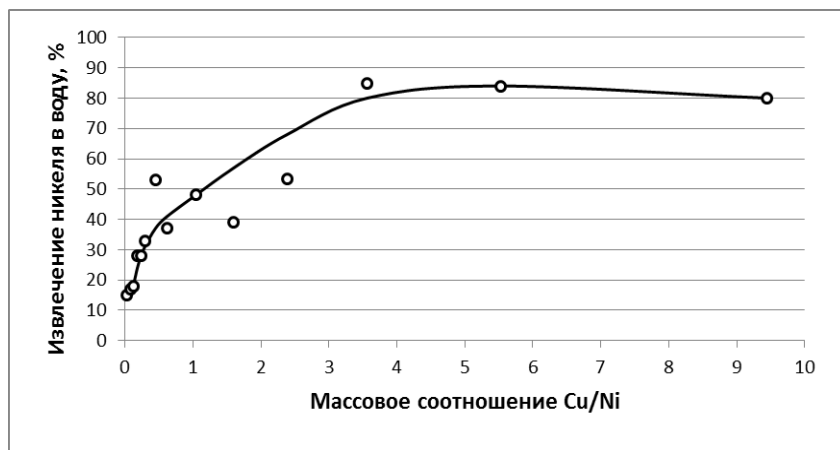


Рисунок 11 – Извлечение никеля в воду при выщелачивании спёков (температура выщелачивания 90 °С, продолжительность выщелачивания 1,5 ч, Т:Ж = 1:7), полученных при спекании смеси низкомедистого концентрата с медным сульфидным концентратом продолжительность спекания 1,5 ч, температура спекания 400 °С, расход NaCl – 50 % от массы смеси концентратов)

Как отмечено выше, при водном выщелачивании спёков норильского концентрата степень извлечения никеля составляет 84 %. Сернокислотное выщелачивание кека водного выщелачивания позволяет повысить суммарное извлечение никеля из концентрата в раствор до 95 % (таблица 3). Следует отметить высокое извлечение кобальта в раствор водного выщелачивания – 95,7 %.

Таблица 3 – Результаты анализа растворов выщелачивания и кека

Элемент	Исходный концентрат	Раствор водного выщелачивания		Раствор сернокислотного выщелачивания		Кек сернокислотного выщелачивания	
	%	г/л	Извлечение, %	г/л	Извлечение, %	%	Извлечение, %
Ni	6,88	6,25	84,3	0,56	10,4	0,61	5,3
Cu	3,11	3,19	95,3	0,07	3,0	0,09	1,7
Co	0,28	0,29	95,7	0,01	2,9	0,01	1,4
Fe	42,49	0,60	1,3	2,90	8,7	63,69	89,9

Необходимо отметить, что драгоценные металлы остаются в кек сернокислотного выщелачивания спёка, выход которого составляет 55-65 % от массы исходного концентрата.

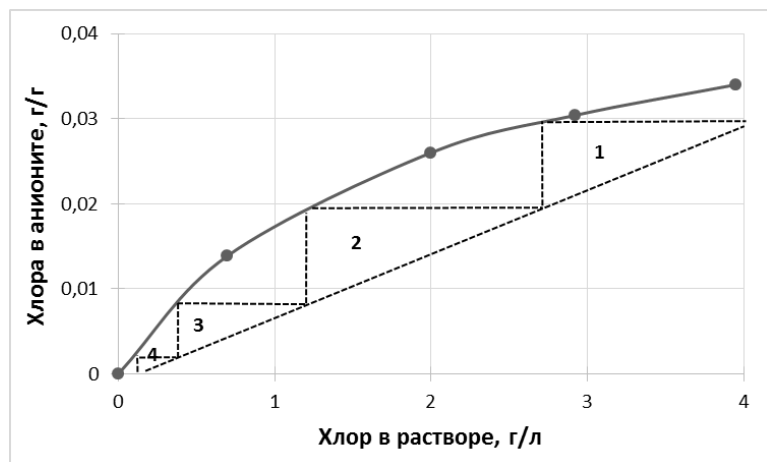
Дальнейшую переработку растворов проводят известным способом: последовательным осаждением щёлочью гидроксидов металлов при контролируемом pH. На первом этапе осаждают гидроксиды железа и меди при pH 5-6, на втором – никеля и кобальта при pH 9-10. Получаемый гидроксид никеля отделять от кобальта не требуется, поскольку известно, что добавка гидроксида кобальта существенно улучшает электрохимические характеристики оксидно-никелевого электрода щелочных аккумуляторов. После осаждения щёлочью гидроксид никеля загрязнён

