МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»
(НИТУ МИСИС)

На правах рукописи

Выдыш Степан Олегович

ПОВЫШЕНИЕ КОМПЛЕКСНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ ВТОРИЧНОЙ МЕДИ

Специальность 2.6.2 – Металлургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор, доцент
Богатырева Елена Владимировна

Москва, 2024

Оглавление

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ 4
Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 9
1.1 Мировое производство рафинированной меди 9
1.2 Шламы электролитического рафинирования первичной и вторичной меди 12
1.3 Способы переработки медеэлектролитных шламов 15
1.4 Обзор способов выделения свинца из шламов медного электролиза 27
1.5 Цель и задачи работы 30
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ 32
2.1 Характеристики исходных материалов 32
2.2 Оборудование и методики исследований 36
2.3 Методы исследований 44
2.3.1 Химические методы анализа 44
2.3.2 Рентгенофазовый анализ 45
2.3.3 Гранулометрический анализ 45
2.3.4 Пикнометрический анализ 46
ГЛАВА 3. ОБЕЗМЕЖИВАНИЕ ШЛАМА ЭРВМ 47
3.1 Обезмеживание шлама ЭРВМ сернокислотным выщелачиванием 47
3.1.1 Термодинамический анализ процесса сернокислотного выщелачивания компонентов шлама ЭРВМ в системах шлам–H_2SO_4–H_2O и шлам–H_2SO_4–H_2O_2–H_2O 48
3.1.2 Обезмеживание шлама ЭРВМ водорода в системе шлам–H_2SO_4–H_2O_2–H_2O 54
3.1.3 Обезмеживание в системе шлам–H_2SO_4–H_2O_2–H_2O после предварительной термической обработки шлама 54
3.2 Обезмеживание в системе шлам–$NH_3{\cdot}H_2O$–NH_4^+–H_2O–O_2 68
3.2.1 Термодинамический анализ вероятности взаимодействия компонентов шлама ЭРВМ в системе шлам–$NH_3{\cdot}H_2O$–NH_4^+–H_2O–O_2 69
3.2.2 Исследования процесса выщелачивания анодного шлама ЭРВМ в системе шлам–$NH_3{\cdot}H_2O$–NH_4^+–NH_4HCO_3–H_2O–O_2 83
3.2.3 Комплексные исследования кинетики процесса аммиачно-аммонийного выщелачивания шлама ЭРВМ в системе шлам–$NH_3{\cdot}H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O–O_2 96
3.3 Извлечение свинца из осадка аммиачно-аммонийного выщелачивания шлама ЭРВМ 107
Выводы по главе 3 113
ГЛАВА 4. ПЕРЕРАБОТКА ОБЕЗМЕЖЕННЫХ ШЛАМОВ ЭРВМ ПОСЛЕ УДАЛЕНИЯ СВИНЦА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 116
4.1 Конверсия сульфата бария в карбонат 117
4.1.1 Термодинамический анализ вероятности конверсии сульфата бария в карбонат 118
4.1.2 Конверсия чистого сульфата бария 119
4.1.3 Конверсия $BaSO_4$ в $BaCO_3$ в шламе ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu,Pb) 122
4.2 Восстановление хлорида серебра при конверсии $BaSO_4$ в $BaCO_3$ в шламе ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu,Pb) 125
Выводы по главе 4 128
ГЛАВА 5. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ИЗ ШЛАМА ЭРВМ ПОСЛЕ УДАЛЕНИЯ МАКРОКОМПОНЕНТОВ 129
5.1 Извлечение благородных металлов из шлама ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu, Pb) 130
5.2 Извлечение благородных металлов из шлама ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu, Pb, Ba) 132
5.3 Кинетические исследования извлечения металлического серебра из шлама ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu,Pb, Ba) 134
Выводы по главе 5 145

ГЛАВА 6. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА КОМПЛЕКСНОЙ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМОВ ЭРВМ 147
Выводы по главе 6 150
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ 152
Список литературы 155
ПРИЛОЖЕНИЕ А 174
ПРИЛОЖЕНИЕ Б 183
ПРИЛОЖЕНИЕ В 191
ПРИЛОЖЕНИЕ Г 195
ПРИЛОЖЕНИЕ Д 197

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Выход мировых экономик в постковидный период способствовал резкому увеличению спроса на рафинированную медь в 2023 году, который был восполнен вовлечением в переработку вторичных медных ресурсов, в частности, цветного лома, что впервые способствовало увеличению доли вторичной меди выше 20 % в производстве рафинированной меди. В ближайшие 50-100 лет ожидается снижение производства меди из первичного сырья из-за истощения мировых запасов медных руд, но уже к 2030 году дефицит производства рафинированной меди может достичь более 8000 тыс. т. Кроме того, сокращение инвестиций в развитие минерально-сырьевой базы цветных металлов стимулирует рост производства их из вторичного сырья, в том числе и в России.

Завершающий этап технологической схемы современных производств меди из первичного и вторичного сырья – двухстадийное рафинирование (огневое и электролитическое). Побочным продуктом электролитического рафинирования анодной меди являются анодные шламы – концентраторы благородных металлов (БМ), содержание компонентов в которых во многом определяется составом анодной меди, а также параметрами и условиями проведения электролиза, поэтому меняется в широких пределах, в % масс.: 1,0 – 54,0 Cu; 0,1 – 62,0 Ag; 0,001 – 10,600 Au; 0,0005 – 0,0800 Pt; 0,002 – 0,350 Pd; 0,1 – 46,0 Se; 0,001 – 11,000 Te; 0,15 – 9,22 As; 0,01 – 6,00 Bi; 0,07 – 24,79 Sb; 0,15 – 8,00 Sn; 0,15 – 49,90 Pb; 0,03 – 0,40 Fe; 0,004 – 24,220 Ni и др. Особенностью шламов электролитического рафинирования вторичной меди (ЭРВМ) является повышенное содержание олова и никеля и низкое – селена и теллура.

Переработка шламов ЭРВМ на большинстве предприятий не уникальна, она аналогична извлечению ценных компонентов из шламов электрорафинирования первичной меди и состоит из обезмеживания, плавки при температуре 1150-1250 °С, последующего рафинирования с получением сплава Доре. Плавка сопряжена с потерями благородных металлов, а также реализуется в условиях повышенного испарения свинца. Свинец и олово, суммарное содержание которых может достигать в шламах более 40 %, не извлекаются и остаются в отходах пирометаллургического производства сплава Доре. В настоящее время гидрометаллургические технологии не нашли широкого применения для переработки шламов из-за малой эффективности разделения компонентов; низкой комплексности перерабатываемого сырья и др. С учетом современных требований к комплексности использования сырья, ресурсо- и энергосбережению, стимулированию разработки «зеленых» технологий в рамках реализации концепции устойчивого развития экономики повышение

эффективности извлечения меди и концентрирования БМ, с попутным извлечением свинца и олова из шламов ЭРВМ является актуальной задачей.

Цель работы: разработка энерго- и ресурсосберегающего гидрометаллургического способа переработки шлама ЭРВМ, обеспечивающего селективность извлечения макрокомпонентов и эффективное концентрирование благородных металлов.

Задачи работы:

– исследовать химический, фазовый и гранулометрический составы образцов шлама ЭРВМ;

– определить возможность селективного разделения макрокомпонентов шлама ЭРВМ (Cu, Ag, Pb, Sn, Ba) в системах шлам–H_2SO_4–H_2O, шлам–H_2SO_4–H_2O_2–H_2O и при последующей переработке продуктов выщелачивания;

– установить условия селективного извлечения макрокомпонента (Cu) на основании комплексных исследований особенностей поведения компонентов шламов ЭРВМ в системе шлам–$NH_3{\cdot}H_2O$–NH_4^+–H_2O–O_2;

– изучить возможность селективного извлечения Pb и Ba из обезмеженных шламов ЭРВМ для повышения эффективности концентрирования Ag и БМ;

– исследовать кинетику процесса азотнокислотного выщелачивания Ag в присутствии пероксида водорода из шлама ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu, Pb, Ba) для определения оптимальных технологических режимов, обеспечивающих подавление выделения нитрозных газов;

– предложить принципиальную схему гидрометаллургической комплексной переработки шламов ЭРВМ, обеспечивающую высокое селективное извлечение макрокомпонентов (Cu, Pb, Ba, Ag, Sn) в продукты, полупродукты и эффективное концентрирование БМ.

Научная новизна.

1. Обнаружено увеличение извлечения серебра в раствор при сернокислотном выщелачивании шлама ЭРВМ после окислительного обжига, что обусловлено наличием в шламе фаз – $CuPbSO_4(OH)_2$ и $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6{\cdot}4H_2O$, участвующих при окислительном обжиге в формировании серебросодержащего гидроксосульфата меди ($AgCu_2(SO_4)_2(OH){\cdot}H_2O$) и сульфата серебра, растворимых в серной кислоте.

2. На основании термодинамического анализа системы шлам–$NH_3{\cdot}H_2O$–NH_4^+–H_2O–O_2, обнаружены и математически описаны зависимости показателей процесса выщелачивания меди (равновесных концентраций ионов $[Cu(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, расхода реагентов, окислительно-восстановительного потенциала системы) от состава аммиачно-аммонийной смеси (буферной системы).

3. Предложен и обоснован в качестве критерия селективного извлечение меди при аммиачно-аммонийном выщелачивании шлама ЭРВМ – окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) системы (+245±10…+280±10 мВ), обеспечивающий подавление перехода серебра в раствор при максимальном извлечении меди.

4. На основании результатов исследований кинетики аммиачно-аммонийного выщелачивания шлама ЭРВМ установлена взаимосвязь между суммарной концентрацией $NH_3 \cdot H_2O$ и NH_4^+ буферной системы и скоростью образования комплексов меди $[Cu(NH_3)_n]^{z+}$, что проявляется в смене режима с кинетического с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц на диффузионный при снижении суммарной концентрации $NH_3 \cdot H_2O$ и NH_4^+с 1,5…3,5 до 0,5…1,5 моль/л при t=24±1 °С и позволяет осуществлять преимущественное извлечение меди в раствор.

5. На основании результатов кинетических исследований азотнокислотного выщелачивания серебра из шлама ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu, Pb, Ba) в присутствии пероксида водорода для подавления выделения нитрозных газов установлены зависимости влияния температуры и концентраций реагентов (HNO_3, H_2O_2) на скорость выщелачивания серебра, что проявляется в смене режима с кинетического на кинетический с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц при повышении температуры с 25…45 до 45…85 ºС. Определены уравнение формальной кинетики процесса и условия эффективного применения пероксида водорода.

Практическая значимость и реализация результатов работы.

1. Разработана методика «Расчет энтальпии образования сложных соединений с учетом долевого вклада энергий связей» (зарегистрированная в НИТУ МИСИС № 341.2024.ПМ от 03.06.2024) с применением концепции электроотрицательности, снижающая ошибку расчета для кристаллогидратов и двойных солей до 1-2 %, позволившая рассчитать энтальпии сложных соединений для термодинамического анализа взаимодействия в системах выщелачивания шлам–H_2SO_4–H_2O, шлам–H_2SO_4–H_2O_2–H_2O и шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4^+–H_2O–O_2 с учетом особенностей фазового состава шламов.

2. На основании комплексных исследований селективного извлечения макрокомпонетов (Cu, Pb, Ba, Ag, Sn) шлама ЭРВМ и концентрирования БМ определены оптимальные технологические режимы процессов: аммиачно-аммонийного и ацетатного выщелачивания; царсководочной и тиосульфатной обработки; карбонатно-ацетатного выщелачивания; кислотно-тиосульфатной обработки.

3. Предложена ресурсо- и энергосберегающая принципиальная технологическая схема, обеспечивающая сквозное селективное извлечение: не менее 99 % Cu в аммиачно-аммонийный раствор, пригодный для экстракционного извлечения меди и последующей ее

электроэкстракции; не менее 93 % Pb в раствор ацетатного выщелачивания с последующим его осаждением в составе чистого сульфата свинца, соответствующего ГОСТ 10539-74; около 95 % Ba с получением сульфата бария, пригодного для возврата в основное медное производство на разливку медных анодов; не менее 89 % Sn в оловянный концентрат марки КОЗ-2 по ГОСТ 59138-2020 или КО-1 по ГОСТ 59138-2020; не менее 95 % Ag в серебросодержащие продукты (сульфид серебра, черновое серебро); не менее 77 % БМ в концентраты, содержащих 0,17 до 50 % Au.

4. Вариант разработанного способа гидрометаллургической переработки шлама ЭРВМ, включающий ацетатное выщелачивание обезмеженного шлама с последующей его царсководочно-тиосульфатной обработкой прошел успешную апробацию на экспериментальном предприятии ООО «ЛИТ» ГК Скайград и обеспечил сквозное извлечение свинца; серебра; золота в готовую продукцию на 93-96; 95-96; 77-78 %, соответственно, что подтверждено актом укрупненных лабораторных испытаний.

Положения, выносимые на защиту:

– результаты исследований химического, фазового и гранулометрического составов образцов шлама ЭРВМ;

– предложенная методика расчета термодинамических параметров сложных соединений;

– особенности фазовых превращений, протекающих в условиях окислительного обжига шлама ЭВРМ, и их влияние на извлечение Cu и Ag при последующем сернокислотном выщелачивании в присутствии пероксида водорода;

– результаты комплексных исследований аммиачно-аммонийного выщелачивания шлама ЭРВМ и критерий селективности извлечения меди в раствор, определяемый ОВП системы;

– установленные зависимости влияния технологических параметров на селективность и эффективность гидрометаллургического извлечения Pb, Ba, Ag, Sn и БМ из обезмеженного шлама ЭРВМ;

– принципиальная схема гидрометаллургической комплексной переработки шламов ЭРВМ, обеспечивающую высокое селективное извлечение макрокомпонентов (Cu, Pb, Ba, Ag, Sn) в продукты, полупродукты и эффективное концентрирование БМ.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов подтверждается представленным в работе объемом экспериментальных данных и использованием статистических методов обработки результатов исследований, применением комплекса физико-химических методов исследований.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: XIX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», ИМЕТ РАН, Москва (2022 г.); 16 Международная научная школа молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке – глазами молодых», ИПКОН РАН, Москва (2023 г.), III Научно-практическая конференция «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий: освоение, воспроизводство, использование», ВИМС, Москва (2023 г.), XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Сириус (2024 г.).

Публикации: Основное содержание работы опубликовано в изданиях, рекомендованных ВАК – 3 (3 из которых в Scopus), в сборниках тезисов докладов научных конференций – 4, зарегистрировано 1 ноу-хау. Всего – 8 научных работ.

Структура работы и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 229 библиографических источников, и содержит 198 страниц машинописного текста, включая 87 рисунков, 32 таблицы, 5 приложений.

Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность компании ООО «ПромТех Рециклинг» за предоставление образцов шламов ЭРВМ для проведения исследований, генеральному директору ООО «ЛИТ» ГК Скайград Солодовникову А.В., заместителю генерального директора ООО «ЛИТ» ГК Скайград по науке к.т.н. Галиевой Ж.Н. и руководителю направления ООО «Скайград Инновации» к.т.н. Семенову А.А. за интерес, помощь в подготовке и проведении укрупненных лабораторных испытаний.

Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В главе проведен анализ рынка производства первичной и вторичной рафинированной меди, обобщены тенденции развития спроса и предложения на рафинированную медь как основного производства медеэлектролитных шламов. Выполнено сравнение составов шламов, полученных в процессе электролиза первичной и вторичной меди. Разобраны основные технологические приемы их переработки.

1.1 Мировое производство рафинированной меди

Получение меди высокой частоты согласно ГОСТ 859-2014 достигается в процессе рафинирования черновой меди, состоящего из двух стадий: огневой и электролитической [1,2]. Побочным продуктом электролитического рафинирования меди являются анодные шламы – концентраторы благородных и редких металлов, содержание компонентов которых во многом определяется составом анодной меди, а также параметрами и условиями проведения электролиза.

Увеличение добычи меди на 2024 и 2025 годы прогнозируется на уровне 0,5 и 3,9 % соответственно, а производства рафинированной меди – на 2,8 и 2,2 % (в среднем 3,3 % в год до 2027 г.), соответственно (рисунок 1), что связано с выходом всех мировых экономик в постковидный период и восстановлением спроса на металлы [3-5].

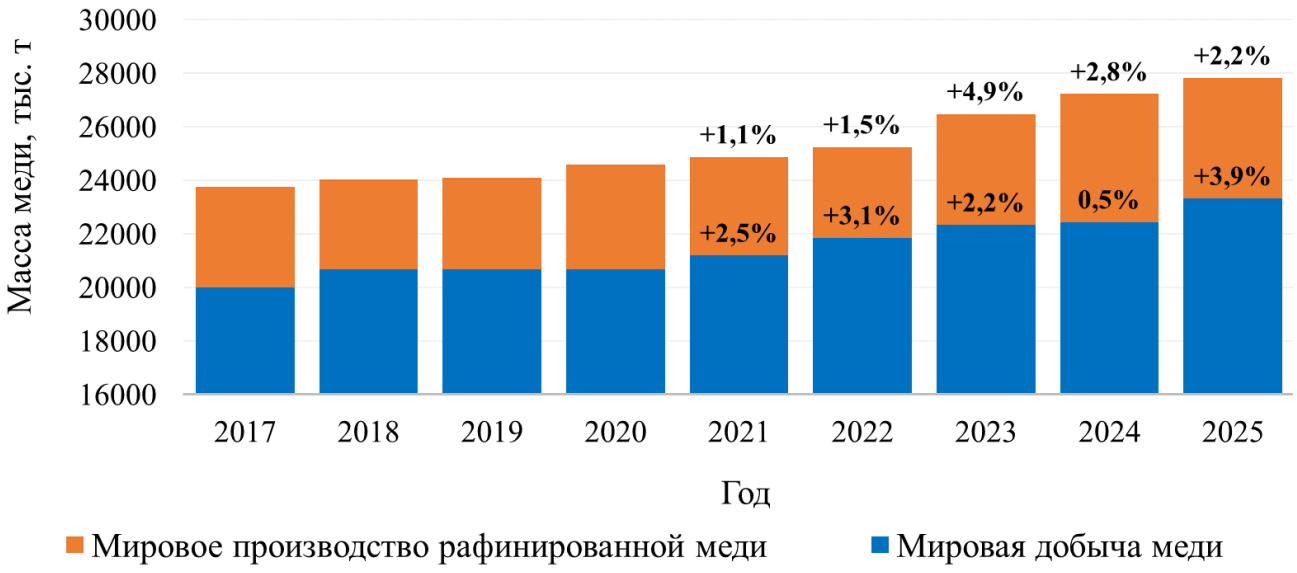


Рисунок 1 – Прогноз мировых добычи и производства рафинированной меди до 2024 года [4]

Медь необходима для экономической деятельности и технологического прогресса общества. В ее основе лежит глобальная концепция устойчивого развития, частью которой является снижение потребления первичных рудных материалов путем увеличения переработки вторичного сырья, а также тенденция к развитию зеленой энергетики и электромобилестроения [4-7]. В отличие от автомобилей с двигателем внутреннего сгорания потребление цветных металлов при производстве электромобилей в несколько раз выше [6]. Так, на выпуск одного электромобиля в среднем необходимо в 2,4 раза больше меди, чем для обычного автомобиля, т.е. 53,2 и 22,3 кг, соответственно [6].

За период с 2013 по 2023 год объем производства рафинированной меди вырос на 26,06 % (с 21058 до 26545 тыс. т), а потребление на 24,01 % (с 21408 до 26549 тыс. т), при этом каждый год отмечался дефицит меди в количестве до 500 тыс. т [3,8]. Экономические исследования RFC Ambrian [7] прогнозируют недостаток производства рафинированной меди относительно спроса в ближайшем десятилетии (рисунок 2), который к 2030 году может составить более 8000 тыс. т. Это способствует началу разработки новых месторождений во всем мире. В ближайшее десятилетие разработка новых медных месторождений в Перу и Аргентине позволит увеличить производство рафинированной меди более чем на 1000 тыс. т в каждой стране, а в США, Мексике, Филиппинах, Китае, России и Демократической Республике Конго возможен рост более 500 тыс. т [4,7,9,10]. Разработка новых месторождений требует дополнительных инвестиций, что, вероятно, будет способствовать повышению биржевых цен на медь [11].

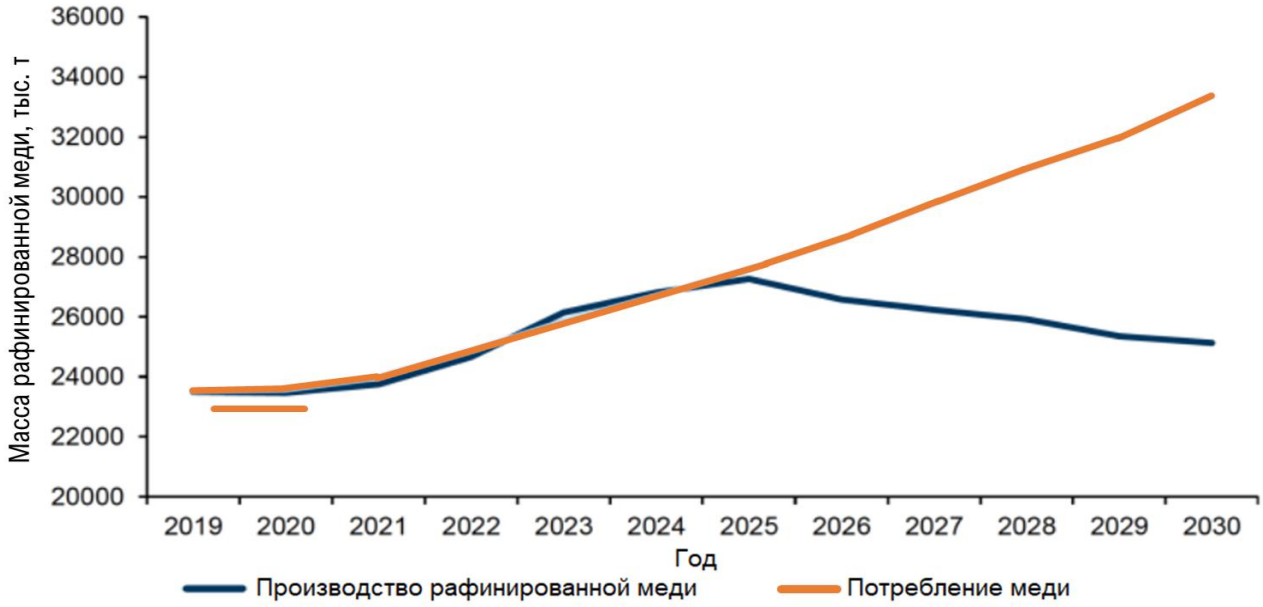


Рисунок 2 – Прогноз производства рафинированной меди и ее потребления до 2030 года [7]

Стабилизация мировых цен на медь может быть обеспечена повышением доли производства вторичной меди. Металлургическая переработка цветного лома с получением вторичных металлов является активно развивающейся отраслью производства. Постепенное истощение сырьевых запасов и рост потребления большинства цветных металлов с учетом снижения инвестиционных вложений в разработку минерально-сырьевых баз при росте отходов техники и цветного лома способствует поиску решений по комплексной переработке вторичного сырья [11].

За период с 2013 по 2023 год объем производства рафинированной меди из вторичного сырья вырос на 18,04 % (с 3803 до 4489 тыс. т), а общая доля вторичной меди в производстве рафинированной меди упала с 18,06 до 16,91 % [3,8]. Относительный рост производства первичной и вторичной рафинированной меди сопоставим за последние 60 лет (рисунок 3), так как доля вторичной рафинированной меди в производстве практически постоянна, но восполнение недостающих мощностей существующих металлургических предприятий по переработке медных концентратов может способствовать резкому увеличению объемов переработки медного лома.

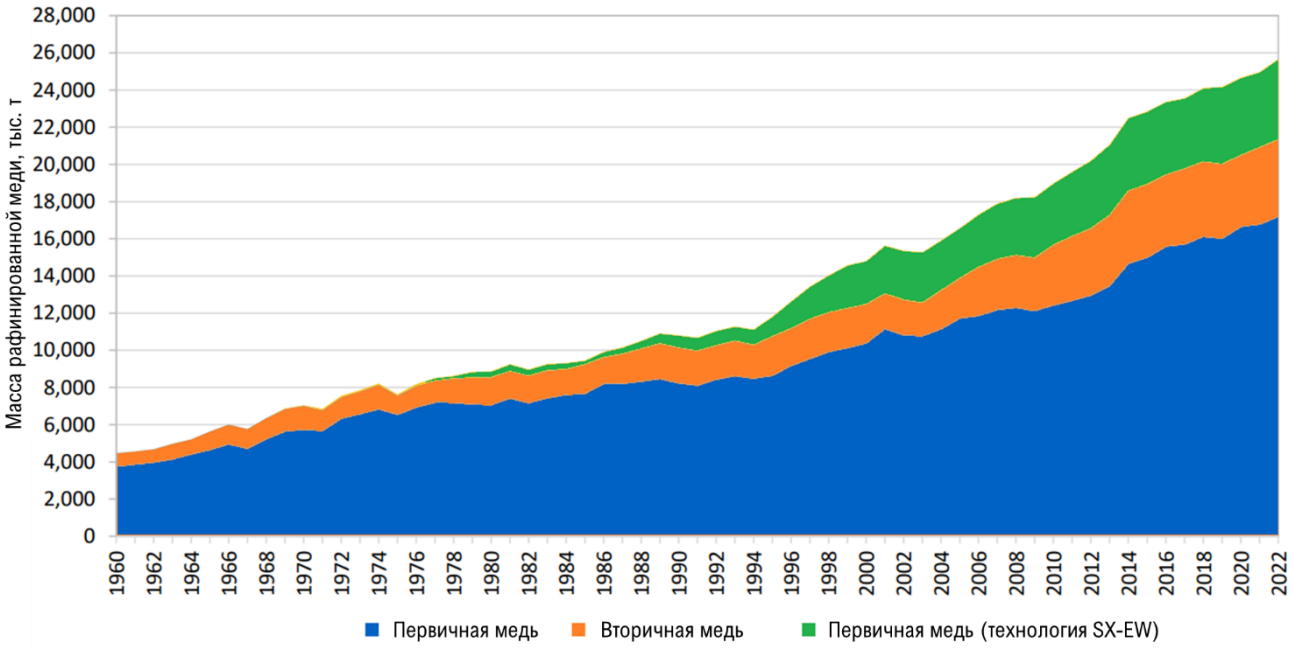


Рисунок 3 – Динамика производства первичной и вторичной рафинированной меди [5][1]

Потенциальный рост производства вторичной меди подтверждается растущим международным рынком медных ломов, выросшим с 3814 млн. долл. США за 1 кв. 2020 года до 7429 млн. долл. США за 2 кв. 2020 года, т.е. на 94,8 % [12]. Китай, Германия и Южная

[1] SX-EW - технология переработки окисленной медной руды на основе жидкостной экстракции с последующей электроэкстракцией меди

Корея являются главными импортерами медного лома, что связано с растущим потреблением рафинированной меди в данных странах [13]. Доля Российской Федерации в международном рынке медного лома невелика: с 1997 года экспорт медного лома из России упал с 350 тыс. т меди практически до нуля; но сбор меди в ломе оценивается на уровне 220-260 тыс. т/год [13,14].

В связи с потенциальным ростом производства вторичной рафинированной меди в России переработка шламов электролиза вторичной меди становится актуальной.

1.2 Шламы электролитического рафинирования первичной и вторичной меди

Состав анодных шламов определяется составом анодной меди, подвергающейся электролитическому рафинированию, а также параметрами и условиями проведения электролиза, поэтому содержание компонентов в анодных шламах имеет широкий интервал варьирования.

Примеси в медных анодах условно разделяют на четыре группы:

– более электроотрицательные (Ni, Fe, Zn, Pb, Sn);

– близко стоящие в ряду напряжений к меди (As, Sb, Bi);

– более электроположительные (Au, Ag и металлы платиновой группы);

– электрохимически нейтральные и малорастворимые соединения в условиях электролитического рафинирования меди (Cu_2S, Cu_2Se, Cu_2Te, Ag_2Te, $BaSO_4$, SiO_2)[1,2,15,16].

Более электроотрицательные примеси переходят в электролит и накапливаются в нем, но свинец и олово в сернокислом растворе электролитического рафинирования меди образуют нерастворимые соединения сульфата свинца $PbSO_4$ и метаоловянной кислоты H_2SnO_3. Близко стоящие в ряду напряжений к меди – мышьяк, сурьма и висмут – хорошо растворяются в электролите и могут разряжаться на катоде, но их сульфаты подвергаются гидролизу и частично переходят в шлам. Более электроположительные примеси не растворяются и переходят в шлам, тем не менее серебро частично растворяется электролите, в связи с чем в электролите присутствует соляная кислота для перевода растворившегося с анода серебра в шлам в виде малорастворимого хлорида серебра AgCl. Электрохимически нейтральные соединения в условиях электролитического рафинирования меди полностью переходят в шлам. Медь в шлам переходит в результате осыпания анода и реакции диспропорционирования одновалентной меди (1):

$$2Cu^{+} = Cu + Cu^{2+} \quad (1)$$

Содержание некоторых элементов в анодных шламах рафинировочных предприятий представлены в таблице 1 [2,17-19].

Таблица 1 – Содержание некоторых элементов в анодных шламах рафинировочных предприятий [2,17-19]

Рафинировочное предприятие	Содержание элементов в анодном шламе, %										
	Cu	Ag	Au	Se	Te	As	Sb	Bi	Pb	Ni	Sn
Шламы электролитического рафинирования первичной меди											
Olympic Dam, Австралия	30,0	9,9	1,19	14,9	3,5	3,9	-	2,5	12,3	-	-
Townsville, Австралия	21,0	6,1	0,63	3,0	0,5	3,9	0,6	0,7	9,8	0,3	-
Med, Болгария	25,3	4,9	0,49	9,3	0,8	3,0	1,2	0,2	10,3	0,1	-
Bahia, Бразилия	4,4	7,6	0,40	11,5	2,6	3,8	4,1	0,7	6,7	0,1	-
KCM Nkana, Замбия	35,0	3,5	0,13	6,5	0,5	0,8	0,4	0,3	0,6	0,3	-
Tuticorin, Индия	30,0	12,5	2,00	20,0	2,5	3	0,8	4,5	12,5	-	-
Gresik, Индонезия	0,6	4,9	2,10	11,1	0,2	1,2	0,3	2,8	51,4	-	-
Sarcheshmeh, Иран	7,4	8,0	0,20	15,3	0,7	0,6	1,9	-	4,3	-	-
Балхашский медеплавильный завод, Казахстан	15,1	14,1	0,18	4,2	0,8	5,3	3,78	-	26,7	-	-
Жезказганский медеплавильный завод, Казахстан	31,0	27,0	0,20	11,0	9,0	5,0	4,0	-	4,0	0,2	-
Montreal, Канада	15,0	29,0	1,40	5,0	2,0	1,5	4,5	1,5	16,0	3,8	-
Timmins, Канада	17,0	23,0	0,26	8,4	0,7	2,3	0,9	0,8	23,0	0,9	-
Guixi Juangxi, Китай	17,5	5,5	0,45	4,1	3,3	4,6	7,1	2,9	3,6		
Qinghai, Китай	12,5	5,7	0,13	4,2	-	2,4	2,6	4,6	27,0	1,4	1,3
La Caridad, Мексика	12,7	15,4	0,04	4,2	0,4	5,0	5,0	1,2	14,8	-	-
Minero, Перу	41,0	20,0	0,04	11,0	1,1	-	-	-	-	-	-
Glogow, Польша	11,7	26,7	0,02	2,2	-	2,1	0,8	0,1	18,8	0,6	-
Кыштымский медеэлектролитный завод, Россия	11,7	7,92	-	4,8	3,9	4,3	20,9	-	17,2	0,2	-
Уралэлектромедь, Россия	17,0	11,7	0,42	6,0	2,9	2,2	10,4	-	4,0	0,5	-
El Paso, США	1,0	22,0	0,20	20,0	0,4	2,0	4,0	0,7	5,0	0,1	-
Kennecott, США	30,0	5,0	0,50	5,0	1,0	5,0	1,0	3,0	30,0	0,1	-
Kayseri, Турция	18,0	1,5	0,08	1,0	0,4	0,3	0,4	-	16,9	0,2	-
Sarkuysan, Турция	26,7	4,73	0,10	7,6	2,5	3,6	1,3	-	1,7	0,8	-
Pasar, Филиппины	25,0	3,6	1,43	3,2	-	1,1	0,4	08	8,5	-	-
Chuquicamata, Чили	27,0	12,0	0,03	4,0	-	5,0	4,0	-	-	-	-
El Salvador, Чили	5,0	24,0	1,40	21,0	-	0,7	3,0	-	-	-	-
Las Ventanas, Чили	24,3	14,8	5,40	7,9	0,8	6,2	5,5	0,3	8,1	0,1	-
Potrerillos, Чили	7,8	15,4	0,47	8,7	0,7	9,2	10,5	0,4	1,2	-	-
Palabora, ЮАР	53,4	7,8	0,33	3,6	2,2	0,2	-	-	-	4,5	
Hibi Kyodo Smelting, Япония	21,5	9,6	0,50	-	-	-	-	-	22,7	-	-
Nishibara, Япония	21,4	10,8	1,40	6,9	1,7	3,3	1,7	1,4	14,0	0,7	-
Saganoseki, Япония	25,2	19,0	2,10	12,1	3,9	3,3	1,8	0,7	4,0	0,4	-
Шламы электролитического рафинирования вторичной меди											
Montanwerke Brixlegg, Австрия	7,0	8,8	0,13	0,3	0,6	-	3,8	0,4	24,6	10,9	12,1
Beerse, Бельгия	19,0	5,5	0,06	0,5	0,5	2,5	16,0	1,5	4,0	-	-
Hoboken, Бельгия	17,4	17,2	-	5,1	1,0	6,8	6,8	0,8	23,2	-	0,4
Lunen, Германия	1,0	8,0	0,16	0,7	0,7	2,5	9,0	0,4	30,0	1,0	9,5
Boliden, Швеция	15,7	23,0	0,58	5,2	0,9	3,2	4,2	0,8	9,7	5,1	-

Содержание компонентов шлама изменяется в широких интервалах и во многом определяется составом анодной меди, а также параметрами и условиями проведения электролиза. Главным отличием шламов электролитического рафинирования первичной меди от вторичной меди является повышенное содержание редких элементов (селена и теллура) и низкое содержание олова и никеля [17]. Это объясняется тем, что кроме богатого медного скрапа при выплавке вторичной меди подвергаются переработке лома цветных металлов и отходы других производств, где содержатся легирующие элементы – олово, свинец, никель. Содержание некоторых элементов во вторичном медном сырье представлено в таблице 2 [20-22].

Таблица 2 – Содержание некоторых элементов во вторичном медном сырье [20-22]

Тип вторичного сырья	Cu	Sn	Pb	Zn	∑Ni-Co
Нелегированный медный лом					
Чистый	99,00-99,90	-	-	-	-
Смешанный и окисленный	94,50-99,00	-	-	-	-
Прочее	94,00-99,00	-	-	-	-
Лом сплавов на основе меди					
Красная латунь	87,00-98,00	0,20-0,35	0,10-3,00	2,00-12,00	0,05-1,00
Свинцовая красная и полукрасная латунь	75,00-86,00	2,00-6,00	3,50-7,00	4,00-17,00	0,30-2,00
Желтая свинцовая латунь	57,00-75,00	0,70-2,00	0,20-5,00	20,00-41,00	0,20-1,00
Желтая латунь и Cu-Zn сплавы	65,00-82,43	-	0,02-0,30	17,50-31,50	-
Cu-Ni-Zn сплавы	42,00-73,50	1,50-5,50	0,03-11,00	1,00-25,00	4,00-27,00
Cu-Ni сплавы	62,27-97,90	-	0,01-0,03	0,00-1,00	2,00-33,00
Оловянные бронзы с высоким содержанием Pb	45,50-91,50	1,50-14,00	7,00-34,00	0,00-4,00	0,00-1,00
Cu-Sn латуни	57,00-88,00	0,25-4,00	0,05-2,50	3,75-42,70	0,00-0,50
Оловянные и фосфористые бронзы	71,19-93,00	6,00-20,00	0,25-0,50	0,25-5,00	0,50-2,00
Высокомедистые сплавы с Be, Cd и Cr	93,88-99,98	0,00-0,10	0,00-0,02	0,00-0,10	0,00-3,00
Марганцовистые бронзы	35,60-68,00	0,50-1,50	0,20-0,40	22,00-42,00	0,00-4,00
Алюминиевые бронзы	71,00-88,00	-	0,00-0,05	-	0,00-5,50
Кремнистые бронзы и латуни	63,00-94,00	0,00-0,25	0,15-1,00	0,25-36,00	0,00-0,20
Прочие					
Расходомеры воды	62,00-65,00	-	0,80-1,50	33,00-36,40	-
Автомобильные радиаторы	68,00-70,00	3,00-5,00	7,00-12,00	10,00-15,00	-
Сантехника из латуни смешанного красного и желтого цвета	65,00-77,00	0,00-2,00	2,00-6,00	15,00-33,00	-
Гильзы	68,50-71,50	-	0,07-0,07	28,40-31,40	-
Отходы производства латуни	61,30-99,99	-	-	-	-
Al-Cu радиаторы	20,00-45,60	-	0,00-0,02	-	0,00-0,05
Медьсодержащие материалы	20,00-60,00	-	-	-	-
Печатные платы	6,90-47,90	1,00-4,00	0,00-6,30	0,16-2,20	0,28-2,00

Вторичное медное сырье может быть условно разделено на три большие группы: нелегированный медный лом, лом сплавов на основе меди и прочие. Нелегированный медный лом отличается высоким (более 90 %) содержанием меди. В бронзах, латунях и других медных сплавах содержание меди составляет от 40 до 99 %, а основными легирующими компонентами являются олово, цинк, свинец, никель и кобальт.

Сегодня большинство медного лома в России перерабатывается совместно с рудным сырьем на предприятиях Уральской горно-металлургической компании (УГМК) и Русской медной компании (РМК) [23], чьи основные производства находятся на Урале. В 2020 году Корпорацией Экополис было запущено производство по переработке медного и электронного лома в г. Мценск, на котором присутствует передел шлама электролиза вторичной меди [24], что делает его первым и единственным предприятием в России, перерабатывающим только анодные шламы электролиза вторичной меди.

Переработка шламов электролиза вторичной меди на большинстве предприятий не уникальна, она аналогична способам извлечения ценных компонентов из шламов электрорафинирования первичной меди [25,26], либо совмещена с производством вторичного свинца [22,25,27]. При переработке анодных шламов после рафинирования первичной меди на большинстве предприятий предусмотрено выделение селена и теллура в товарные продукты [1,2,15,17-19,28-32], но такие металлы как свинец и олово не извлекаются и остаются в отходах производства. С учетом современных требований к комплексности использования сырья разработка технологии переработки шламов электролиза вторичной меди с попутным извлечением свинца и олова актуальна.

1.3 Способы переработки медеэлектролитных шламов

Цель переработки медеэлектролитных шламов – концентрирование благороднных металлов (БМ) путем попутного извлечения ценных компонентов (меди, никеля, селена и теллура) с получением кондиционного для аффинажа БМ продукта [2,29,31,33]. Согласно таблице 2, содержание меди в шламах может достигать более 50 %, потому основным технологическим узлом является обезмеживание, с которого начинается большинство технологическим схем современных предприятий [2,17,32,34]. Основные способы обезмеживания шлама:

– Сернокислотное выщелачивание с аэрацией воздухом;

– Автоклавное сернокислотное выщелачивание;

– Сульфатизация.

Выбор серной кислоты в качестве реагента обусловлен ее низкой стоимостью по сравнению с другими реагентами (азотной кислотой и др.), возможностью возврата растворов выщелачивания в основное производство (получение меди электролизом или медного купороса) для повышения его технико-экономических показателей и исключением расширения спектра применяемых в технологии реагентов.

Сернокислотное выщелачивание с аэрацией воздухом позволяет перевести практически всю медь из шлама в раствор, за исключением связанной с халькогенами в виде соединений Cu_2Se, Cu_2Te, CuAgSe и Cu_2S (2-4):

$$Cu+H_2SO_4+0,5O_2 = CuSO_4+H_2O \quad (2)$$

$$Cu_2O+H_2SO_4=Cu+CuSO_4+H_2O \quad (3)$$

$$CuO+H_2SO_4=CuSO_4+H_2O \quad (4)$$

Процесс проводится во флотомашинах с расходом подаваемого воздуха 3-5 $м^3$/мин через импеллер в растворе 120-140 г/л серной кислоты при Т:Ж = 1:(4-8), температуре 40-50 °С в течение 4-6 часов [1,2,34]. Поддержание температуры 40-50 °С осуществляется за счет протекания экзотермической реакции окисления меди (2) с энтальпийным эффектом - 220 кДж/моль [35]. Несмотря на простое технологическое исполнение процесса, он имеет следующие недостатки [2]:

– высокое остаточное содержание меди не менее 1-3 % в обезмеженном шламе;

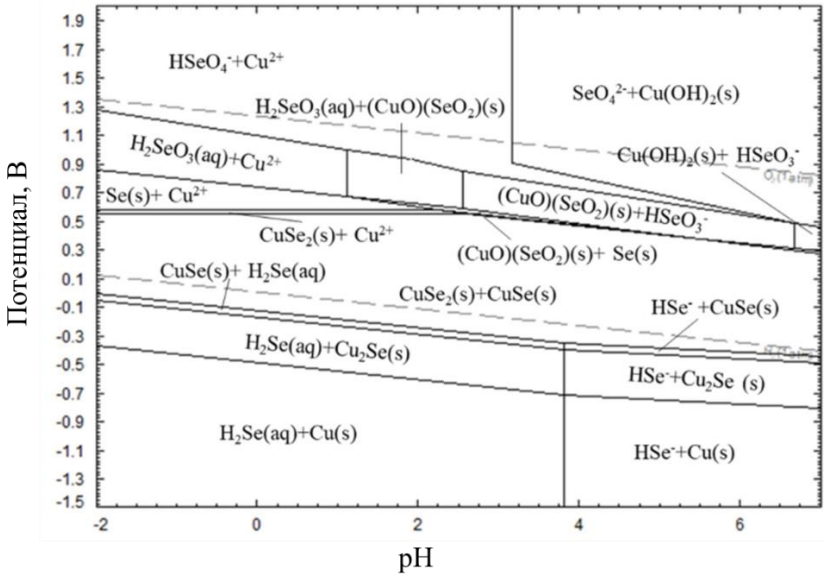
– низкая эффективность для шламов, содержащих селениды, теллуриды;

– нерастворимость оксида никеля в данных условиях;

– низкая удельная производительность по обезмеженному шламу до 67,5 кг/$м^3$ за операцию.