примесями, что требует дополнительной операции очистки, чему в настоящей работе посвящена отдельная глава.

В четвёртой главе приведен обзор способов получения и очистки гидроксида никеля для производства электродной массы химических источников тока. Исследованы варианты декантационной и сорбционной очистки гидроксида никеля, полученного осаждением натриевой щелочью, из модельных растворов. Описана предложенная схема очистки гидроксида никеля.

Минералы состава $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в природе не встречаются. Гидроксид никеля (II) для производства активной массы химических источников тока в основном получают осаждением из растворов различных солей. Широко известен способ получения гидроксида никеля (II) путем добавления раствора сульфата никеля (II) в раствор натриевой щёлочи с последующей фильтрацией и декантационной отмывкой от примесей. Применение данного способа очистки приводит к повышенным потерям дорогостоящего гидроксида никеля с промывками.

В результате изучения различных вариантов очистки предложено на первом этапе проводить предварительную декантационную отмывку гидроксида никеля с использованием подщелоченной воды ($\text{pH}=12$) для исключения потерь никеля с промывками. На втором этапе с целью сокращения расхода промывочной воды и достижения требуемой чистоты гидроксида никеля проводится очистка с применением ионообменных смол.



Для ионообменной очистки от хлора использовали высокоосновный анионит АВ-17. По данным изотермы сорбции (рисунок 12) из модельного раствора для достижения остаточной концентрации хлора на уровне 0,1 г/л, обеспечивающей требуемую чистоту осадка, необходимо 4 ступени сорбции.

Рисунок 12 – Изотерма сорбции хлора анионитом АВ-17 (температура 25 °С, масса сухого анионита 75 г на 1 л раствора)

В результате проведения опытов по сорбции натрия (таблица 4) из модельного раствора с исходной концентрацией натрия 2,27 г/л с помощью универсального сульфокатионита КУ-2х8 установлено, что однократного контакта катионита при соотношении набухшая смола : пульпа, равном 100 кг : 1 м³, достаточно для достижения требуемой чистоты по натрию.

Предложена принципиальная технологическая схема (рисунок 13) очистки от примесей пульпы гидроксида никеля, полученного осаждением натриевой щёлочью из солянокислых растворов.

Таблица 4 – Кинетика сорбции натрия из 0,1 н раствора NaOH на катионите КУ-2х8

Время, мин.	Изменение концентрации Na^+ в р-ре (г/л) и в смоле (г/г) при контакте разных навесок набухшего КУ-2х8 в H^+ -форме с 50 мл 0,1 н NaOH					
	1 г смолы		2 г смолы		5 г смолы	
	г/л	г/г	г/л	г/г	г/л	г/г
0	2,270	0,000	2,270	0,000	2,270	0,000
5	1,400	0,044	0,967	0,033	0,190	0,021
10	-	0,045	0,465	0,045	0,005	0,023
15	-	-	0,287	0,050	-	0,023
20	-	-	0,110	0,054	-	-
25	-	-	0,072	0,055	-	-
30	-	-	0,046	0,056	-	-
35	-	-	0,036	0,057	-	-
40	-	-	-	0,059	-	-