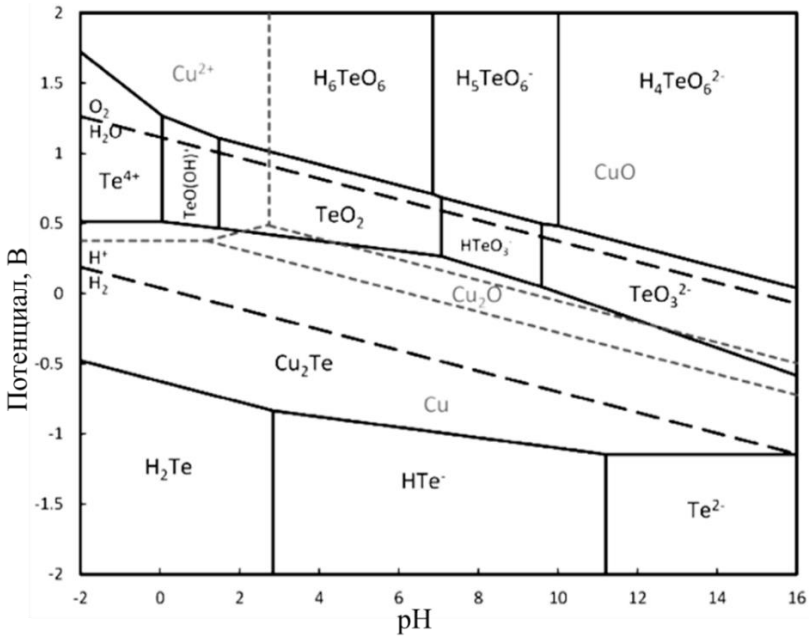
Для окисления селенидов и теллуридов меди требуется больший потенциал в системе, чем для окисления меди (+0,337 В). На рисунках 4 и 5 представлены диаграммы Пурбе систем медь-селен-вода [36] и медь-теллур-вода [18], соответственно, согласно которым для начала перевода в раствор меди из селенида и теллурида меди необходим потенциал в системе равный +0,58 В и +0,51 В, соответственно.

Снижение остаточного содержания меди может быть достигнуто повышением температуры процесса до 120±5 °С с применением автоклавного оборудования [37]. В связи с высоким содержанием халькогенов в шламах применение автоклавного окислительного выщелачивания является наиболее распространенным способом удаления меди из медеэлектролитных шламов, проводимое в растворе серной кислоты (концентрация от 100 до 250 г/л в зависимости от содержания меди) при Т:Ж=1:(5-10), температуре от 80 до 140 °С и давлении до 0,7 МПа в течение 8-16 часов с подачей кислорода в качестве окислителя [2,17,28,30-32]. Технология автоклавной сернокислотной переработки медеэлектролитных шламов позволяет разрушить труднорастворимые селениды и теллуриды, повысить извлечение в раствор меди до 99 % и до 40 % никеля, так как оксид никеля хорошо растворяется только при температурах 150-170 °С [2,32,38].



t=25 °C, P=1 атм, [Cu]= 10^{-2} *моль/л,* [Se]= $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*

Рисунок 4 – Диаграмма Пурбе Cu-Se-H_2O [36]



t=25 °C, P=1 атм, [Cu]=*0,8 моль/л,* [Te]=10^{-3} *моль/л*

Рисунок 5 – Диаграмма Пурбе Cu-Te-H_2O [18]

Способ автоклавного сернокислотного выщелачивания нерационален для шламов электролитического рафинирования вторичной меди в связи с повышенными капитальными затратами на аппаратурное оформление технологии, низким содержанием халькогенов и повышенным никеля относительно медеэлектролитных шламов, полученных при переработке рудного сырья.

Для шламов с повышенным содержанием никеля применяются методы сульфатизации [31]. Сульфатизацию проводят в концентрированной серной кислоте при

температуре 150-160 °С для низкотемпературной и 250-300 °С для высокотемпературной, Т:Ж = 1:2-3 в течение 6-10 часов [2,39]. Окисление металлической меди, серебра, селенидов и теллуридов тяжелых цветных металлов возможно по реакциям (5-10):

$$Cu+2H_2SO_{4(к)}= CuSO_4+SO_2\uparrow+2H_2O \quad (5)$$

$$NiO+H_2SO_{4(к)}= NiSO_4+H_2O \quad (6)$$

$$Cu_2Se+5H_2SO_{4(к)}= 2CuSO_4+0,5SeO_2+0,5Se+3SO_2\uparrow+5H_2O \quad (7)$$

$$Cu_2Te +6H_2SO_{4(к)}= 2CuSO_4+TeO_2+4SO_2\uparrow+6H_2O \quad (8)$$

$$Ag_2Se+3H_2SO_{4(к)}= Ag_2SO_4+0,5SeO_2+0,5Se +2SO_2\uparrow+3H_2O \quad (9)$$

$$Ag_2Te+4H_2SO_{4(к)}= Ag_2SO_4+TeO_2+3SO_2\uparrow+4H_2O \quad (10)$$

Извлечение меди в сульфат ограничено наличием в шламе Cu_2S, который реагирует только в присутствии кислорода [40]. Реакции (9-10) возможны при высокотемпературной сульфатизации [41], но авторами работы [40] отмечается образование сульфата серебра за счет окисления металлического серебра. При высокотемпературной сульфатизации извлечение серебра в сульфат может составлять до 90 % [2]. Главными ограничениями применения данного способа являются [2]:

– короткая кампания реакторов сульфатизации – не более 1,5-2 года;

– значительные энергозатраты – до 3500-4000 кВт·ч/т шлама;

– необходимость дополнительного водного разбавления пульпы сульфатизации вследствие низкого растворения сульфатов тяжелых металлов в концентрированной серной кислоте [40];

– сложность фильтрования пульпы сульфатизации и переработки полученных растворов [30,40].

Авторами [42] описана возможность атмосферного сернокислотного выщелачивания ($C_{H_2SO_4}$ = 150-200 г/л) без нагрева с добавлением в качестве окислителя пероксида водорода ($C_{H_2O_2}$ = 30-50 г/л), проведены исследования по растворению медного диска в исследуемой системе, получена зависимость скорости растворения меди в зависимости от концентраций серной кислоты и пероксида водорода. Максимальная скорость растворения меди была достигнута при концентрациях серной кислоты и пероксида водорода 200 и 12,5 г/л, соответственно, и составила $7,4\cdot10^{-8}$ г-ион/(см^2·с), что минимально отличается от скорости растворения при автоклавном выщелачивании равной $2,8\cdot10^{-7}$ г-ион/(см^2·с).

По данным работы [43] проведение сернокислотного выщелачивания анодного шлама в присутствии пероксида водорода при воздействии СВЧ-излучения интенсифицирует процесс извлечения меди более чем в 20 раз. Значительное ускорение окислительного

выщелачивания происходит вследствие разложения под действием СВЧ-излучения пероксида водорода (E^0 = +1,77 В) на быстрораспадающиеся гидроксильные радикалы HO, являющиеся более сильными окислителями (E^0 = +2,80 В), но повышение исходной концентрации пероксида водорода до более чем 0,78 моль/л способствует образованию гидропероксильного радикала HO_2 (11), который разлагается на пероксид водорода и кислород (12), что снижает скорость растворения меди:

$$HO+H_2O_2=2HO_2+H_2O \quad (11)$$

$$2HO_2=H_2O_2+O_2 \quad (12)$$

Авторы работы [43] считают оптимальными параметрами процесса концентрации серной кислоты и пероксида водорода 1,5 и 0,78 моль/л, соответственно, Т:Ж = 3:20, мощность СВЧ-излучения 670 Вт при общей продолжительности 496 с. Извлечение меди из анодного шлама в раствор при данных параметрах составило 99,56±0,16 %, а теллура – 98,68±0,12 %. Высокий окислительный потенциал системы H_2SO_4-H_2O_2 может способствовать повышенному переходу серебра в раствор в форме сульфата серебра, растворимость которого растет с увеличением температуры и концентрации серной кислоты (рисунок 6) [2,44]. В статье [19] для снижения растворения серебра в раствор выщелачивания вводится NaCl до концентрации 6 г/л, что обеспечивает конверсию $Ag_2SO_{4(р-р)}\rightarrow AgCl\downarrow$. Растворимость AgCl при 20; 50; 100 °С составляет 0,00155 ; 0,0054; 0,0210 г/л, соответственно [44].

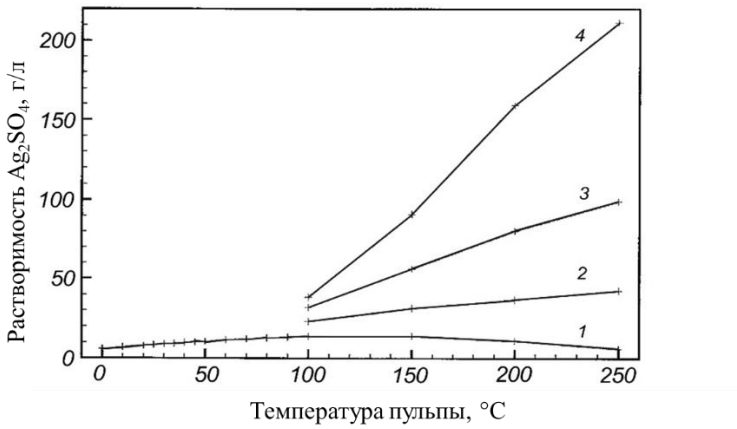


Рисунок 6 – Растворимость сульфата серебра в зависимости от температуры и концентрации серной кислоты, С, моль/л: 1) 0; 2) 0,1; 3) 0,5; 4) 1,0 [2]

Известен способ окислительного выщелачивания селенидов меди в растворе серной кислоты в присутствии селенистой кислоты [45]. При Т:Ж = 5:1, *t* = 80 °С, концентрации серной 150 г/л и мольном расходе селенистой кислоты к Cu_2Se равной 2:1 удалось достичь извлечения более 90 % меди. Однако применение селенистой кислоты для переработки

шламов электролиза вторичной меди не рационально из-за низкого исходного содержания селена в шламе и возможного образования селенидов серебра по реакции (13) [2,46]:

$$2Ag^{+}+H_2SeO_3+4H_3O^{+}+6e=Ag_2Se+7H_2O \quad (13)$$

Применение других окислителей (MnO_2, HNO_3) при переработке анодных шламов рационально для сырья, содержащего значительные количества халькогенов ($\sum$Se+Te>5 %) [31]. Использование HNO_3 и MnO_2 в качестве окислителей при сернокислотном выщелачивании шламов медного электролиза рассмотрено в работах [47-52]. Переход от сернокислотного выщелачивания медеэлектролитных шламов к азотнокислотному в работе не рассматривается по причинам [31]:

– «размазывания» ценных компонентов по продуктам технологического процесса;

– невозможностью возврата фильтрата выщелачивания в основное медное производство на электролитическое рафинирование меди или получение медного купороса;

– образования большого объема растворов с низким содержанием ценных компонентов, требующих извлечения.

Технологии переработки анодных шламов гидрохлорированием изучены в научных трудах [53-55]. Ее актуальность связана с возможностью переработки шламов без пирометаллургического получения сплава Доре с извлечением золота в раствор более 95 % [2]. Гидрохлорирование проводят при Т:Ж=1:(5-10), температуре 40-80 °С раствором не менее 3 моль/л соляной кислоты с применением в качестве окислителя газообразного хлора, хлората натрия или пероксида водорода [2,25,30,53-56]. Применение технологии гидрохлорирования на необезмеженных шламах приводит к повышенному расходу окислителей и низкой концентрации золота в фильтрате, поэтому технология применяется после предварительного обезмеживания медеэлектролитных шламов [2,56,57]. К недостаткам данного способа следует также отнести:

– потери серебра с технологическими растворами из-за повышенной растворимости хлорида серебра при высоких концентрациях хлор-иона в растворе [58,59];

– применение хлора или хлорсодержащих материалов требует соблюдения особых условий по охране труда и техники безопасности [2,56];

– необходимость экстракционного извлечения золота из фильтрата гидрохлорирования [25,30].

Совершенствование гидрометаллургических технологий переработки шламов с исключением плавки шлама на золотосеребряный сплав является важным шагом к повышению комплексности используемого сырья, снижению отходов производства и потерь

свинца и олова со шлаками [31,32]. Медь склонна к образованию различных комплексов [35], а применение аммиачно-аммонийного выщелачивания медного моно- и полиметаллического сырья изучалось в работах [60-68]. Так, для извлечения меди при переработке лома с повышенным содержанием железа известен способ выщелачивания аммиачно-аммонийно-карбонатным раствором (100-150 г/л NH_4OH и 80-100 г/л $(NH_4)_2CO_3$) в аппаратах перколяционного типа при температуре 50-60 °С [62]. Переход меди в раствор составляет более 99 %. В 1947 году Шерриттом Гордоном был разработан процесс аммиачного-карбонатного выщелачивания меди из сульфидных руд при температуре 105 °С и давлении 0,8 МПа позволяющий извлекать из руд медь, никель и кобальт селективно от железа [63-64]. В статье [65] изучена возможность выщелачивания более 99 % меди раствором 5 моль/л NH_4OH и 0,3 моль/л $(NH_4)_2CO_3$ из окисленной медной руды (28,4 % Cu) при Т:Ж = 1:10, температуре 25 °С и продолжительности 120 минут. Авторами [66] предлагается проводить выщелачивание меди из обожженных железомарганцевых конкреций раствором 190 г/л NH_3 и 185 г/л $(NH_4)_2CO_3$ в течение часа со средним извлечением 94,89 и 93,97 % по меди и никелю, соответственно.

В работе [67] были изучены аммонийно-ацетатные, аммонийно-карбонатные и аммонийно-сульфатные системы для выщелачивания медеэлектролитных шламов, содержащие 14 % Ag, 20 % Cu, 22 % Pb и 27 % Se. При автоклавном аммонийно-карбонатном выщелачивании (1 моль/л NH_4OH и 1 моль/л $(NH_4)_2CO_3$), Т:Ж = 1:10, температуре 75 °С, давлении 350 кПа и продолжительности 60 минут средние извлечения меди, селена и серебра в раствор составили >99,5 %, >65 % и <1 %, соответственно. Авторами отмечается, что рост температуры до 125 °С не влияет на степень перехода меди и селена в раствор, но повышает извлечение серебра до 20 %. Увеличение концентрации свободного NH_3, парциального давления и продолжительности имеет большое положительное влияние на переход серебра в раствор, чем на переход меди и селена.

При аммиачном выщелачивании растворение меди происходит ступенчато с получением автокаталитического механизма [68] (14-16):

$$Cu+2NH_3+0{,}25O_2+0{,}5H_2O=[Cu(NH_3)_2]^++OH^- \quad (14)$$

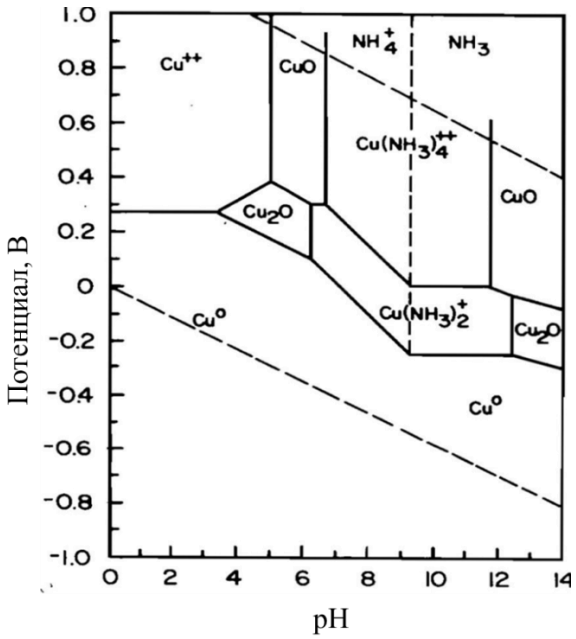
$$[Cu(NH_3)_2]^++2NH_3+0{,}25O_2+0{,}5H_2O =[Cu(NH_3)_4]^{2+}+OH^- \quad (15)$$

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+}+Cu=2[Cu(NH_3)_2]^+ \quad (16)$$

Окисление меди в аммиачном растворе приводит к росту pH и согласно диаграмме Пурбе $Cu\text{-}NH_3\text{-}H_2O$ [69], представленной на рисунке 7, при недостаточной концентрации свободного иона NH_3 в растворе может приводить к осаждению оксида меди. Для

предотвращения этого авторами работы [69] рекомендовано поддерживать pH в интервале 9-11 при температуре 25 °С.

По данным работы [70], лимитирующей стадией растворения меди в аммиачном растворе при pH = 9,8 и температуре раствора выщелачивания менее 30 °С является химическая реакция, а при больших температурах – диффузия. Согласно работе [71] при pH = 9,8 и концентрации 0,6 моль/л NH_3 около 90 % двухвалентной меди будет присутствовать в форме $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, а остальные 10 % – в $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$ (рисунок 8), что потенциально незначительно снижает необходимый расход аммиака для окислительного выщелачивания меди в аммиачных средах.



t=25 °C, P=1 атм, $a_{Cu^{2+}}=1$, $a_{NH_3}=1$

Рисунок 7 – Диаграмма Пурбе Cu-NH_3-H_2O [69]

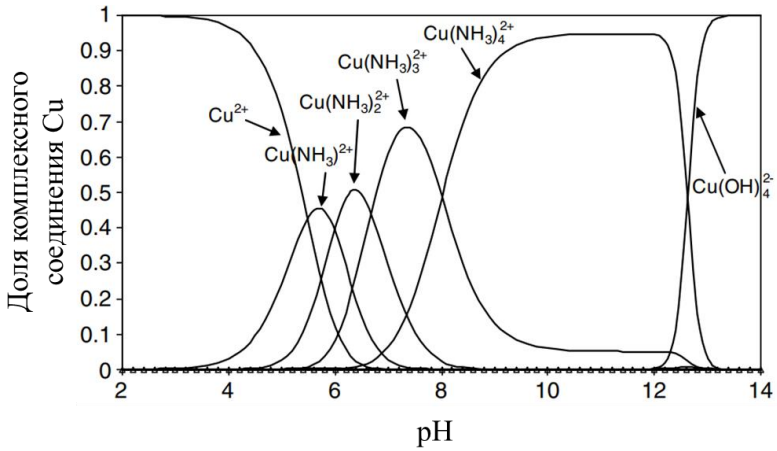
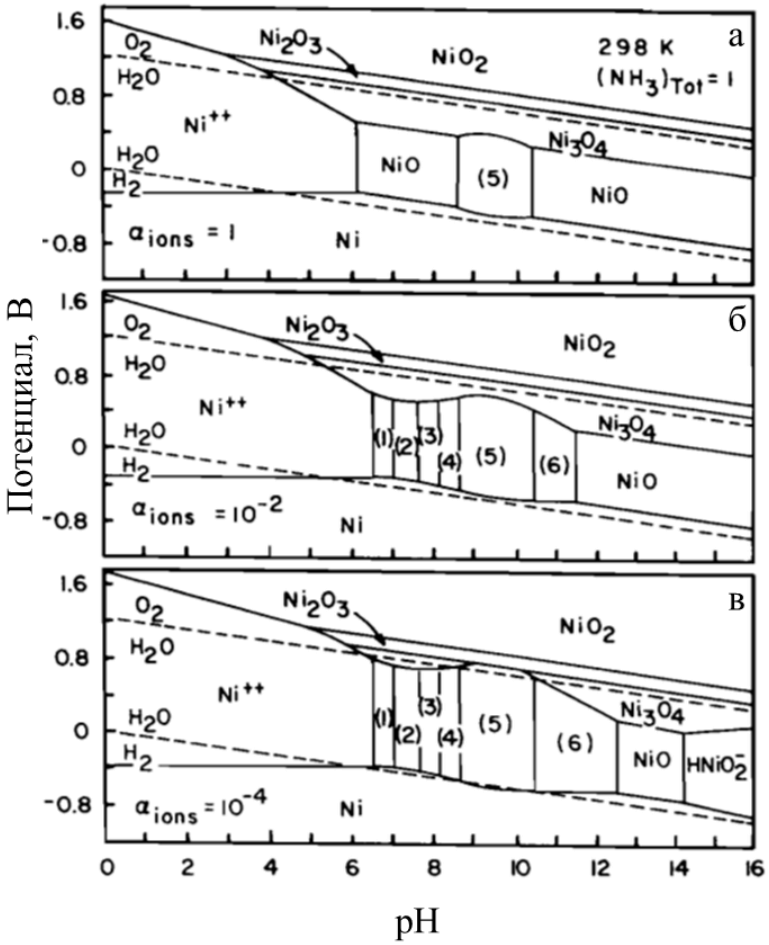


Рисунок 8 – Зависимость формы комплексного иона меди (II) при $a_{Cu^{2+}}=1$ от pH раствора и концентрации 0,6 моль/л NH_3 [71]

В работе [69] были также изучены системы Ni-NH_3-H_2O, Ag-NH_3-H_2O, Au-NH_3-H_2O, Pd-NH_3-H_2O. Для никеля было установлено, что при активности ионов Ni 10^{-2} и менее в растворе кроме $[Ni(NH_3)_5]^{2+}$ могут присутствовать различные формы комплексных катионов никеля, где число лигандов (NH_3) растет от 1 до 6 при повышении pH (рисунок 9). Лимитирующей стадией при аммонийном растворении никеля без нагрева является химическая реакция, а при температуре более 35 °C – диффузия. Максимальная скорость растворения никеля в аммиачно-аммонийном растворе может быть достигнута при pH=10 и составить $1{,}7 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с) при температуре пульпы 50 °C и концентрации аммиака 1 моль/л. Скорость растворения никеля не зависит от аниона аммонийной соли.



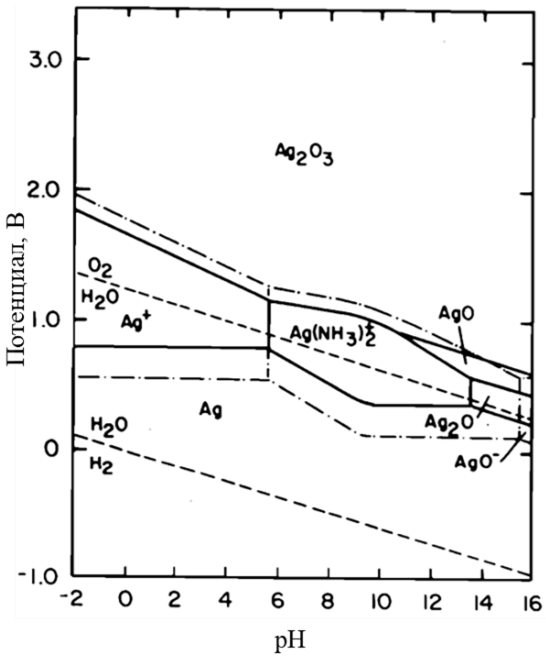
1 - $[Ni(NH_3)]^{2+}$; *2* - $[Ni(NH_3)_2]^{2+}$; *3* - $[Ni(NH_3)_3]^{2+}$; *4* - $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$; *5* - $[Ni(NH_3)_5]^{2+}$; *6* - $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$
t=25 °C, P=1 атм, a_{NH_3}=1, $a_{Ni^{2+}}$=1 (а), $a_{Ni^{2+}}$=10^{-2} (б), $a_{Ni^{2+}}$=10^{-4} (в)
Рисунок 9 – Диаграмма Пурбе Ni-NH_3-H_2O [69]

Окисленное серебро образует комплекс $[Ag(NH_3)_2]^+$ в аммиачном растворе в широком интервале pH 6…13,5 для a_{Ag^+}=1 и 6…15,5 для a_{Ag^+}=10^{-4} при температуре 25 °C, концентрации аммиака 1 моль/л и атмосферном давлении (рисунок 10). Для окислительного растворения

металлического серебра в растворе аммиака химическая реакция ограничивает скорость протекания процесса, так как окисление серебра в растворе происходит в два этапа по реакциям (17-18) [72]:

$$Ag+x[O]=0{,}5Ag_2O_x \quad (17)$$

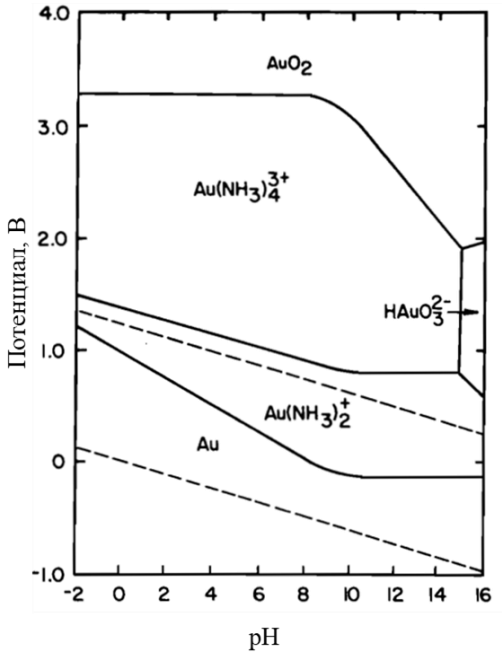
$$Ag_2O_x+(1-x)[O]=Ag_2O \quad (18)$$



— $a_{Ag^+}=1$; --- $a_{Ag^+}=10^{-4}$
t=25 °C, P=1 атм, $a_{NH_3}=1$
Рисунок 10 – Диаграмма Пурбе Ag-NH_3-H_2O [69]

Скорость растворения серебра в растворе аммиака с продувкой воздухом не превышает $5\cdot10^{-9}$ моль/(л·с) в первый час и снижается до $1{,}3\cdot10^{-9}$ моль/(л·с) в последующие часы при температуре 25 °С, концентрации 1 моль/л NH_3 и атмосферном давлении. Введение в систему выщелачивания пероксида водорода в качестве окислителя может повысить скорость растворения металлического серебра в растворе аммиака до $2{,}75\cdot10^{-4}$ моль/(л·с) при температуре 25 °С, концентрациях 1 моль/л NH_3 и 0,082 H_2O_2 и атмосферном давлении [73].

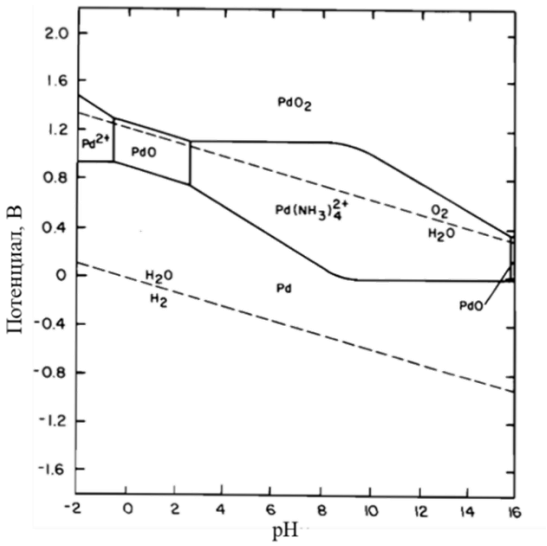
Комплекс золота $[Au(NH_3)_2]^+$ может существовать при pH от -2 до 16, $a_{Au^+}=10^{-4}$, температуре раствора 25 °С, концентрации 1 моль/л NH_3 и атмосферном давлении (рисунок 11). Лимитирующая стадия окислительного выщелачивания золота – химическая реакция. При 140 °С скорость растворения золота при оксилительном выщелачивании в аммиаке достигает 10^{-9} моль/(см^2·с).



t=25 °C, P=1 атм, $a_{Au^+}=10^{-4}$, $a_{NH_3}=1$

Рисунок 11 – Диаграмма Пурбе Au-NH_3-H_2O [69]

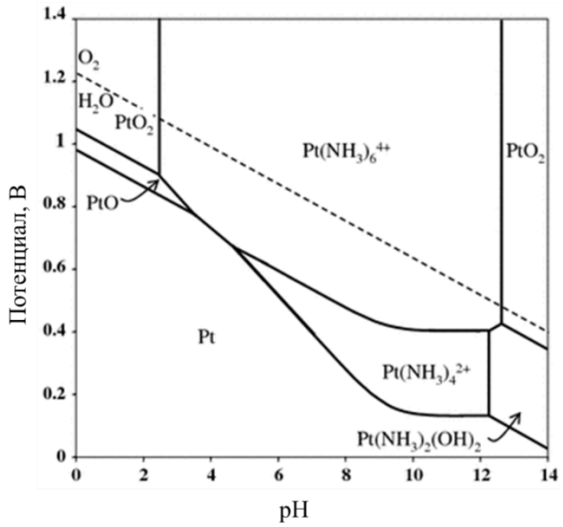
Ион Pd^{2+} образует $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ в 1 моль/л растворе NH_3 при $a_{Pd^{2+}}=10^{-2}$, температуре 25 °С и атмосферном давлении при pH 2,5…15,9 (рисунок 12). В работе [74] было установлено, что палладий при окислительном автоклавном аммиачном (1 моль/л NH_3 и 1 моль/л NH_4Cl) выщелачивании начинает переходить в раствор только при температуре 130 °С и давлении кислорода 4 атм со скоростью $1{,}7\cdot10^{-9}$ моль/(л·с). Скорость растворения Pd при окислительном выщелачивании в аммиаке возрастает с увеличением температуры до $1{,}2\cdot10^{-8}$ моль/(л·с) при температуре 170 °С и давлении кислорода 4 атм.



t=25 °C, P=1 атм, $a_{Pd^{2+}}=10^{-2}$, $a_{NH_3}=1$

Рисунок 12 – Диаграмма Пурбе Pd-NH_3-H_2O [69]

Аммиачные комплексы платины известны, но исследований по их образованию и растворению в водных растворах проведено мало [69]. Известна диаграмма Пурбе [75] для $a_{Pt^{2+}}=10^{-5}$ (рисунок 13), согласно которой ион $Pt(NH_3)_4^{2+}$ существует при pH от 4,5 до 12.



t=25 °C, P=1 атм, $a_{Pt^{2+}}=10^{-5}$, $a_{NH_3}=1$

Рисунок 13 – Диаграмма Пурбе Pt-NH_3-H_2O [75]

Применение атмосферного низкотемпературного аммиачно-аммонийного выщелачивания может быть перспективно для медеэлектролитных шламов с низким содержанием халькогенов не только по причине высокой степени удаления меди и никеля, но и возможной конверсии $PbSO_4$ ($L_{PbSO_4}=1{,}7\cdot10^{-8}$) в менее растворимый карбонат свинца ($L_{PbCO_3}=3{,}6\cdot10^{-14}$) или гидрокарбонат свинца ($L_{Pb_3(CO_3)_2(OH)_2}=1{,}5\cdot10^{-31}$) при введении в систему аммонийной карбонатсодержащей соли – $(NH_4)_2CO_3$ или NH_4HCO_3.

Получаемые растворы могут быть направлены на экстракцию Cu кетоксимами или β-дикетонами по реакции (19) [15,76]:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+}+2HR=CuR_2+2NH_3+2NH_4^+ \quad (19)$$

Реэкстракция меди проводится раствором серной кислоты, что позволяет полученный раствор сульфата меди вернуть в основное производство на электролиз меди (20) [15,76]:

$$CuR_2+H_2SO_4=2HR+CuSO_4 \quad (20)$$

Сопоставимой устойчивостью в водных растворах с аммиакатами меди(II) ($K_1=10^{4,27}$, $K_2=10^{7,82}$, $K_3=10^{10,72}$, $K_4=10^{12,90}$, $K_5=10^{11,43}$,$K_6=10^{8,90}$), обладают тиосульфатные

комплексные соединения меди (II) ($K_1=10^{10,27}$, $K_2=10^{12,22}$, $K_3=10^{13,84}$) [35], но их применение ограничено нестабильностью тиосульфатов [77] и побочной реакцией образования сульфида меди из-за восстановительной способности тиосульфат-иона ($E_{S_2O_3^-/2S(щел.)} = -0,73$ В) [35,78].

Авторами [79] разработан способ выщелачивания меди из анодных шламов медного электролиза 80 % водным раствором хлорида 1-бутил-3метилимидазолия при температуре 95 °С, Т:Ж=1:10 в течение 8 часов с извлечением 93,3 % меди в раствор. Высокий расход реагента и возможность выделения меди из раствора только гидролитическим осаждением делают данный способ нецелесообразным для переработки шламов электрорафинирования меди.

1.4 Обзор способов выделения свинца из шламов медного электролиза

Основная форма нахождения свинца в анодных шламах – сульфатная, лишь небольшая его часть свинца может быть связана с сурьмой в двойные оксиды $2PbO \cdot Sb_2O_3$ [1,2]. На сегодняшний день извлечение свинца из шлама электрорафинирования меди в товарный продукт не предусмотрено на перерабатывающих предприятиях: большая часть свинца переходит в шлак восстановительной плавки обезмеженного шлама на сплав Доре, где его содержание может достигать более 30 % [2,32]. Но ряд работ посвящен гидрометаллургическому извлечению свинца.

Известен способ двухстадийной обработки шлама электрорафинирования меди, содержащего свинец, растворами гидроксида натрия [2,56,80]. На первой стадии 3-5 % раствором NaOH при температуре 50-60°С в течение 30-60 минут удаляется основная масса сульфатной серы за счет перехода $PbSO_4$ (растворимость $4 \cdot 10^{-2}$ г/л) в менее растворимый $Pb(OH)_2$ (растворимость $1,2 \cdot 10^{-3}$ г/л) [35]. На второй стадии осадок, содержащий гидроксид свинца, подвергается обработке 18-20 % раствором NaOH при температуре 70-90 °С в течение 3 часов. Общее извлечение свинца составляет 55-65 %. Двустадийность процесса и возможность образования щелочных аэрозолей при низком общем извлечении свинца делают данный способ нецелесообразным для извлечения свинца из шламов электрорафинирования меди.

Авторами работы [81] была установлена возможность повышения извлечения свинца из шламов в раствор до 80 % при одностадийном щелочном выщелачивании, для которого необходимо, чтобы соотношение концентраций $NaOH:Na_2SO_4$ в растворе было не менее (3,75-7,50):1, что позволяет извлечь до 80 % свинца в течение 5 часов при нагреве пульпы от 45 до 95 °С со скоростью 0,2…1,0 °С/мин. Однако сложность извлечения свинца из получаемых

растворов и регенерации раствора выщелачивания ограничивает применение данного способа для удаления свинца из шламов электрорафинирования меди.

В работе [82] был разработан способ перевода в раствор свинца из обезмеженного анодного шлама насыщенным раствором NaCl (≈315 г/л) при Т:Ж=1:(3-10), температуре 70-95 °С в течение 0,5-2 ч, что делает возможным его извлечение на уровне 99 %. Существенным недостатком способа является потери серебра в насыщенном ионами Cl^- растворе (рисунок 14), которые могут достигать более 2 % [2,58], вследствие растворения AgCl ($L_{AgCl}=1{,}8\cdot10^{-10}$), присутствующего в шламе с образованием комплексного иона $[AgCl_2]^-$ ($K_{уст}=10^{5{,}25}$) [35].

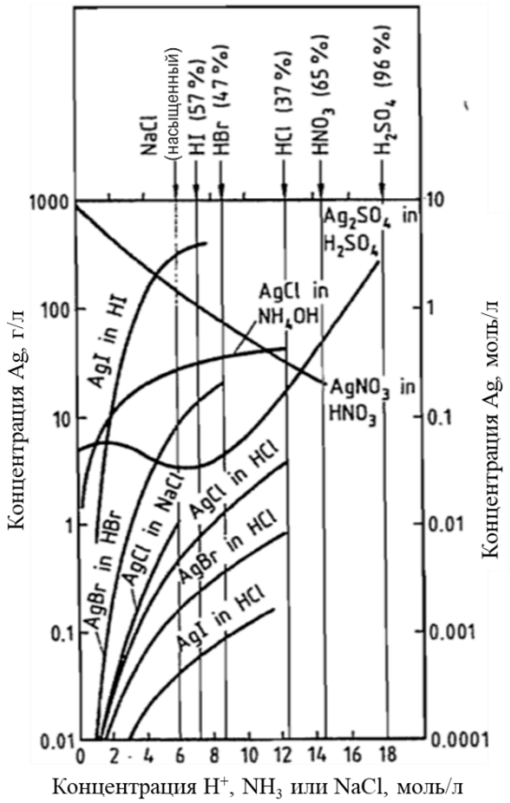


Рисунок 14 – Растворимость соединений серебра в водных растворах при 20 °С [58]

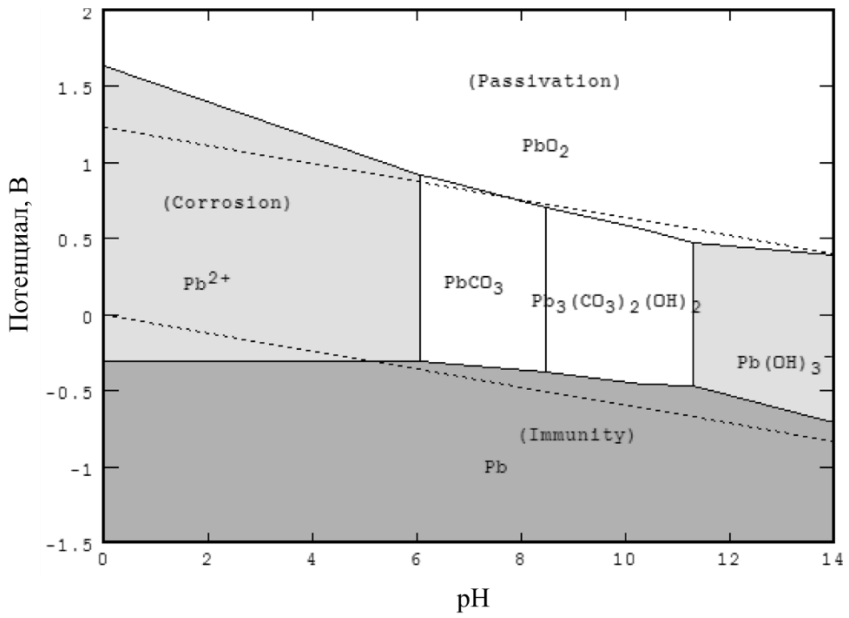
По данным работы [83], возможен перевод в раствор до 70 % Pb и около 90 % Sb выщелачиванием смесью 50-200 г/л глицерина, 50-100 г/л гидроксида натрия в присутствии сахара, необходимого для восстановления Sb(V) до Sb(III), при Т:Ж = 1:2,75; температуре 70-90 °С в течение 2-3 часов. Но невысокое извлечение свинца, а также повышенная вязкость глицератных растворов и сложность разделения свинца и сурьмы делают применение восстановительной щелочно-глицератной обработки нецелесообразной.

Известен способ выщелачивания до 80 % сульфата свинца раствором Трилона Б (расход 4,66 г на 1 г Pb) в присутствии гидроксида натрия (C_{NaOH}=50 г/л) при Т:Ж =1:10,

температуре 20-25 °С в течение 10-15 минут [80]. Замена Трилона Б на оксиэтилидендифосфоновую кислоту (ОЭДФ) позволяет снизить Т:Ж до 1:6,5 и извлечь 80 % свинца при расходе ОЭДФ 1,68 кг/кг Pb в щелочном растворе (C_{NaOH}=100 г/л). Применение способа отличается невысоким извлечением свинца в раствор выщелачивания и многостадийностью получения свинца из раствора выщелачивания [84].

Авторами патента [85] предложен способ удаления свинца из обезмеженных шламов электролиза вторичной меди 20 % раствором диэтилентриамина при Т:Ж=1:3,33 без нагрева в течение 30 минут. Но авторами [85] не уточнена величина извлечения, и в работе [86] высказано сомнение о работоспособности данного способа, так как он нигде не подтвержден.