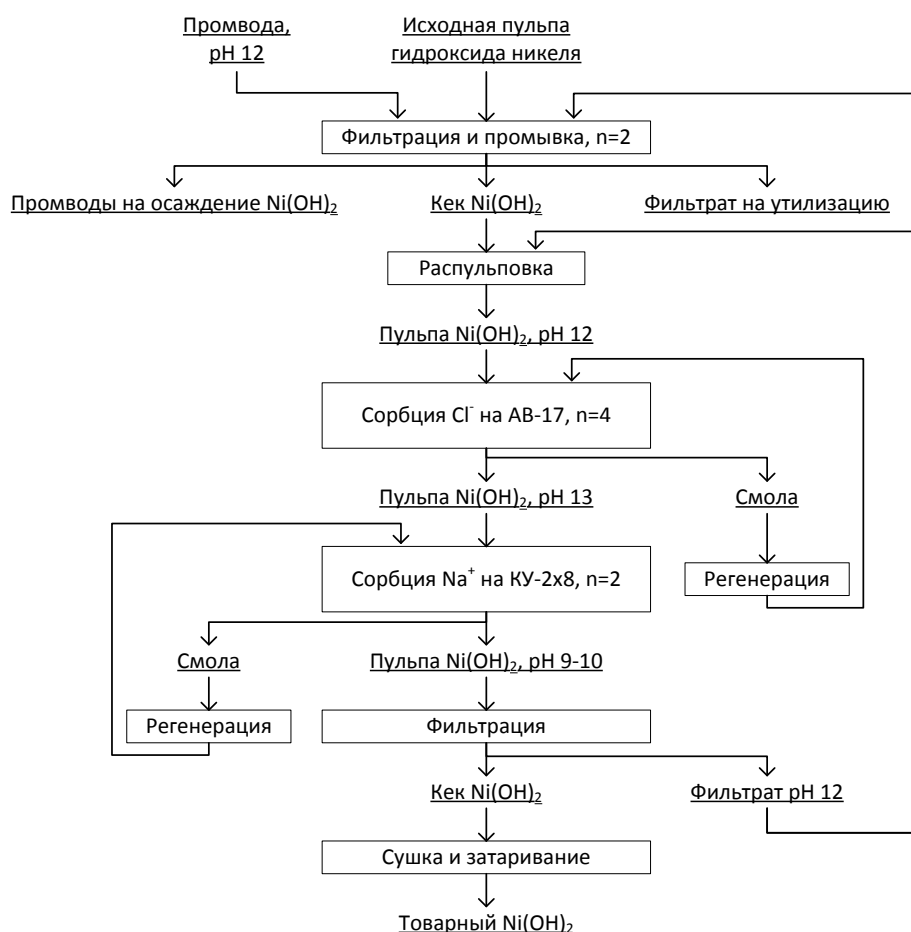


Рисунок 13 – Принципиальная технологическая схема очистки гидроксида никеля
(n – число стадий)

Загрязнённая пульпа гидроксида никеля подвергается двукратной декантационной промывке подщелоченной водой. Маточный раствор (фильтрат исходной пульпы) – единственный

продукт схемы, который требует утилизации (выпарки) или подлежит сбросу после разбавления водой до ПДК по ионам хлора. Промводы укрепляют по содержанию натриевой щёлочи и направляют на осаждение гидроксида никеля. После декантационной отмывки пульпу подвергают последовательной сорбционной очистке от ионов хлора и натрия при соотношении набухшая смола:пульпа 100 кг : 1 м³. Кек фильтрации конечной пульпы промывают дистиллированной водой для обеспечения дополнительной чистоты продукта, а промывную воду направляют на укрепление до pH 12 и распульповки исходной пульпы. Преимуществами предлагаемой схемы очистки являются малый расход промывочной воды (~ 2 м³ на 100 кг гидроксида) и полное исключение потерь гидроксида никеля с промводами.