В статье [87] рассмотрен способ растворения свинца из обезмежженного анодного шлама уксусной кислотой с предварительной карбонизацией. Шлам после удаления меди подвергается карбонизации раствором 0,6 моль/л Na_2CO_3 при Т:Ж=1:3, температуре 40 °С в течение 3 часов. В процессе карбонизации сульфат свинца переходит в менее растворимый карбонат: $L_{PbSO_4}=1{,}7\cdot10^{-8}$, $L_{PbCO_3}=3{,}6\cdot10^{-14}$ [35]. Полученный карбонизированный осадок выщелачивается раствором 1 моль/л CH_3COOH без нагрева в течение 2-3 часов. Общее извлечение свинца составляет более 90 %. При карбонизации на форму соединения свинца в осадке влияет pH раствора (рисунок 15) [88-90]: при pH 7…8,5 образуется карбонат свинца $PbCO_3$, а при 8,5…11,5 – гидрокарбонат свинца $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$.



t=25 °C, P=1 атм, $[Pb^{2+}]=10^{-6}$ *моль/л,* $[CO_3^{2-}]=0{,}001$ *моль/л*

Рисунок 15 – Диаграмма Пурбе Pb-CO_3-H_2O [88]

Карбонизация сульфата свинца в шламе электрорафинирования меди может быть одновременно проведена в процессе низкотемпературного аммиачно-аммонийного

выщелачивания при использовании аммонийных карбонатсодержащих солей – карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$ или гидрокарбоната аммония NH_4HCO_3 – с последующим выщелачиванием свинца из обезмеженного шлама раствором уксусной кислоты.

1.5 Цель и задачи работы

Анализ открытых источников литературы выявил крайнюю ограниченность сведений о технологиях переработки анодных шламов электрорафинирования вторичной меди. Только в работе [2] представлена технологическая схема переработки шламов из вторичного сырья (рисунок 16).

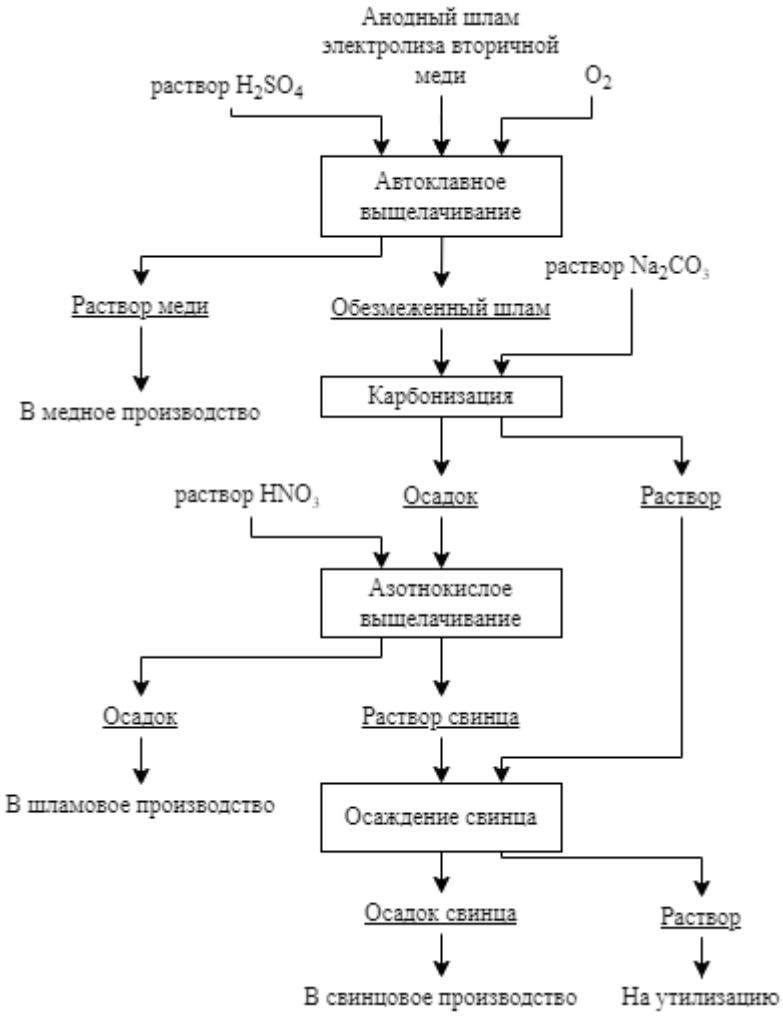


Рисунок 16 – Технологическая схема переработки шламов из вторичного сырья [2]

Недостатки приведенной на рисунке 16 технологической схемы переработки шламов из вторичного сырья следующие:

– нерациональность применения автоклавного выщелачивания, используемого для разрушения селенидов и теллуридов, содержание которых в шламах электрорафинирования вторичной меди составляют доли процента и менее (таблица 2);

– возможность потерь до 10 % серебра при азотнокислотном выщелачивании осадка после карбонизации и протекания побочных нежелательных реакций образования нитрозных газов;

– отсутствие блока получения оловосодержащего продукта, что существенно при возможном содержании олова в шламе более 5 %.

С учетом вышеизложенного и современных требований к технологиям по ресурсо- и энергосбережению, стимулированию разработки «зеленых» технологий в рамках реализации концепции устойчивого развития, а также особенности состава шламов электрорафинирования вторичной меди исследование и разработка энергоэффективной технологии переработки анодных шламов электролиза вторичной меди актуальна.

Цель работы: разработка энерго- и ресурсосберегающего гидрометаллургического способа переработки шлама ЭРВМ, обеспечивающего селективность извлечения макрокомпонентов и эффективное концентрирование благородных металлов.

Задачи работы:

– исследовать химический, фазовый и гранулометрический составы образцов шлама ЭРВМ;

– определить возможность селективного разделения макрокомпонентов шлама ЭРВМ (Cu, Ag, Pb, Sn, Ba) в системах шлам–H_2SO_4–H_2O, шлам–H_2SO_4–H_2O_2–H_2O и при последующей переработке продуктов выщелачивания;

– установить условия селективного извлечения макрокомпонента (Cu) на основании комплексных исследований особенностей поведения компонентов шламов ЭРВМ в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4^+–H_2O–O_2;

– изучить возможность селективного извлечения Pb и Ba из обезмеженных шламов ЭРВМ для повышения эффективности концентрирования Ag и БМ;

– исследовать кинетику процесса азотнокислотного выщелачивания Ag в присутствии пероксида водорода из шлама ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu, Pb, Ba) для определения оптимальных технологических режимов, обеспечивающих подавление выделения нитрозных газов;

– предложить принципиальную схему гидрометаллургической комплексной переработки шламов ЭРВМ, обеспечивающую высокое селективное извлечение макрокомпонентов (Cu, Pb, Ba, Ag, Sn) в продукты, полупродукты и эффективное концентрирование БМ.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Характеристики исходных материалов

В исследованиях были использованы два образца шлама электролитического рафинирования вторичной меди (ЭРВМ) предприятия ООО «ПромТех Рециклинг».

Химический и фазовый состав шламов электролитического рафинирования вторичной меди. Анализ химического и фазового состава объектов исследования выполнен на рентгенофлуоресцентном спектрометре WorkStation ARL 9900 и приведен в таблицах 3 и 4, соответственно. Дифрактограммы образцов шламов ЭРВМ приведены в приложении А.

Таблица 3 – Химический состав шламов ЭРВМ

Образец	Содержание компонентов, % масс.															
	Cu	Ag	Au	Pb	Sn	Ba	SiO_2	Al_2O_3	Ni	Sb	Se	Te	Cl	As	Прочие	Сумма
Шлам-1	9,62	5,60	0,101	18,08	15,73	7,73	1,00	1,15	0,25	0,82	0,30	0,15	0,32	0,44	38,709	100,00
Шлам-2	55,12	2,43	0,004	9,24	3,72	5,45	1,21	0,52	0,19	0,18	0,02	0,11	0,25	0,03	21,386	100,00

Таблица 4 – Фазовый состав шламов ЭРВМ

Фаза	Содержание, %	Фаза	Содержание, %
Шлам-1		*Шлам-2*	
$PbSO_4$	25,0	Cu_2O	26,3
SnO_2	20,0	$PbSO_4$	13,5
$BaSO_4$	13,1	$BaSO_4$	9,3
Cu_2O	9,1	$Cu_4(OH)_6SO_4$ (соответствует брошантиту)	6,4
Ag	4,1		
$CuPbSO_4(OH)_2$ (соответствует линариту)	2,0	SnO_2	4,8
$Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ (соответствует кобяшевиту)	2,0	Cu	2,0
Сумма кристаллических фаз	**75,3**	**Сумма кристаллических фаз**	**62,2**
Рентгеноаморфная фаза	24,7	Рентгеноаморфная фаза	37,8
Сумма	100,0	Сумма	100,0

Из таблицы 3 видны значительные колебания химического состава шламов ЭРВМ, предположительно обусловленные составом исходного сырья для рафинирования меди, его режимами процесса. В составе *шлама-2* отмечается повышенное содержание меди, которое составляет 55,12 %, в то время как в составе *шлама-1* обнаружено значительное количество свинца и олова равное 18,08 и 15,73 %, соответственно. Содержание ««прочих» в *шламе-1* составляет 38,709 % и по данным химического анализа из них около 60 % приходится на кислород и серу, а для *шлама-2* – 21,386 %, из которых более 77 % являются кислород и сера.

Главными отличиями шлама электролитического рафинирования вторичной меди от шлама электролиза первичной меди является пониженное содержание селена и теллура,

примерно в 10-100 раз, что делает нецелесообразным применение капиталоемкого сернокислотного автоклавного обезмеживания, при этом содержание олова в шламе на порядок выше.

Согласно таблице 4 в составе *шлама-1* обнаружены новые фазы, соответствующие вторичным минералам меди: линариту $CuPbSO_4(OH)_2$, кобяшевиту $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$; а в *шламе-2* – брошантиту $Cu_4(OH)_6SO_4$, упоминания о которых в известных работах по переработке медеэлектролитных шламов отсутствуют [2,15,17-19,25,26,28-32]. Также выявлено высокое содержание аморфной фазы равное 24,7 и 37,8 % для *шлама-1* и *шлама-2*, соответственно. Этим обусловлена целесообразность расчета рациональных составов объектов исследования, представленные в таблице 5 и 6.

Таблица 5 – Рациональный состав шлама ЭРВМ (*шлам-1*), в % масс.

Фаза	Компонент											Итого
	Pb	Sn	Cu	Ba	Ag	SiO_2	Se	Te	S	O	Прочие	
$PbSO_4$	17,05								2,63	5,27		24,95
SnO_2		15,73								4,24		19,97
$BaSO_4$				7,73					1,80	3,60		13,13
Cu_2O			8,05							1,01		9,06
Ag					4,11							4,11
$CuPbSO_4(OH)_2$	1,03		0,32						0,16	0,48	0,01	2,00
$Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$			0,93						0,19	0,84	0,04	2,00
AgCl					0,97						0,32	1,29
SiO_2						1,00						1,00
Cu_2Se			0,32				0,20					0,52
Ag_2Te					0,25			0,15				0,40
Ag_2Se					0,27		0,10					0,37
Прочие									2,76		18,44	21,20
Всего	18,08	15,73	9,62	7,73	5,60	1,00	0,30	0,15	7,54	15,44	18,81	100,00

Таблица 6 – Рациональный состав шлама ЭРВМ (*шлам-2*), в % масс.

Фаза	Компонент											Итого
	Cu	Pb	Ba	Sn	Ag	SiO_2	Se	Te	S	O	Прочие	
Cu_2O	23,36									2,94		26,30
$PbSO_4$		9,24							1,43	2,85		13,52
$BaSO_4$			5,45						1,27	2,54		9,26
$Cu_4(OH)_6SO_4$	3,60								0,45	2,35		6,40
SnO_2				3,72						1,00		4,72
Cu	2,00											2,00
Ag					1,47							1,47
SiO_2						1,21						1,21
AgCl					0,75						0,25	1,00
Ag_2Te					0,18			0,11				0,29
Ag_2Se					0,03		0,01					0,04
Cu_2Se	0,02						0,01					0,03
Прочие	26,14								1,66		5,96	33,76
Всего	55,12	9,24	5,45	3,72	2,43	1,21	0,02	0,11	4,81	11,68	6,21	100,00

Из таблицы 5 видно, что около 47 % от общей массы объекта исследования (*шлам-1*) составляют свинец- и олово-содержащие соединения, извлечение которых в технологии

переработки шламов на сплав Доре не предусмотрено [2,15,17-19,25,26,28-32]. Общая доля меди в шламе составляет 9,62 % и 83,7 % от ее общего количества содержится в фазе Cu_2O, а остальная распределена между $CuPbSO_4(OH)_2$, $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ и Cu_2Se. 73,4 % серебра находится в шламе в металлическом состоянии, 17,3 % в виде хлорида серебра, а остальное количество распределено между теллуридом и селенидом серебра.

Согласно таблице 6 медь, содержание которой в *шламе-2* составляет 55,12 %, распределена на 42,4; 6,5; 3,6 и 47,5 % между фазами Cu_2O; $Cu_4(OH)_6SO_4$; металлической Cu и прочими, соответственно. Высокое содержание меди в «прочих» связано с неиндентифицированными рефлексами при рентгенофазовом анализе (Приложение А). Серебро сосредоточено в четырех фазах: металлическом серебре, в котором содержится 69,1 % от общего количества Ag, хлориде, теллуриде и селениде серебра.

Гранулометрический состав шламов ЭРВМ. Гранулометрический анализ объектов исследования выполнен на лазерном анализаторе размеров частиц MicroSizer 201 C (ВА Инсталт, Россия) и приведен в таблице 7.

Таблица 7 – Интегральный гранулометрический состав шламов ЭРВМ

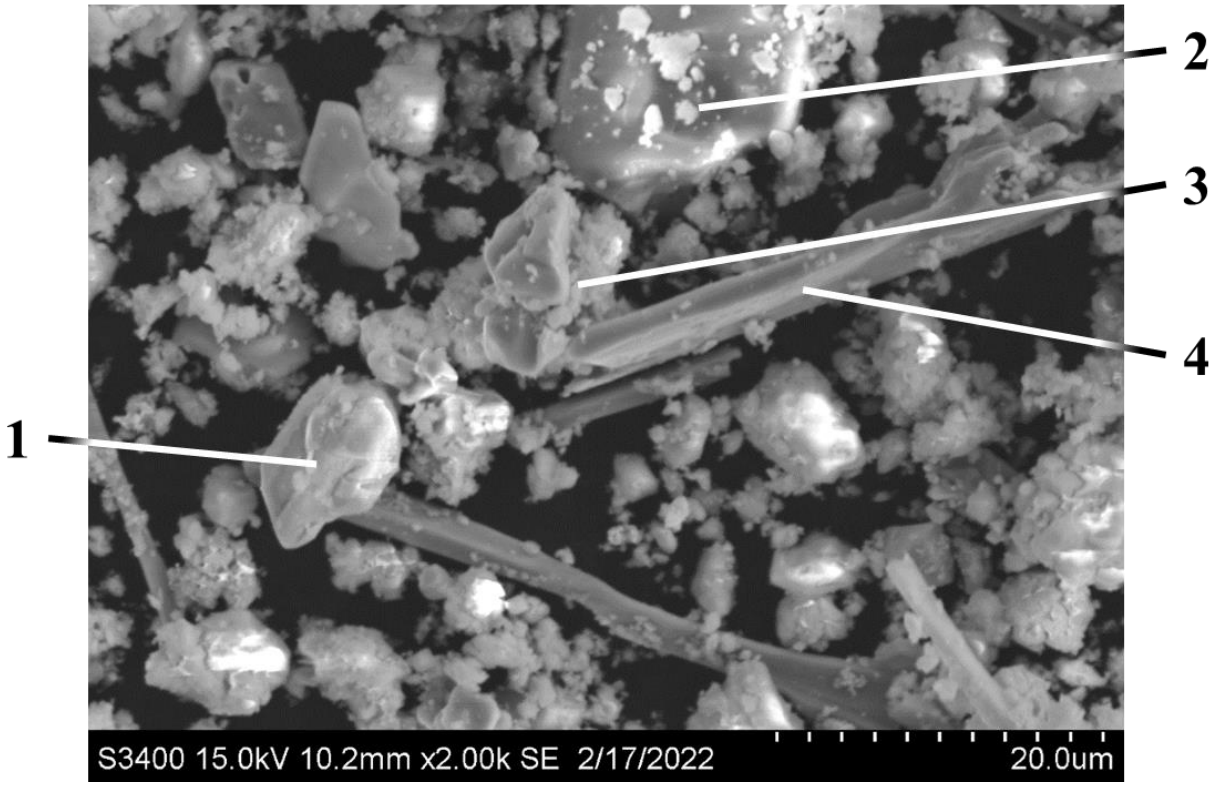
Образец	Доля частиц с диаметром от 0 до максимального во фракции, %	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Шлам-1	Максимальный диаметр частиц фракции, мкм	3,38	4,71	6,49	8,78	11,7	15,5	21,3	33,5	205	600
Шлам-2	Максимальный диаметр частиц фракции, мкм	1,88	4,09	9,49	16,7	22,8	29,3	37,0	48,2	69,7	600

Из таблицы 7 видно, что *шлам-1* и *шлам-2* ЭРВМ представляет собой мелкодисперсный материал с содержанием фракций менее 33,5 и 48,2 мкм более 80 %, соответственно, что необходимо для гидрометаллургической переработки. Плотность объектов исследования *шлама-1* и *шлама-2* составляет 4280 и 5260 кг/м^3, соответственно.

Микрофотографии объектов исследования, полученные на сканирующем электронном микроскопе S-3400N, представлены на рисунках 17 и 18.

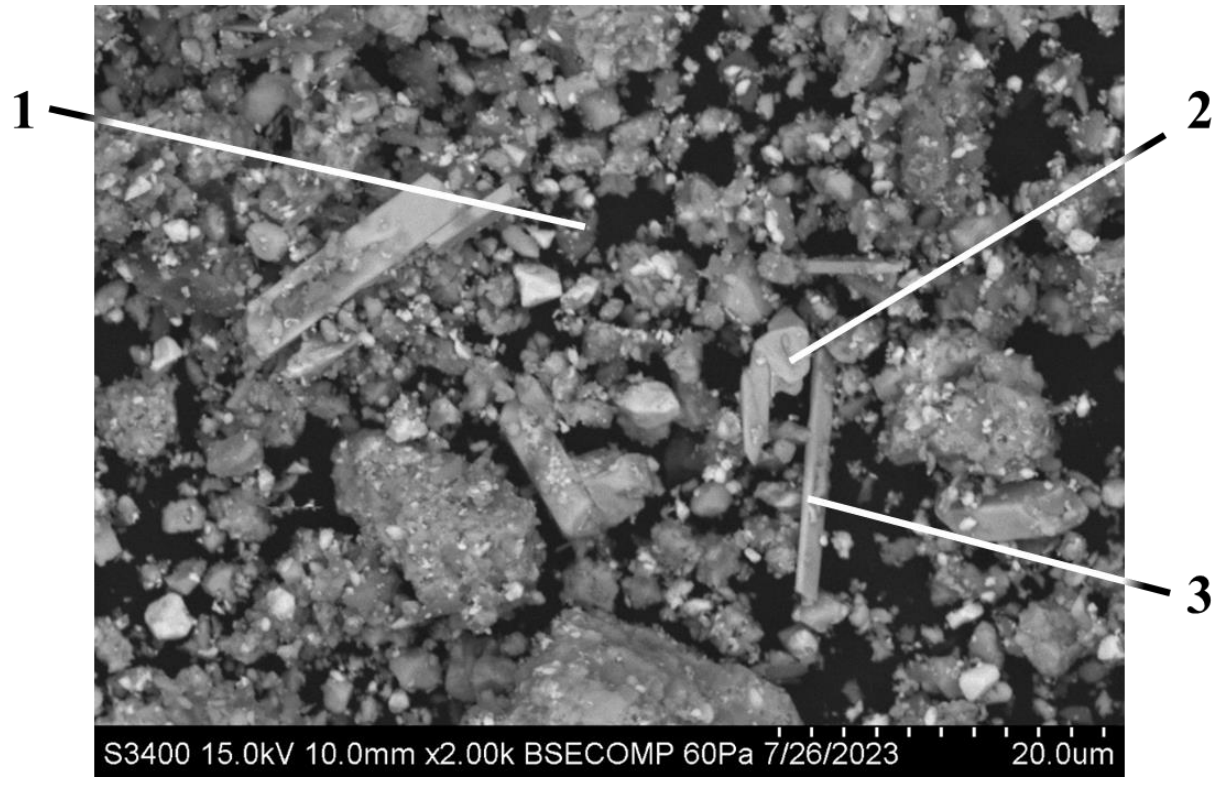
Характеристики реагентов. Для переработки шламов ЭРВМ и анализа продуктов были использованы реагенты, характеристики которых приведены в таблице 8.

Дистиллированная вода, соответствующая ГОСТ 6709-72 [91], применялась при приготовлении растворов реагентов и на операциях промывки осадков выщелачивания.