Приложенная схема опробована в лабораторных условиях для очистки гидроксида никеля, полученного из растворов водного выщелачивания норильского концентрата. В результате проведения анализов в аналитической лаборатории ФГУП «ВИМС» установлено, что полученный продукт полностью соответствует ТУ 48-3-63-90 «Никеля гидрат закиси» (таблица 5) и может использоваться для производства электродной массы щелочных аккумуляторов с улучшенными характеристиками.

Таблица 5 – Показатели качества очищенного гидроксида никеля

Элемент	Содержание, % по массе	
	Результаты анализа	Требования по ТУ 48-3-63-90
Сумма Ni+Co	60,46	≥57,0
Co	2,41	н/д
Массовая доля примесей, отнесенных к сумме никеля и кобальта:		
Fe	0,014	≤0,2
Ca	0,006	≤0,4
Cu	0,008	≤0,2
Mg	0,012	≤0,1
Na	0,003	н/д
Хлорид-ион	0,005	≤0,2

Полученный по предложенному способу гидроксид никеля опробован в качестве активной массы электродов аккумуляторов никель-кадмиевой электрохимической системы на предприятии ПАО «Завод автономных источников тока» (г. Саратов). На основании сравнительных испытаний щелочных никель-кадмиевых аккумуляторов типа KL250P подтверждено соответствие полученного по предлагаемому способу гидроксида никеля применяемому в серийном производстве. При этом опытный вариант показал на всех испытаниях согласно ТУ 3482-006-05758523-97 «Батарея аккумуляторная 90KL250P, 40KL250P» более высокие характеристики по сравнению с контрольным.

В пятой главе описана предложенная технологическая схема переработки сульфидных никелевых концентратов комбинированным способом (рисунок 14).

Рекомендованы следующие технологические параметры спекания и выщелачивания:

Спекание сульфидного никелевого концентрата: температура 400 °С; продолжительность 1,5 часа; расход хлорида натрия 50 % от массы концентрата.

Выщелачивание спека водой: температура 90 °С; продолжительность 30 мин; соотношение Т:Ж = 1:7.

Сернокислотное выщелачивание кека водного выщелачивания: температура 20-25 °С; продолжительность 1-1,5 часа; соотношение Т:Ж = 1:4; концентрация серной кислоты 10-20 г/л.

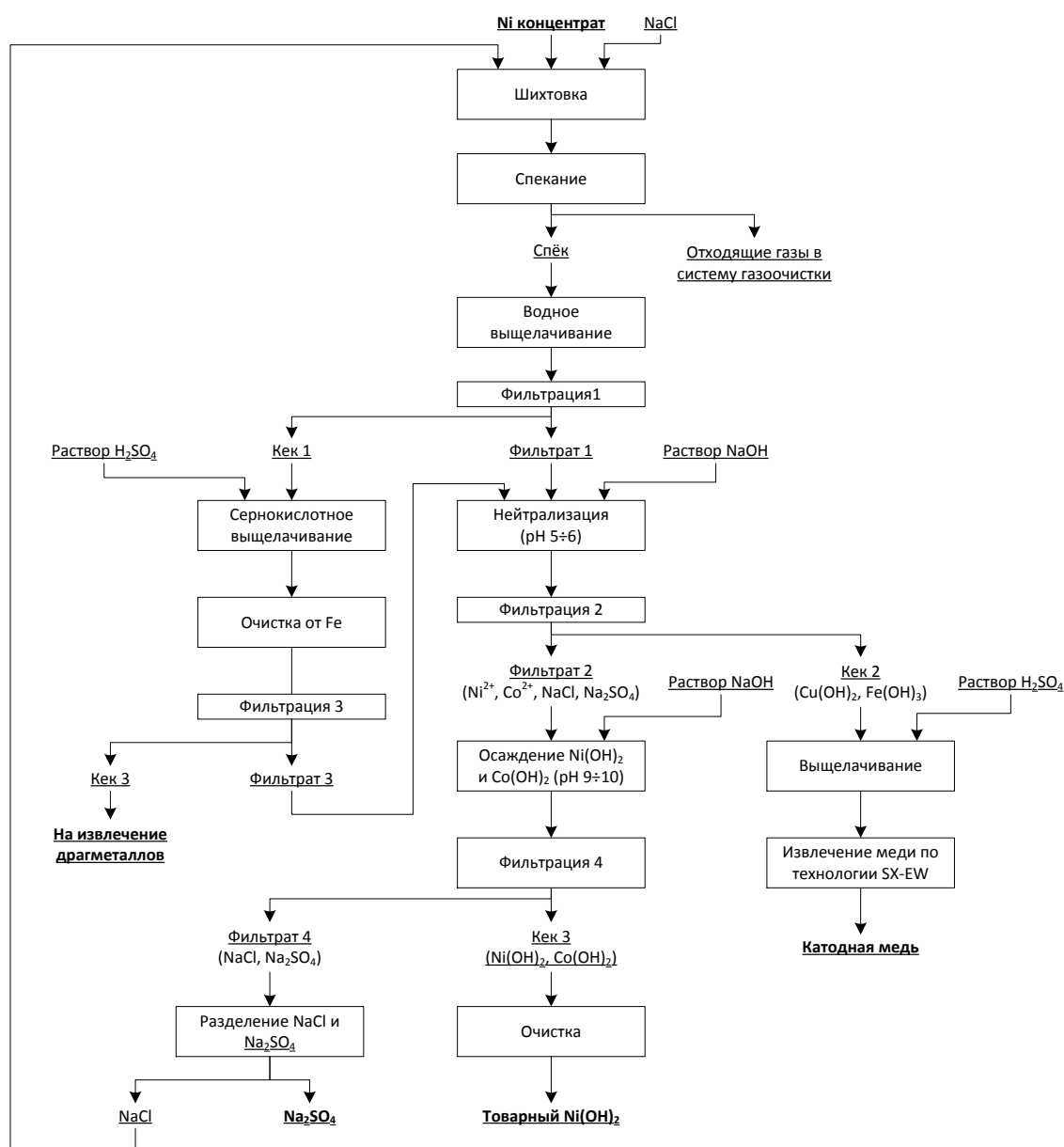


Рисунок 14 – Предлагаемая технологическая схема переработки сульфидных никелевых концентратов

Предложенная схема не претендует на замену действующей технологии переработки никелевых концентратов ГМК «Норильский никель». Она предназначена для расширения номенклатуры выпускаемой компанией продукции. В связи с этим кек 3, содержащий благородные металлы, можно направлять либо в основную технологию, подшихтовывая к никелевому концентрату, либо на плавку на медный коллектор. Гидратный медьсодержащий кек 2 после серноокислотного выщелачивания можно перерабатывать по известной технологии SX-EW, при этом насыщенный медный раствор направлять в цех электролиза меди. Сульфат натрия может использоваться в качестве сырья в стекольной промышленности.

Сравнение технико-экономических показателей традиционной технологии переработки сульфидных никелевых концентратов с получением металлических никеля и кобальта и предлагаемой позволяет сделать вывод о том, что последняя экономически выгоднее за счёт получения товарного продукта с более высокой добавленной стоимостью. Ориентировочные экономические расчёты показали, что предлагаемый способ переработки может дать дополнительную выручку в размере ~22 млн рублей при переработке концентрата, содержащего 150 т никеля (без учёта выручки от продажи катодной меди и драгоценных металлов).

Выводы

1. Анализ научной литературы выявил, что в последнее время одним из перспективных направлений для переработки сульфидных концентратов цветных металлов является применение комбинированных способов, включающих на первой стадии подготовительную операцию – обжиг (хлорирующий, окислительный или сульфатизирующий), а на второй стадии – гидрометаллургическую переработку огарка.