1,4 - SnO_2; *2* - $CuPbSO_4(OH)_2$; *3* - $PbSO_4$

Рисунок 17 - Микрофотография шлама объекта исследования (*шлам-1*)



1 – Cu_2O; *2* - $PbSO_4$; *3* - SnO_2

Рисунок 18 - Микрофотография шлама объекта исследования (*шлам-2*)

Таблица 8 – Характеристика применяемых реагентов

Реагент	ГОСТ	Реагент	ГОСТ, ТУ
Аммиак водный чда	ГОСТ 3760-79	Кислота серная хч	ГОСТ 4204-77
Аммоний сернокислый хч	ГОСТ 3769-78	Кислота соляная хч	ГОСТ 3118-77
Аммоний углекислый кислый 99,68 %	Импортный	Кислота уксусная хч	ГОСТ 61-75
Аммоний хлористый хч	ГОСТ 3773-72	Крахмал растворимый чда	ГОСТ 10163-76
Барий сернокислый 98,4 %	Импортный	Пероксид водорода марка А	ТУ 2123-002-25665344-2008
Глюкоза (декстроза) моногидрат	ГОСТ 975-88	Натрий гидроксид чда	ГОСТ 4328-77
Калий йодистый 99,8 %	Импортный	Натрий сернистый 9-водный, чда	ГОСТ 2053-77
Калий роданистый чда	ГОСТ 4139-75	Натрий серноватистокислый 5-водный, чда	ГОСТ 27068-86
Кислота азотная хч	ГОСТ 4461-77	Натрий сернистокислый, б/в	ТУ 113-08-05202111-24-92
Кислота аскорбиновая чда	ГОСТ 4815-76	Натрий углекислый ч	Импортный

2.2 Оборудование и методики исследований

Обжиг. Предварительная термическая обработка шлама ЭРВМ методом обжига были проведены в муфельной печи LV 3/11 (Nabertherm, Германия), обеспечивающей 6-кратный воздухообмен в минуту в камере печи с предварительным его нагревом. Основные технические данные и характеристики муфельной печи LV 3/11 (рисунок 19) приведены в таблице 9.

Рисунок 19 – Муфельная печь Nabertherm LV 3/11

Таблица 9 – Основные технические данные и характеристики муфельной печи LV 3/11

Наименование основного параметра и размерность	Норма
Максимальная температура нагрева, ºС	1100
Стабильное поддержание температуры, ºС	±10
Объем камеры печи, л	3
Мощность, кВт	1,2
Размеры камеры печи, мм не более Ширина Глубина Высота	 180 150 120
Габаритные размеры печи, мм не более Ширина Глубина Высота	 345 390 810

В исследованиях влияния предварительного обжига навеску шлама ЭРВМ (*шлам-1*) массой 5 г загружали в алундовые тигли и помещали в муфельную печь для обжига при температурах 500; 600; 700 и 800 °С. Выбор температур обусловлен производственной практикой окислительного обжига медеэлектролитных шламов [2]. Продолжительность обжига составляла 1 час. Огарки взвешивали на лабораторных технических весах SPS 202 (OHAUS, США) для определения выхода огарка от массы исходного шлама ЭРВМ и далее подвергали выщелачиванию в растворе серной кислоты в присутствии пероксида водорода по методике I, приведенной ниже.

СВЧ-обработка. Предварительная термическая обработка шлама ЭРВМ методом СВЧ выполнена с применением лабораторной микроволновой печи HLL MW 4000 (Landgraf, Германия), представленной на рисунке 20. Основные технические характеристики микроволновой печи HLL MW 4000 приведены в таблице 10.

Рисунок 20 – Микроволновая печь Landgraf HLL MW 4000

Таблица 10 – Основные технические характеристики микроволновой печи HLL MW 4000

Наименование основного параметра и размерность	Норма
Мощность (максимальная), Вт	800
Количество уровней регулировки мощности	5
Размеры камеры печи, мм не более Ширина Глубина Высота	 285 287 202
Габаритные размеры печи, мм не более Ширина Глубина Высота	 450 500 320

Для исследования влияния предварительной СВЧ-обработки был использован метод планирования эксперимента – полный факторный эксперимент (ПФЭ) [92,93]. Алундовый тигель с навеской шлама ЭРВМ (*шлам-1*) массой 5 г помещали в микроволновую печь. Мощность СВЧ-обработки составляла 300 и 530 Вт, продолжительность воздействия 5 и 9 минут, что обусловлено современными требованиями к энергосбережению и предотвращением оплавления материала [94] и далее подвергали выщелачиванию в растворе серной кислоты в присутствии пероксида водорода по методике I, приведенной ниже.

Кислотное выщелачивание шлама (*шлам-1*) проводили в растворе серной кислоты с концентрацией 150 г/л, соответствующей концентрации серной кислоты в процессе электролиза меди (методика I). В качестве окислителя использовали пероксид в количестве соответствующем 20-кратному избытку от СНК (см. реакции 17-27, таблица 13) с учетом возможного его разложения и потерь с побочными реакциями, что соответствовало концентрации пероксида водорода в растворах выщелачивания 2 моль/л. В раствор при Ж:Т=10:1 без нагрева (t=24±1 °С) дозировали навеску исследуемого материала общей массой 5 г. Перемешивание пульпы осуществляли магнитной мешалкой RCT basic (IKA, Германия). Общая продолжительность выщелачивания составляла от 0,5 до 1 часа. Полученную пульпу фильтровали на воронке Бюхнера через фильтр «синяя» лента, осадок на фильтре промывали водой (Ж:Т~5:1), раствор выщелачивания и промвода объединяли и анализировали на содержание меди фотоколориметрическим методом с применением фотоколориметра КФК-2 по окраске аммиачного комплекса и содержание серебра гравиметрией (осаждением хлорида серебра, сушкой и взвешиванием его на аналитических весах XS 204 (MettlerToledo, Швейцария)). Осадок выщелачивания после сушки в лабораторном шкафу 2В 151 (SNOL, Россия) взвешивали на лабораторных технических весах SPS 202 (OHAUS, США) для определения выхода осадка.

Аммиачно-аммонийное выщелачивание шлама (*шлам-2*) выполнено с использованием метода планирования эксперимента (ПФЭ) [92,93], которое проводили при мольном соотношении количества [$NH_3 \cdot H_2O$] к количеству [NH_4^+] (Ѳ) от 1 до 3 моль/моль и

минимальном избытке $NH_3 \cdot H_2O/NH_4^+$ от СНК реакции (34) (χ) от 10 до 20 %, которые в соответствии с результатами термодинамического анализа в аммиачно-аммонийном растворе в системе $NH_3 \cdot H_2O–NH_4^+–HCO_3^-–H_2O$ являются предпочтительными для достижения ресурсо- и энергосбережения (методика II). С целью повышения селективности извлечения меди в раствор выщелачивания и снижения перехода свинца в раствор обезмеживания в реакционную систему [$NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+$] добавлен NH_4HCO_3 в 3-кратном избытке от СНК реакции (59, таблица 18), что составляет 2 % от общего расхода компонентов реакционной смеси для конверсии сульфата свинца в менее растворимые карбонатные соединения. В качестве окислителя подавали воздух, расход ($v_{воздух}$) которого составил 95±2 л/ч. В раствор при Ж:Т от 5:1 до 12:1 без нагрева (t=24±1 °С) дозировали навеску исследуемого материала общей массой 10 г. Перемешивание пульпы осуществляли магнитной мешалкой RCT basic (IKA, Германия). Процесс проводили в течение 3 часов с измерением окончательного pH и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) пульпы с помощью прибора 4100 (АНИОН, Россия), оснащенного стеклянным pH-электродом ЭС-10603/7, платиновым электродом ЭПВ-1 и электродом сравнения ЭСр-10103/3,5. Полученную пульпу фильтровали на воронке Бюхнера через фильтр «синяя» лента, осадок на фильтре промывали аммиачной водой концентрацией 0,1 моль/л (Ж:Т~1:1), а затем дистиллированной водой, раствор выщелачивания и промвода объединяли и анализировали на содержание меди йодометрическим титрованием тиосульфатом натрия и содержание серебра гравиметрией (осаждением йодида серебра, сушкой и взвешиванием его на аналитических весах XS 204 (Mettler Toledo, Швейцария)). Осадок выщелачивания после сушки в лабораторном шкафу 2В 151 (SNOL, Россия) взвешивали на лабораторных технических весах SPS 202 (OHAUS, США) для определения выхода осадка и анализа на остаточное содержание меди йодометрическим титрованием тиосульфатом натрия.

Исследования по влиянию величины ОВП пульпы на переход серебра из шлама ЭРВМ (*шлам-2*) в раствор аммиачно-аммонийного выщелачивания (методика III) проведены на укрупненных пробах по 80 и 160 г при Ж:Т=12:1, Ѳ=2 моль/моль, χ=20 %, без нагрева (t=24±1 °С) и $v_{воздух}$=190±1 л/ч до установления ОВП пульпы не менее 190 и не более 360 мВ относительно стандартного водородного электрода (СВЭ) (не менее -18 и не более 152 мВ относительно хлорсеребряного электрода (ХСЭ)). Перемешивание пульпы осуществляли магнитной мешалкой RCT basic (IKA, Германия). Обработку полученной пульпы проводили аналогично методике II, описанной ранее.

Исследования по влиянию расхода NH_4HCO_3 на степень конверсии $PbSO_4$ в шламе ЭРВМ (*шлам-2*) при аммиачно-аммонийном выщелачивании меди (методика IV) были выполнены при расходе NH_4HCO_3 от 1,1, соответствующего ТНК, до 4 моль/моль $PbSO_4$ при

Ж:Т=12:1, Ѳ=2 моль/моль, χ=20 %, без нагрева (t=24±1 °С) и $v_{воздух}$=190±1 л/ч до установления окислительно-восстановительного потенциала пульпы +260±10 мВ СВЭ (52±10 мВ относительно ХСЭ). Перемешивание пульпы осуществляли магнитной мешалкой RCT basic (IKA, Германия). Обработку полученной пульпы проводили аналогично методике II, описанной ранее.

Кинетические исследования аммиачно-аммонийного выщелачивания шлама (методика V) проведены в реакторе с водяной рубашкой. В аммиачно-аммонийный раствор ($NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–NH_4HCO_3–H_2O) при Ѳ=2 моль/моль и суммарной концентрации [$NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+$] ($C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$) от 0,5 до 3,5 моль/л, Ж:Т=100:1, температуре от 15 до 45 ºС дозировали навеску исследуемого материала общей массой 1 г и подавали кислород качестве окислителя, расход которого составлял от 18±1 до 155±2 л/ч. Перемешивание пульпы осуществляли магнитной мешалкой RCT basic (IKA, Германия). Общая продолжительность выщелачивания составляла 30 минут. В ходе эксперимента отбирали пробы раствора выщелачивания и анализировали на содержание меди йодометрическим титрованием тиосульфатом натрия. Суммарный объем отобранных проб не превышал 5 % от объема раствора. На основании полученных результатов были построены зависимости степени выщелачивания от продолжительности процесса при температуре от 15 до 45 ºС и $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ 1 и 2 моль/л для определения энергии активации, и при концентрациях буферной смеси $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ от 0,5 до 3,5 моль/л и температуре 25 ºС для определения порядка по реагенту. Построены зависимости $\ln(d\alpha/d\tau) - 1/T$ и $\ln(d\alpha/d\tau) - \ln C$, где $d\alpha/d\tau$ – угловые коэффициенты касательных при значениях степени выщелачивания α=0 и по тангенсу углов наклона зависимости определены энергия активации и порядки по реагенту, соответственно.

Изучение кинетики выщелачивания шлама ЭРВМ (методика V), а также опыты по конверсии чистого сульфата бария в карбонат (методика VII) и конверсии сульфата бария в обессвинцованном шламе[2] (методика VIII), кинетики выщелачивания серебра из шлама после удаления бария (методика XII) были выполнены с использованием жидкостного термостата ЛАБ-ТЖ-ТС-01/8-100 предназначенного для термостатирования внешнего контура. Технические характеристики термостата ЛАБ-ТЖ-ТС-01/8-100 представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Технические характеристики термостата ЛАБ-ТЖ-ТС-01/8-100

Наименование основного параметра и размерность	Норма
Предельное регулирование температуры, ºС	+10…+100
Стабильное поддержание температуры, ºС	±0,1
Объем рабочей ванны, л	8
Габаритные размеры, мм не более Ширина Глубина Высота	 184 330 400

[2] шлам ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu,Pb)

Выщелачивание свинца из обезмеженного шлама (осадка аммиачно-аммонийного выщелачивания) осуществлено с использованием метода планирования эксперимента (ПФЭ) [92,93] раствором уксусной кислоты (методика VI) с концентрацией CH_3COOH от 50 до 300 г/л при температуре от 25 до 40 ºС и продолжительности от 1 до 3 часов. В раствор при Ж:Т=5:1 без нагрева (t=24±1 °С) дозировали навеску исследуемого материала общей массой 10 г. Перемешивание пульпы осуществляли магнитной мешалкой RCT basic (IKA, Германия). Полученную пульпу фильтровали на воронке Бюхнера через фильтр «синяя» лента, осадок на фильтре промывали водой (Ж:Т~5:1), раствор выщелачивания и промвода объединяли и анализировали на содержание свинца гравиметрическим методом (осаждением сульфата свинца, сушкой и взвешиванием его на технических весах SPS 202 (OHAUS, США)). Осадок выщелачивания после сушки в лабораторном шкафу 2В 151 (SNOL, Россия) взвешивали на лабораторных технических весах SPS 202 для определения выхода осадка.

Опыты по конверсии чистого сульфата бария в карбонат (методика VII)) выполнены с использованием метода планирования эксперимента (ПФЭ) [92,93] при расходе Na_2CO_3 от 3,375 до 6,75 кг/кг $BaSO_4$ в щелочном растворе (C_{NaOH}=40 г/л) для снижения влияния гидролиза Na_2CO_3 с концентрацией карбоната натрия с концентрацией Na_2CO_3 от 200 до 225 г/л при температуре от 55 до 95 ºС и продолжительности конверсии от 1 до 3 часов. В раствор при Ж:Т=30:1 дозировали навеску исследуемого материала общей массой 5 г. Перемешивание пульпы осуществляли магнитной мешалкой RCT basic (IKA, Германия). Полученную пульпу фильтровали на воронке Бюхнера через фильтр «синяя» лента, осадок на фильтре промывали водой (Ж:Т~5:1). Осадок конверсии после сушки в лабораторном шкафу 2В 151 (SNOL, Россия) взвешивали на лабораторных технических весах SPS 202 (OHAUS, США) для определения выхода осадка и отправляли на выщелачивание раствором уксусной кислоты.

Осадок после конверсии, содержащий карбонат бария, выщелачивали раствором уксусной кислоты с концентрацией CH_3COOH 100±20 г/л при Ж:Т=4:1, без нагрева (t=24±1 °С) в течение 0,5 ч. Уксуснокислое выщелачивание осадка карбоната бария обеспечивает 98-100 %-ное извлечение бария в раствор. Полученную пульпу фильтровали на воронке Бюхнера через фильтр «синяя» лента, осадок на фильтре промывали водой (Ж:Т~5:1), раствор выщелачивания и промвода объединяли и анализировали на содержание бария гравиметрией (осаждением сульфата бария, сушкой и взвешиванием его на аналитических весах XS 204(MettlerToledo, Швейцария)). Осадок выщелачивания после сушки в лабораторном шкафу 2В 151 (SNOL, Россия) взвешивали на лабораторных технических весах SPS 202 (OHAUS, США) для определения выхода осадка.

Опыты по конверсии сульфата бария в карбонат обессвинцованном шламе (методика VIII) были проведены при расходе Na_2CO_3 от 3,75 до 6,75 кг/кг $BaSO_4$ в растворе, содержащем NaOH от 0 до 40 г/л и концентрацией Na_2CO_3 225 г/л при температуре 95±2 ºС и продолжительности конверсии 3 часа. Перемешивание пульпы осуществляли магнитной мешалкой RCT basic (IKA, Германия). Обработку полученной пульпы проводили аналогично методике VIII, описанной ранее.

Эксперименты по восстановлению хлорида серебра в обессвинцованном шламе (методика IX) при конверсии сульфата бария были осуществлены с расходом Na_2CO_3 6,25 кг/кг $BaSO_4$ в щелочном растворе (C_{NaOH}=40 г/л) и концентрацией Na_2CO_3 225 г/л при температуре 95±2 ºС и продолжительности конверсии 3 часа. В качестве восстановителя использовали D-глюкозу ($C_6H_{12}O_6$) при ее расходе от 0 до 1,5 моль/моль. Перемешивание пульпы осуществляли магнитной мешалкой RCT basic (IKA, Германия). Обработку полученной пульпы проводили аналогично методике VIII, описанной ранее. Осадок после удаления бария анализировали на содержание хлора на рентгенофлуоресцентном спектрометре WorkStation ARL 9900.

Опыты по извлечению золота и серебра из обессвинцованного шлама (методика X) были выполнены при Ж:Т=4:1, температуре 75±2,5 ºС и продолжительности 40 минут в царской водке (объемное соотношение кислот HNO_3:HCl=1:3). Масса навески составляла 10 г. Перемешивание пульпы осуществляли магнитной мешалкой RCT basic (IKA, Германия). Полученную пульпу фильтровали на воронке Бюхнера через фильтр «синяя» лента, осадок на фильтре промывали водой (Ж:Т~5:1), раствор выщелачивания и промвода объединяли и направляли на дальнейшую переработку. Осадок выщелачивания после сушки в лабораторном шкафу 2В 151 (SNOL, Россия) взвешивали на лабораторных технических весах SPS 202 для определения выхода осадка.

Фильтрат царсководочного выщелачивания подвергали денитрации сульфаминовой кислотой при температуре 40…60 ºС до окончания выделения газов, после чего в раствор дозировали пиросульфит натрия для осаждения золота и серебра из раствора в концентрат благородных металлов до достижения ОВП менее 350 мВ относительно СВЭ. Обработку полученной пульпы проводили аналогично пульпе царсководочного выщелачивания, описанной ранее. Содержание элементов в концентрате благородных металлов устанавливали на сканирующем электронном микроскопе S-3400N.

Извлечение серебра из осадка царсководочного выщелачивания проводили аммиачным раствором тиосульфата натрия, содержащим 0,6 моль/л $Na_2S_2O_3$ и 1 моль/л $NH_3 \cdot H_2O$ при Ж:Т=4:1, без нагрева и продолжительности 0,5 ч. Перемешивание пульпы осуществляли магнитной мешалкой RCT basic (IKA, Германия). Полученную пульпу фильтровали на

воронке Бюхнера через фильтр «синяя» лента, осадок на фильтре промывали водой (Ж:Т~5:1), раствор выщелачивания и промвода объединяли. Осадок выщелачивания после сушки в лабораторном шкафу 2В 151 (SNOL, Россия) взвешивали на лабораторных технических весах SPS 202 (OHAUS, США) и анализировали на содержание серебра на рентгенофлуоресцентном спектрометре WorkStation ARL 9900.

Фильтрат тиосульфатного выщелачивания подвергали обработке сульфидов натрия для осаждения серебра в виде сульфида натрия без нагрева.

Опыты по извлечению золота и серебра из обогащенного по благородным металлам шлама [3](методика XI) осуществлены раствором азотной кислоты от 100 до 157 г/л (объемное соотношение HNO_3:H_2O=1:4) при концентрации пероксида водорода от 0 до 50 г/л, Ж:Т=4:1, t=75±2,5 ºС и продолжительности 30 минут. Масса навески составляла 5 г. Перемешивание пульпы осуществляли магнитной мешалкой RCT basic (IKA, Германия). Полученную пульпу фильтровали на воронке Бюхнера через фильтр «синяя» лента, осадок на фильтре промывали водой (Ж:Т~5:1), раствор выщелачивания и промвода объединяли и анализировали на содержание серебра по методу Фольгарда. Осадок выщелачивания после сушки в лабораторном шкафу 2В 151 (SNOL, Россия) взвешивали на лабораторных технических весах SPS 202 (OHAUS, США) для определения выхода осадка и направляли на солянокислотное выщелачивание в присутствии пероксида водорода для извлечения золота.

Полученный осадок выщелачивали в растворе соляной кислоты с концентрацией 1 моль/л, с концентрацией пероксида водорода 1 моль/л при Ж:Т=4:1, t=75±2,5 ºС и продолжительности 0,5 ч. Перемешивание пульпы осуществляли магнитной мешалкой RCT basic (IKA, Германия). Обработку полученной пульпы проводили аналогично пульпе царсководочного выщелачивания, описанной ранее в методике X.

Полученный осадок солянокислотного выщелачивания подвергали тиосульфатной обработке аналогично, описанной ранее в методике X.

Кинетические исследования по выщелачиванию серебра из шлама после удаления бария (методика XII) были проведены с использованием реактора с водяной рубашкой в системе HNO_3–H_2O_2–H_2O при концентрации азотной кислоты от 1 до 4 моль/л и пероксида водорода от 0 до 2,2 моль/л. В раствор при Ж:Т=100:1 и температуре от 25 до 85 ºС дозировали навеску исследуемого материала общей массой 1 г. Перемешивание пульпы осуществляли магнитной мешалкой RCT basic (IKA, Германия). Общая продолжительность выщелачивания составляла 30 минут. В ходе эксперимента отбирали пробы раствора выщелачивания и анализировали на

[3] шлам ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu, Pb, Ba)

содержание серебра титрованием по методу Фольгарда. Суммарный объем отобранных проб не превышал 5 % от объема раствора.

Технологические исследования азотнокислотного выщелачивания серебра в присутствии пероксида водорода (методика XIII) выполнены при Ж:Т=2:1, в качестве жидкой фазы применяли дистиллированную воду, температуре процесса от 45 до 65 ºС; в пульпу выщелачивания дозировали раствор C_{HNO_3}=3 моль/л; $C_{H_2O_2}$=3,30 моль/л, со скоростью 2 л/ч на кг шлама до достижения Ж:Т=4:1 в пульпе выщелачивания. Перемешивание пульпы осуществляли магнитной мешалкой RCT basic (IKA, Германия). Полученную пульпу фильтровали на воронке Бюхнера через фильтр «синяя» лента, осадок на фильтре промывали водой (Ж:Т~5:1), раствор выщелачивания и промвода объединяли и анализировали на содержание серебра по методу Фольгарда. Осадок выщелачивания после сушки в лабораторном шкафу 2В 151 (SNOL, Россия) взвешивали на лабораторных технических весах SPS 202 (OHAUS, США) для определения выхода осадка.

2.3 Методы исследований

Для образцов шламов ЭРВМ до и после предварительной термической обработки, а также продуктов выщелачивания были использованы следующие методы анализов.

2.3.1 Химические методы анализа

Химические методы анализа образцов выполнены следующими методами: рентгенофлуоресцентная спектрометрия, микрозондовый анализ (рентгеноспектральный микроанализ), фотоколориметрия, гравиметрия, титриметрия.

Фотоколориметрические и титриметрические анализы проведены с применением мерной лабораторной посуды не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 (пипетки), ГОСТ 1770-74 (цилиндры, мензурки, колбы, пробирки) и ГОСТ 29251-91 (бюретки); посуды из стеклоуглерода марки СУ-2000 [95-97].

Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ проб шламов ЭРВМ и продуктов их переработки выполнен на ARL 9900 WorkStation (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария), оснащенном рентгеновской трубкой с родиевым анодом, минимизирующего влияние на наиболее распространенные элементы и улучшающего возбуждение всего спектра, что позволяет анализировать массовые доли элементов от B до U в интервале от 0,0001 до 100 % в металлических и неметаллических образцах.

Микрозондовый анализ проб ЭРВМ и полученных концентратов благородных металлов совершен на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) S-3400N (Hitachi High-Technologies Corporation, Япония), оснащенном рентгеновским энерго-дисперсионным спектрометром NORAN при ускоряющем напряжении 15 кВ. СЭМ S-3400N оснащен термоэмиссионным вольфрамовым катодом с интервалом ускоряющих напряжений от 0,3 до 30 кВ, что обеспечивает возможность получения электронных изображений во вторичных (разрешение от 3 до 10 нм) и обратно рассеянных электронах (разрешение 4 нм). Диапазон приборного увеличения от х5 до х300000.

Фотоколориметрический анализ растворов меди, полученных по методике I, был осуществлен на фотоколориметре КФК-2 (Загорский оптико-механический завод, Россия) по аммиачному методу при λ=670 мм [98]. Фотоколориметр КФК-2 оборудован кварцевой галогенной малогабаритной лампой КГМ 6,3-15, фотоэлементом Ф-26 (диапазон работы от 315 до 540 нм) и фотодиодом ФД-7К (диапазон работы от 590 до 980 нм).

Титриметрический анализ применен для определения содержания меди в растворах и осадках выщелачивания методик II-VI, который проводился йодометрическим методом [98,99], и серебра в растворах выщелачивания методик XII-XIII, выполнявшийся по методу Фольгарда (титрование роданидом калия) [100,101].

Гравиметрический анализ использован для определения серебра в растворах выщелачивания методики I осаждением хлорида серебра и в растворах выщелачивания методик II-IV осаждением йодида серебра [102,103], а также для определения свинца и бария осаждением их сульфатов из растворов выщелачивания, полученных по методикам VI-VIII [101].

2.3.2 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проб шламов ЭРВМ и продуктов их переработки выполнен на ARL 9900 WorkStation (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария) с использованием рентгенодифракционной технологии (XRD).

2.3.3 Гранулометрический анализ

Гранулометрический анализ образцов шлама ЭРВМ проводился на лазерном анализаторе размеров частиц МикроСайзер-201 С (ВА Инсталт, Россия), оснащенного He-Ne лазером (источник излучения) и фотодиодной матрицей (детектор) и предназначенного для измерения размеров частиц в интервале 0,2…600 мкм. Прибор внесен в государственный

реестр средства измерений (№15544-10). Технические характеристики лазерного анализатора размера частиц МикроСайзер-201 С представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Технические лазерного анализатора размера частиц МикроСайзер-201 С

Наименование основного параметра и размерность	Норма
Диапазон размеров частиц, мкм	0,2…600
Объем камеры, мл	100
Частота ультразвукового излучения, кГц	50
Габаритные размеры оптического блока, мм не более Ширина Глубина Высота	 670 335 160
Габаритные размеры оптического блока, мм не более Ширина Глубина Высота	 310 300 370

2.3.4 Пикнометрический анализ

Анализ плотности образцов шлама ЭРВМ проведен с использованием гелиевого пикнометра AccuPyc 1340 (Micromeritics, США), принцип действия которого основан на вытеснении гелия из измерительной камеры в расширительную анализируемым образцом материала. Диапазон измерений плотности прибора составляет 0,17…22500 кг/м^3.

ГЛАВА 3. ОБЕЗМЕЖИВАНИЕ ШЛАМА ЭРВМ

На основании аналитического обзора (глава 1) первой стадией технологической схемы переработки анодных шламов ЭРВМ является обезмеживание. Перспективными технологиями удаления меди из шламов ЭРВМ могут быть атмосферное обезмеживание в серной кислоте в присутствии пероксида водорода в качестве окислителя Cu и Ag, которые на следующем этапе могут быть разделены с получением серебросодержащего продукта (хлорида серебра) уже на первой стадии переработки, и аммиачно-аммонийное выщелачивание с аэрацией воздухом. При этом смена раствора выщелачивания на аммиачно-аммонийные системы делает возможным попутную конверсию сульфата свинца в соль угольной кислоты (карбонат и/или гидрокарбонат).

Поиск оптимального способа переработки шламов ЭРВМ вызывает необходимость проведения исследований по их сернокислотному и аммиачно-аммонийному обезмеживанию, для технологических улучшений данных процессов, направленных в том числе на попутное извлечение ценных компонентов шлама и/или изменение фазового состояния объекта исследования, обеспечивающего упрощение его комплексной переработки на последующих переделах.

3.1 Обезмеживание шлама ЭРВМ сернокислотным выщелачиванием

Цель исследования – изучение возможности совместного извлечения меди и серебра в раствор серной кислоты из шлама ЭРВМ.

Задачи исследования:

1. выполнить термодинамический анализ процесса сернокислотного выщелачивания компонентов шлама ЭРВМ в системах шлам–H_2SO_4–H_2O и шлам–H_2SO_4–H_2O_2–H_2O;
2. определить влияние пероксида водорода на показатели сернокислотного выщелачивания меди и серебра из шлама ЭРВМ;
3. исследовать влияние окислительного обжига на показатели последующего сернокислотного выщелачивания;
4. провести поисковые исследования перспективности применения СВЧ-обработки для интенсификации сернокислотного выщелачивания шлама ЭРВМ с использованием методов математического планирования эксперимента [92,93].

3.1.1 Термодинамический анализ процесса сернокислотного выщелачивания компонентов шлама ЭРВМ в системах шлам–H_2SO_4–H_2O и шлам–H_2SO_4–H_2O_2–H_2O

Термодинамический анализ систем шлам–H_2SO_4–H_2O и шлам–H_2SO_4–H_2O_2–H_2O; (*шлам-1*) выполнен для обоснования режимов вскрытия его компонентов и обусловлен особенностями его фазового состава:

– наличием в *шламе-1* фаз, соответствующих линариту $CuPbSO_4(OH)_2$ и кобяшевиту $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$, по которым сведения в известной литературе [2,28-32,57] отсутствуют;

– высоким содержанием SnO_2 равным 19,97 %.

Термодинамические характеристики фаз $CuPbSO_4(OH)_2$, $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ в справочной литературе отсутствуют. Зуевым В.В. разработан наиболее удобный в применении для технологов, технологов-обогатителей и металлургов метод расчета энтальпии образования сложных соединений с применением концепции электроотрицательности [104]. Однако установлена существенная погрешность расчета энтальпии образования сложных соединений – кристаллогидратов, двойных и основных солей, которая может составлять более 20 %. Определена необходимость учета долевого вклада энергий связей и взаимодействия водородных групп (H_2O) в кристаллогидратах, на основании этого разработана методика «Расчет энтальпии образования сложных соединений с учетом долевого вклада энергий связей» (Приложение Б) с применением концепции электроотрицательности, которая позволяет рассчитывать энтальпии образования кристаллогидратов, двойных и основных солей со средней ошибкой расчета до 1-2 % [105]. Методика проверена вычислением энтальпий образования сорока сложных неорганических соединений меди, никеля, цинка, железа, свинца и РЗМ [105] с учетом их кристаллической структуры по уравнению (21):

$$\Delta H^0_{298}(\left(M_1\right)_{k_1}\left(M_2\right)_{k_2}...\left(M_n\right)_{k_n}A_m) = \\ = \sum_{n=1}^{N}\left[x_n \cdot \Delta H^0_{298}(\left(M_n\right)_{y_n}A_{x_n})\right] - \sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N}\left[\frac{1}{K\text{Ч}_i}\cdot\left(\sum_{z=1}^{K\text{Ч}_i}\frac{q_z}{\sqrt{Q_z - 1}}\right)\cdot\left(\frac{\text{ЭО}_i^r - \text{ЭО}_j^r}{0{,}102}\right)^2\right] + \sum_{n=1}^{N}\left[k_n \cdot E(\left(M_n\right)A_{K\text{Ч}simple} \rightarrow \left(M_n\right)A_{K\text{Ч}})\right] \quad (21)$$

где $\Delta H^0(\left(M_1\right)_{k_1}\left(M_2\right)_{k_2}...\left(M_n\right)_{k_n}A_m)$ – энтальпия сложного вещества;

$\Delta H^0(\left(M_n\right)_{y_n}A_{x_n})$ – энтальпия простого вещества (в рассматриваемом случае простых оксидов);

k – коэффициент при катионе;

m – коэффициент при анионе;

n – количество разноименных катионов;

x – количество одноименных простых соединений;

i, j – индексы менее и более электроотрицательных (в парах) катионов, связанных в структуре минерала анионными мостиками, соответственно;

КЧ – координационное число атома;

z – счетчик связей координационного числа менее электроотрицательного атома;

q – количество одноименных атомов $M_i(A_i)$, находящихся в связи с более электроотрицательным атомом/ами $M_j(A_j)$через общий атом $(M_i–A–M_j/\ A_i–M–A_j)$;

Q – суммарное количество связей общего атома;

r – показатель, учитывающий варианты взаимодействия водородсодержащих групп (H_2O) в кристаллогидратах

$ЭО$ – электроотрицательность атомов;

$E((M_n)A_{КЧsimple} \rightarrow (M_n)A_{КЧ})$ – энергия изменения координационного числа катиона при переходе от простого соединения ($((M_n)_{y_n}A_{x_n}$) к сложному ($((M_1)_{k_1}(M_2)_{k_2}...(M_n)_{k_n}A_m$)

Выполнен расчет энтальпии образования $Cu_4(OH)_6SO_4$, входящего в состав *шлама-2*, по уравнению (21), которая составила -2197,6 кДж/моль при табличном значении -2194,4 кДж/моль, что соответствует ошибке в 0,1 % [105]. Расчет энтальпий и энтропий соединений $CuPbSO_4(OH)_2$ и $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6\cdot4H_2O$ выполнен с применением справочных данных термодинамических характеристик компонентов шлама [35]. Определения величины взаимного влияния катионов, связанных в структуре минерала анионными мостиками, учтены схемы взаимного влияния катионов в фазах $CuPbSO_4(OH)_2$, $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6\cdot4H_2O$ на рисунке 23.

Согласно структурной формуле $CuPbSO_4(OH)_2$ (рисунок 21) определены координационные числа (КЧ) атомов и по справочнику [108] их электроотрицательности (ЭО), которые для атомов Cu, Pb, S, H составили (КЧ/ЭО) 6/1,3; 6/1,0; 4/2,6; 1/2,1; соответственно. Для $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6\cdot4H_2O$ (рисунок 22) координационные числа и электроотрицательности (КЧ/ЭО) для атомов Cu, S, H определены равными 6/1,3; 4/2,6; 1/2,1; соответственно [108]. Связь между водородом и серой в $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6\cdot4H_2O$ осуществляется через водородные мостики от водородсодержащих групп (H_2O).

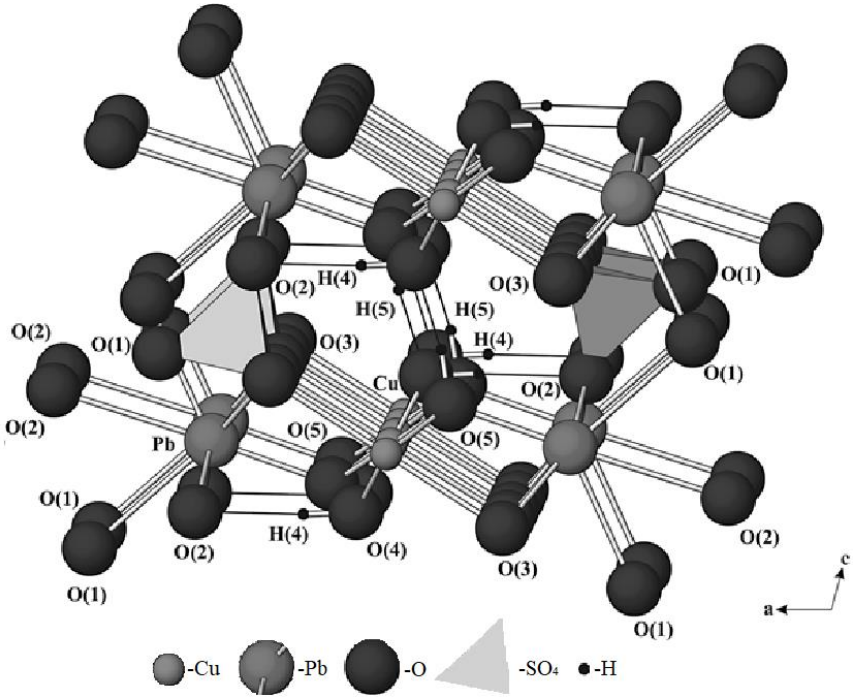


Рисунок 21 – Структурная формула линарита – $CuPbSO_4(OH)_2$ [106]

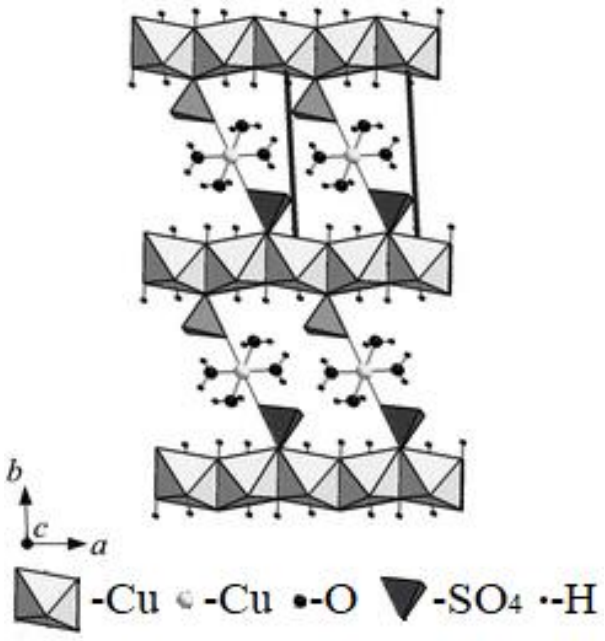
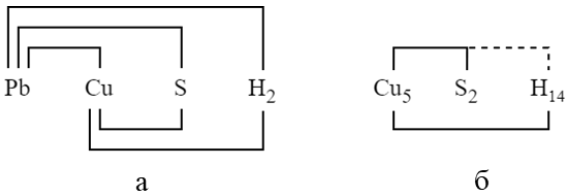


Рисунок 22 – Структурная формула кобяшевита – $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ [107]



а) $CuPbSO_4(OH)_2$, *б)* $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$

Рисунок 23 – Схема взаимного влияния катионов в соединениях $CuPbSO_4(OH)_2$ и $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$

В соответствие с формулой (21) стандартные энтальпии образования $CuPbSO_4(OH)_2$ и $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ составили (22, 23), соответственно:

$$\Delta H^0_{298}(CuPbSO_4(OH)_2) = \Delta H^0_{298}(CuO) + \Delta H^0_{298}(PbO) + \Delta H^0_{298}(SO_3(тв.)) + \Delta H^0_{298}(H_2O(тв.)) -$$
$$-(\frac{1}{КЧ_{Pb}} \cdot \left[\left(\sum_{z=1}^{КЧ_{Pb}} \frac{q_z}{\sqrt{Q_z - 1}} \right) \cdot \left(\frac{ЭО_{Pb} - ЭО_{Cu}}{0{,}102} \right)^2 + \left(\sum_{z=1}^{КЧ_{Pb}} \frac{q_z}{\sqrt{Q_z - 1}} \right) \cdot \left(\frac{ЭО_{Pb} - ЭО_S}{0{,}102} \right)^2 + \left(\sum_{z=1}^{КЧ_{Pb}} \frac{q_z}{\sqrt{Q_z - 1}} \right) \cdot \left(\frac{ЭО_{Pb} - ЭО_H}{0{,}102} \right)^2 \right] -$$
$$- \frac{1}{КЧ_{Cu}} \cdot \left[\left(\sum_{z=1}^{КЧ_{Cu}} \frac{q_z}{\sqrt{Q_z - 1}} \right) \cdot \left(\frac{ЭО_{Cu} - ЭО_S}{0{,}102} \right)^2 + \left(\sum_{z=1}^{КЧ_{Cu}} \frac{q_z}{\sqrt{Q_z - 1}} \right) \cdot \left(\frac{ЭО_{Cu} - ЭО_H}{0{,}102} \right)^2 \right]) = \quad (22)$$
$$= -165 - 219 - 455 - 292 - (\frac{1}{8} \cdot \left[\left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \cdot \left(\frac{1-1{,}3}{0{,}102} \right)^2 + \left(\frac{2}{\sqrt{2}} + \frac{3}{\sqrt{3}} + 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \cdot \left(\frac{1-2{,}6}{0{,}102} \right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \cdot \left(\frac{1-2{,}1}{0{,}102} \right)^2 \right] -$$
$$- \frac{1}{6} \cdot \left[\left(2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \cdot \left(\frac{1{,}3-2{,}6}{0{,}102} \right)^2 + \left(\frac{2}{\sqrt{2}} + \frac{2}{\sqrt{3}} \right) \cdot \left(\frac{1{,}3-2{,}1}{0{,}102} \right)^2 \right]) = -1337 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{298}(Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O) = 5 \cdot \Delta H^0_{298}(CuO) + 2 \cdot \Delta H^0_{298}(SO_3(тв.)) + 7 \cdot \Delta H^0_{298}(H_2O(тв.)) +$$
$$- \frac{1}{КЧ_{Cu}} \cdot \left[\left(\sum_{z=1}^{КЧ_{Cu}} \frac{q_z}{\sqrt{Q_z - 1}} \right) \cdot \left(\frac{ЭО_{Cu} - ЭО_S}{0{,}102} \right)^2 + \left(\sum_{z=1}^{КЧ_{Cu}} \frac{q_z}{\sqrt{Q_z - 1}} \right) \cdot \left(\frac{ЭО_{Cu} - ЭО^r_H}{0{,}102} \right)^2 \right] -$$
$$- \frac{1}{КЧ_H} \cdot \left(\sum_{z=1}^{КЧ_{Cu}} \frac{q_z}{\sqrt{Q_z - 1}} \right) \cdot \left(\frac{ЭО^r_H - ЭО_S}{0{,}102} \right)^2 = \quad (23)$$
$$= 5 \cdot (-165) + 5 \cdot (-455) + 7 \cdot (-292) - \frac{1}{6} \cdot \left[\left(2 \cdot \frac{3}{\sqrt{3}} + 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \cdot \left(\frac{1{,}3-2{,}6}{0{,}102} \right)^2 + \left(6 \cdot \frac{3}{\sqrt{3}} + 4 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \cdot \left(\frac{1{,}3-2{,}1}{0{,}102} \right)^2 \right] -$$
$$- \frac{1}{1} \cdot \left[\left(2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} + 2 \cdot \frac{2}{\sqrt{2}} + 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{1}} \right) \cdot \left(\frac{1{,}3-2{,}1}{0{,}102} \right)^2 \right] = -4178 \text{ кДж/моль}$$

Энтропии образования $CuPbSO_4(OH)_2$ и $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ определенные аддитивным сложением энтропий образования простых оксидов [35] составили 200 и 592 Дж/моль, соответственно.