2. В результате исследования продуктов спекания норильского и кольского концентратов с хлоридом натрия в интервале температур 400-450 °С установлено, что основным никельсодержащим продуктом взаимодействия является сульфат никеля, в меньшей степени в спёке присутствуют оксид и хлорид никеля; основными прочими твёрдыми продуктами являются оксид железа (III) и сульфат натрия.

3. На основании термодинамического анализа взаимодействия компонентов при окислении сульфидных никелевых концентратов в присутствии хлорида натрия и экспериментальных данных предложен механизм формирования водорастворимых соединений никеля заключающийся в том, что в интервале температур 375-425 °С происходит окисление сульфидов до оксидов с образованием сернистого газа, взаимодействующего с хлоридом натрия, вследствие чего давление диоксида серы снижается в область значений, благоприятных для существования сульфатов никеля (кобальта), меди и оксидов железа.

4. Выявлен эффект интенсификации процесса окисления сульфидов активным хлором, образующимся при взаимодействии сернистого газа с хлоридом натрия, проявляющийся в

разрушении прочных плёнок продуктов реакции сложного состава типа $\text{Me}_x(\text{SO}_4)_y \cdot \text{Me}_x\text{O}_y$, образующихся на поверхности минералов.

5. Установлена особенность спекания низкомедистых сульфидных никелевых концентратов с хлоридом натрия, заключающаяся в том, что степень водного выщелачивания никеля составляет не более 20 %.

6. Предложена технологическая схема переработки сульфидных никелевых концентратов, включающая:

- спекание при температуре 400 °С в течение 1,5 часов при расходе NaCl 50 % от массы концентрата;
- выщелачивание спёка водой при температуре 90 °С в течение 30 мин и Т:Ж = 1:7.

Предлагаемая технология позволяет перевести из концентрата в сульфатно-хлоридный раствор никель, медь и кобальт на уровне 95 %.

7. Предложена технологическая схема очистки пульпы гидроксидов никеля и кобальта, полученных осаждением натриевой щёлочью из хлоридно-сульфатных растворов, от примесей, включающая:

- двукратную декантационную отмывку подщелочённой водой (рН=12);
- последовательную очистку от примесей с использованием ионообменных смол: АВ-17 (4 ступени) и КУ-2х8 (2 ступени), при соотношении набухшая смола:пульпа 100 кг : 1 м³. Получаемый гидроксид никеля соответствует ТУ 48-3-63-90 «Никеля гидрат закиси» и может использоваться для производства щелочных аккумуляторов на основе оксидно-никелевого электрода.

8. Сравнение технико-экономических показателей позволяет сделать вывод о том, что внедрение предлагаемой технологии является экономически выгодным и перспективным за счёт получения товарного продукта с высокой добавленной стоимостью.

Основное содержание работы отражено в публикациях:

1. Медведев, А.С. Взаимодействие сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия при температурах до 600 °С / А.С. Медведев, П.В. Александров, В.А. Имидеев // Цветные металлы. – 2014. – №1. – С. 30-34.
2. Переработка сульфидных никелевых концентратов с использованием низкотемпературного обжига с хлоридом натрия / В.А. Имидеев, П.В. Александров, А.С. Медведев и др.// Metallurg. – 2014. – №5. – С. 30-34.
3. Медведев, А.С. Очистка от примесей осадков гидроксида никеля, полученных осаждением из солянокислых растворов щелочью / А.С. Медведев, М.Л. Медведева, В.А. Имидеев // Технология металлов. – 2014. – № 8. – С. 24-30.

4. Медведев, А.С. Низкотемпературный хлорирующий обжиг сульфидных никелевых концентратов / А.С. Медведев, П.В. Александров, В.А. Имидеев // Цветная металлургия. Материалы XI Международной научно-практической конференции «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов». – 2014. – №5. – С. 50-51.
5. Александров, П.В. Исследование возможности переработки сульфидного никелевого концентрата с использованием низкотемпературного обжига с хлоридом натрия / П.В. Александров, А.С. Медведев, В.А. Имидеев // V Международный Конгресс «Цветные металлы и минералы»: матер. конф. – Красноярск, 2013. – С. 361-364.
6. Имидеев, В.А. Переработка сульфидных никелевых концентратов с использованием низкотемпературного обжига с хлоридом натрия / В.А. Имидеев, П.В. Александров, А.С. Медведев // VI Международный Конгресс «Цветные металлы и минералы»: матер. конф. – Красноярск, 2014. – С. 586-594.
7. Переработка сульфидных никелевых концентратов с использованием низкотемпературного обжига с хлоридом натрия / В.А. Имидеев, А.С. Медведев, П.В. Александров, А.Р. Ханapieва // Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения): матер. конф. – Алматы, 2014. – С. 313-315.
8. Имидеев, В.А. Вариант переработки сульфидных никелевых концентратов комбинированным способом / В.А. Имидеев // XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: матер. конф. – М., 2014. – С. 462-463.
9. Влияние присутствия меди в сульфидных никелевых концентратах на возможность их переработки спеканием с хлоридом натрия / П.В. Александров, А.С. Медведев, В.А. Имидеев, А.Р. Ханapieва // X Конгресс обогатителей стран СНГ матер. конф. том II. – М., 2015. – С. 541-546.
10. Пат. 2533294 Российская Федерация, МПК C22B 23/00, C22B 15/00, C22B 1/02, C22B 3/04. Способ переработки сульфидного никелевого сырья / Медведев А.С., Александров П.В., Имидеев В.А., Тарасов В.П.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «НИТУ «МИСиС». – № 2013117282/02; заявл. 16.04.2013; опубл. 20.11.2014, Бюл. № 32. – 5 с.
11. Ноу-хау №5-341-2015 ОИС от 3 февраля 2011. Способ очистки гидроксида никеля от примесей / Медведев А.С., Имидеев В.А. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности НИТУ МИСиС.

ОТЗЫВ

научного руководителя аспиранта Имидеева Виталия Александровича о
работе над диссертацией

Имидеев В.А. зачислен в аспирантуру МИСиС после окончания учёбы в 2012 г. по рекомендации ГАКа (Государственной Аттестационной Комиссии). Тема его диссертации «Исследование и разработка комбинированного способа переработки сульфидных никелевых концентратов с получением гидроксида никеля» соответствует специальности 05.16.02 "металлургия чёрных, цветных и редких металлов".

В работе над диссертацией Имидеев В.А. проявил себя как способный, инициативный и думающий исполнитель. Он легко вошел в коллектив кафедры благодаря хорошему характеру, коммуникабельности и прекрасному воспитанию. За время работы им освоен ряд современных методов физико-химического исследования процесса спекания сульфидных никелевых концентратов с NaCl с последующим выщелачиванием спёка и выделением особо чистого гидроксида никеля из щёлока. Оптимизированы режимы всех переделов, произведены балансовые расчёты и оценена экономика разработанной технологии. Получены приемлемые показатели по извлечению никеля в товарный продукт из концентратов различных месторождений (на уровне 90-95%). Технология хлорирующего обжига запатентована, а результаты исследований опубликованы в пяти статьях, в журналах, рекомендованных ВАК, и доложены на международных и российских конференциях. Всего публикаций (включая патент и ноу-хау) 12. В качестве пожелания хочу порекомендовать Имидееву В.А. продолжать заниматься научными исследованиями в области цветной металлургии и передавать свой опыт молодым исследователям.

Задачи, поставленные перед Имидеевым В.А., выполнены полностью и в установленные программой обучения в аспирантуре сроки.

Считаю, что Имидеев В.А. заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук.

Д.т.н., проф. МИСиС, заслуженный работник высшей школы России

А.С. Медведев

07.04.2015 г.



Медведев А.С.
04 2015