Определенные величины энтальпии образования рассматриваемых соединений позволили рассчитать их коэффициенты теплового расширения, которые для $Cu_4(OH)_6SO_4$; $CuPbSO_4(OH)_2$ и $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ составили 1,73; 0,98 и 1,03 Вт/(м·К), соответственно, что выше в 1,50-2,75 раз коэффициентов теплопроводности основных составляющих шлама Cu_2O и $PbSO_4$ – 0,66 и 0,63 Вт/(м·К), соответственно, что может влиять на протекание термической обработки шлама, особенно при СВЧ-воздействии [104,108].

Принимая во внимание то, что энтальпии и энтропии в справочной литературе приведены для чистых веществ, то дополнительно выполнен расчет $\Delta G°_{298}$ и K_a реакций с учетом выщелачивания шлама не концентрированной серной кислотой, а раствором 150 г/л и получением технологических растворов, в которых концентрации Cu и Ag не превышают 22

и 11 г/л, соответственно [109]. При этом энергия Гиббса корректируется только на величину теплоты разбавления серной кислоты до концентрации 150 г/л и образованной соли $CuSO_4$ с концентрацией около 20 г/л, равных - 72,9 и - 67,5 кДж, соответственно [110], т.к. влияние изменения энтропии незначительно. Данные по величине теплоты разбавления Ag_2SO_4 отсутствуют, что может быть связано с ее низкой растворимостью в воде ($S_{Ag_2SO_4}$=4,5 г/л [35]), поэтому в расчете она не учтена.

Результаты расчета энергии Гиббса, констант равновесий и окислительно-восстановительных потенциалов вероятных реакций в исследуемой системе приведены в таблице 13, согласно термодинамическим данным [35].

Таблица 13 – Результаты расчета энергии Гиббса, констант равновесий и ОВП вероятных реакций взаимодействия компонентов шлама с H_2SO_4 и H_2O_2

№	Реакция	E°, В	$\Delta G°_{298}$, кДж/моль Me	lgK_a	$\Delta G°*_{298}$, кДж/моль Me	lgKa*
1	$CuPbSO_4(OH)_2+2H^+ = PbSO_4+Cu^{2+}+SO_4^{2-}+2H_2O$		-86,5	+15,2	-81,1	+14,2
2	$0,2Cu_5(SO_4)_2(OH)_6\cdot 4H_2O+1,2H^+= Cu^{2+}+0,4SO_4^{2-}+2H_2O$		-13,9	+2,4	-37,7	+6,6
3	$0,5Cu_2O+0,5SO_4^{2-}+3H^+ = Cu^{2+}+0,5SO_2\uparrow+1,5H_2O$	-0,055	+5,3	-0,9	+47,2	-8,3
4	$0,5Cu_2O+H^+ = 0,5Cu+0,5Cu^{2+}+0,5H_2O$	+0,248	-12,0	+2,1	-9,3	+1,6
5	$0,5Cu_2O+2H^+ = Cu^+ + H_2O$		+5,3	-0,9	+41,7	-7,3
6	$Cu+SO_4^{2-}+4H^+= Cu^{2+}+SO_2\uparrow+2H_2O$	-0,178	+34,4	-6,0	+112,7	-19,7
7	$0,5Cu_2Se+SO_4^{2-}+4H^+ = Cu^{2+}+Se^0+SO_2\uparrow+2H_2O$		+67,0	-11,7	+145,3	-25,5
8	$0,5Cu_2Se+2SO_4^{2-}+6H^+ = Cu^{2+}+0,5H_2SeO_{3(ж)}+2SO_2\uparrow+2,5H_2O$		+177,1	-31,0	+328,3	-57,5
9	$Ag+0,5SO_4^{2-}+2H^+ = Ag^+ + 0,5SO_2\uparrow+H_2O$	-0,640	+61,8	-10,8	+134,7	-23,6
10	$AgCl+0,5Cu_2O+H^+ = Ag+Cu^{2+}+Cl^-+0,5H_2O$	+0,008	-0,8	+0,1	+35,7	-6,3
11	$0,5Ag_2Se+0,5SO_4^{2-}+2H^+ = Ag^+ + 0,5Se^0+0,5SO_2\uparrow+H_2O$		+88,9	-15,6	+161,8	-28,4
12	$0,5Ag_2Se+1,5SO_4^{2-}+4H^+ = Ag^+ + 0,5H_2SeO_{3(ж)}+1,5SO_2\uparrow+1,5H_2O$		+199,1	-34,9	+344,9	-60,5
13	$0,5Ag_2Te+0,5SO_4^{2-}+2H^+ = Ag^+ + 0,5Te^0+0,5SO_2\uparrow+H_2O$		+82,8	-14,5	+155,7	-27,3
14	$0,5Ag_2Te+1,5SO_4^{2-}+4H^+ = Ag^+ + 0,5TeO_2\downarrow+1,5SO_2\uparrow+2H_2O$		+153,4	-26,9	+299,2	-52,5
15	$BaSO_4+SO_4^{2-}+2H^+ = Ba^{2+}+2HSO_4^-$		+13,1	-2,3	+86,0	-15,1
16	$SnO_2+2SO_4^{2-}+4H^+ = Sn^{4+}+2SO_4^{2-}+2H_2O$		+99,3	-17,4	+245,1	-43,0
17	$Cu+H_2O_2+2H^+ = Cu^{2+}+2H_2O$	+1,427	-275,4	+48,3	-270,0	+47,3
18	$0,5Cu_2O+0,5H_2O_2+2H^+ = Cu^{2+}+1,5H_2O$	+1,550	-149,6	+26,2	-144,2	+25,3
19	$0,5Cu_2Se+H_2O_2+2H^+ = Cu^{2+}+0,5Se+2H_2O$		-256,5	+45,0	-251,1	+44,0
20	$0,5Cu_2Se+2H_2O_2+2H^+ = Cu^{2+}+0,5H_2SeO_3+2,5H_2O$		-470,1	+82,4	-464,7	+81,5
21	$Ag+0,5H_2O_2+H^+ = Ag^+ + H_2O$	+0,985	-95,1	+16,7	-58,6	+10,3
22	$0,5Ag_2Se+0,5H_2O_2+H^+ = Ag^+ + 0,5Se+H_2O$		-72,9	+12,8	-36,4	+6,4
23	$0,5Ag_2Se+1,5H_2O_2+H^+ = Ag^+ + 0,5H_2SeO_3+1,5H_2O$		-286,4	+50,2	-249,9	+43,8
24	$0,5Ag_2Te+0,5H_2O_2+H^+ = Ag^+ + 0,5Te+H_2O$		-79,0	+13,8	-42,6	+7,5
25	$0,5Ag_2Te+1,5H_2O_2+H^+ = Ag^+ + 0,5TeO_2+2H_2O$		-331,0	+58,0	-294,6	+51,6
26	$Ag^+ + 0,5H_2O_2 = Ag+0,5O_2+H^+$	+0,105	-10,1	+1,8	-10,1	+1,8
27	$H_2O_2 = H_2O+0,5O_2$	+1,070	-103,3	+18,1	-103,3	+18,1
28	$Cu+0,5O_2+H^+ = Cu^{2+}+0,5H_2O$	+0,892	-172,2	+30,2	-203,2	+35,6
29	$0,5Cu_2O+0,25O_2+2H^+ = Cu^{2+}+H_2O$	+1,015	-97,9	+17,2	-92,5	+16,2
30	$0,5Cu_2Se+0,5O_2+2H^+ = Cu^{2+}+0,5Se+H_2O$		-139,0	+24,4	-133,6	+23,4
31	$0,5Cu_2Se+O_2+2H^+ = Cu^{2+}+0,5H_2SeO_3+H_2O$		-234,9	+41,2	-229,5	+40,2
32	$Ag+0,25O_2+H^+ = Ag^+ +0,5H_2O$	+0,430	-41,5	+7,3	-5,0	+0,9
33	$0,5Ag_2Se+0,25O_2+H^+ = Ag^+ + 0,5Se+0,5H_2O$		-14,1	+2,5	+22,4	-3,9
34	$0,5Ag_2Se+0,75O_2+H^+ = Ag^+ + 0,5H_2SeO_3$		-109,9	+19,3	-73,5	+12,9
35	$0,5Ag_2Te+0,5O_2+H^+ = Ag^+ + 0,5Te+0,5H_2O$		-20,2	+3,5	+16,3	-2,8
36	$0,5Ag_2Te+0,75O_2H^+ = Ag^+ + 0,5TeO_2+0,5H_2O$		-155,5	+27,3	-119,1	+20,9

Примечание: $\Delta G°*_{298}$, lgK_a* рассчитаны с учетом разбавленных растворов

Анализ результатов термодинамических расчетов (таблица 13) показал, что при взаимодействии компонентов шлама с раствором серной кислоты термодинамически вероятен переход меди в раствор из соединений $CuPbSO_4(OH)_2$; $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ и Cu_2O; так как значения $\Delta G°_{298}/\Delta G°*_{298}$ составили -86,5/-81,1; -13,9/-37,7 и -12,0/-9,3 кДж/моль для реакций (1,2,4, таблица 13), соответственно. Тогда как взаимодействие Cu, Cu_2Se, Ag, AgCl, Ag_2Se, Ag_2Te, $BaSO_4$ и SnO_2 с серной кислотой характеризуется положительными значениями энергии Гиббса, и, следовательно, малой термодинамической вероятностью. Если бы термодинамическая оценка выщелачивания меди из соединений $CuPbSO_4(OH)_2$ и $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ серной кислотой проводилась по значениям энтальпий, полученных по методике [104], то их растворение было термодинамически невероятным со значениями энергии Гиббса +293,1 и +605,9 кДж/моль, соответственно.

С учетом вышеизложенного, для перевода серебра и селена в раствор серной кислоты необходимо наличие в системе окислителя, например, пероксида водорода, выбор которого обусловлен отсутствием введения новых анионов и катионов, которые могут негативно влиять на процесс извлечения меди из растворов электролизом или при получении медного купороса.

Применение окислителя позволит перевести в раствор вместе с медью только серебро и селен, так как остальные рассматриваемые элементы в системе находятся в наиболее стабильной валентности. Введение окислителя – пероксида водорода – способствует смещению энергии Гиббса в отрицательную сторону и делает термодинамически вероятными реакциями перевода серебра, селена и меди из Ag, Ag_2Se, Ag_2Te, Cu и Cu_2Se в раствор по реакциям (17-25, таблица 13).

Согласно термодинамическому анализу, серебро может быть восстановлено по реакции (26, таблица 13) пероксидом водорода, однако изменение энергии Гиббса реакции окисления серебра на порядок выше, но термодинамическая вероятность восстановления серебра в присутствии пероксида водорода все же существует. Пероксид водорода более вероятно распадется на воду и кислород по реакции (27, таблица 13), так как данная реакция имеет более высокий потенциал и, вследствие, меньшее значение изменения энергии Гиббса при стандартных условиях. Образовавшийся кислород может, как и пероксид водорода, способствовать переходу меди и серебра в раствор по реакциям (28-36, таблица 13).

Таким образом, с большей термодинамической вероятностью пероксид водорода будет расходоваться на окисление металлических меди и серебра с образованием растворимых продуктов при стехиометрически необходимом количестве (СНК) 36,93 г H_2O_2 на 1 кг шлама, что соответствует концентрации приблизительно 0,1 моль/л при Ж:Т=10:1. С учетом возможного разложения пероксида водорода и его потерь с побочными реакциями была выбрана начальная концентрация пероксида водорода в растворе равная 1 и 2 моль/л.

Однако благоприятная термодинамика является необходимым, но недостаточным условием протекания реакции/процесса, это определило необходимость технологических исследований процесса выщелачивания раствором серной кислоты в присутствии пероксида водорода.

3.1.2 Обезмеживание шлама ЭРВМ водорода в системе шлам–H_2SO_4–H_2O_2–H_2O

Для исследования влияния пероксида водорода на извлечение меди и серебра из шлама ЭРВМ при сернокислотном выщелачивании проведены технологические исследования: *шлам-1*; Ж:Т=10:1; t=24±1 °С; $C_{H_2SO_4}$ = 150 г/л; $C_{H_2O_2}$ = 2 моль/л; τ = 0,5 и 1 ч (методика I).

Установлено, что увеличение продолжительности выщелачивания не влияет на извлечение меди, которое за 0,5 и 1 ч выщелачивания составило 97,43 % и 97,49 %, соответственно. Предположительно, полное излечение меди не достигается из-за присутствия в *шламе-1* фазы селенида меди, несмотря на термодинамическую вероятность выщелачивания меди из него в присутствии пероксида водорода (реакции 30-31, таблица 13).

Добавка пероксида водорода даже при 20-кратном избытке от СНК реакций (17,18,20,21,23,24) позволяет извлечь серебро в раствор выщелачивания за 0,5 и 1 ч только на 23,19 и 23,24 %, соответственно. Незначительный переход серебра в раствор может быть связан со сложностью окисления серебра в условиях образования малорастворимой соли Ag_2SO_4 ($L_{Ag_2SO_4} = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$), возможностью образования вторичных селенидов серебра ($L_{Ag_2Se} = 2{,}5 \cdot 10^{-59}$), несмотря на высокую термодинамическую вероятность перевода селена в раствор в виде селеновой кислоты [35].

На основании вышеизложенного, для повышения извлечения серебра в раствор без применения дополнительных химических реагентов целесообразна предварительная термическая обработка шлама для изменения его фазового состава. Эффективное сочетание пиро- и гидрометаллургических процессов, т.е. экстрактивная металлургия перспективна для совершенствования технологий с учетом современных требований по ресурсо- и энергосбережению, комплексности использования сырья и экологической безопасности.

3.1.3 Обезмеживание в системе шлам–H_2SO_4–H_2O_2–H_2O после предварительной термической обработки шлама

Современные тенденции к применению ресурсо- и энергосберегающих технологических решений с низкой экологической нагрузкой стимулируют развитие гидрометаллургических технологий переработки анодных шламов и экстрактивной

металлургии (эффективного сочетания пиро- и гидрометаллургических процессов [111]), потенциал которых еще не раскрыт.

С учетом вышеизложенного и критического анализа литературы [2,28-32,57] для окисления серебра и металлической меди, содержащихся в шламе ЭРВМ, перспективны следующие направления исследований:

– окислительный обжиг шлама с последующим его выщелачиванием раствором серной кислоты;

– предварительная СВЧ-обработка шлама с последующим его выщелачиванием раствором серной кислоты.

Перспективность исследования влияния микроволнового (СВЧ) нагрева на извлечение компонентов шлама при последующем выщелачивании раствором серной кислоты обусловлена возможностью селективного нагрева компонентов шлама для их активации [112-114].

Зависимости скорости нагрева некоторых компонентов медеэлектролитного шлама при СВЧ-обработке мощностью 1 кВт представлены в таблице 14 [115,116].

Таблица 14 – Скорость нагрева некоторых компонентов медеэлектролитного шлама при СВЧ-обработке мощностью 1 кВт [115,116]

Компонент	Скорость нагрева, °С/мин	Компонент	Скорость нагрева, °С/мин
Cu	29,72	$BaSO_4$*	17,40
Cu_2O	9,85	$PbSO_4$**	72,30
CuO	158,72	NiO	205,60
Cu_2S	103,57	SiO_2	8,43
AgCl	11,25	Al_2O_3	12,89
*при 900 Вт [117] **при 800 Вт [118]			

В работе [114] отмечается, что в процессе СВЧ-обработки Cu_2O может быть легко окислен до CuO, следовательно, скорость нагрева медьсодержащего материала может увеличиться более чем на порядок. Установлено [94], что малая мощность, не более 600 Вт, является приемлемой для СВЧ-обжига, так как более высокие мощности могут привести к спеканию и плавлению обрабатываемого материала.

Исследование влияния предварительного окислительного обжига на показатели выщелачивания шлама-1 раствором серной кислоты

Цель окислительного обжига шлама – разрушение селенидов и теллуридов, с которыми связано до 10 % серебра.

Исследования показали, что при обжиге происходит изменение цвета обожженного *шлама-1* (огарка) от серо-горчичного до горчичного при температурах обжига 500…700 °С до

серо-коричневого при температуре 800 °С, что может быть связано с термическим разложением $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$, с образованием оксида меди (II) черного цвета и выделением сернистого ангидрида (рисунок 24). Выход огарка от массы исходного шлама-1 при температурах обжига 500…700 °С составил 90,5…91,5 %, при температуре обжига 800 °С – 83,4 %.

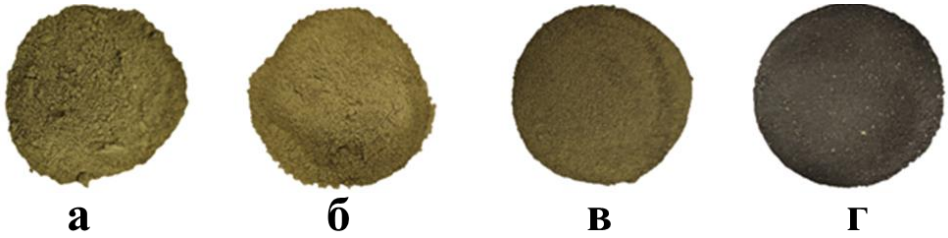


Рисунок 24 – Фотографии огарков (*шлам-1*) после обжига при температурах, в °С: а) 500; б) 600; в) 700; г) 800

На рисунке 25 представлены микрофотографии огарков, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, с анализом в характерных точках, а на рисунке 26 показана микрофотография огарка после обжига исходного *шлама-1* при температуре 700 °С в характеристических лучах элементов. Результаты расшифровки фаз огарков представлены в таблице 15.

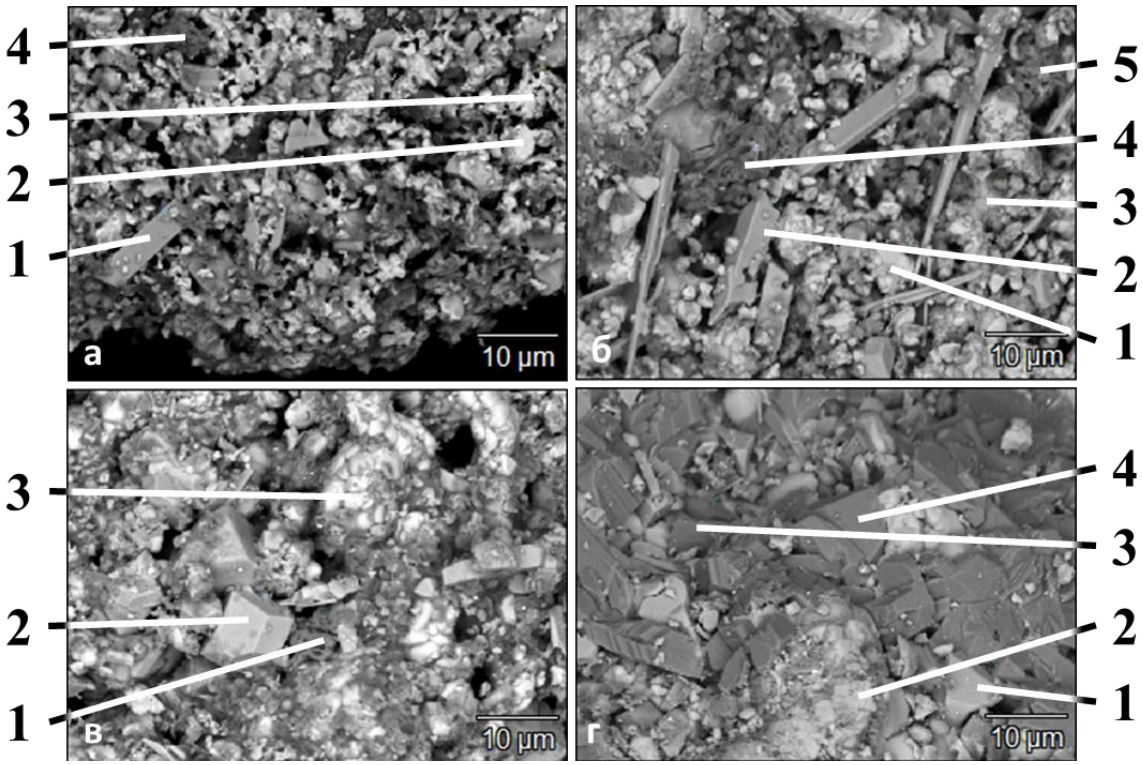


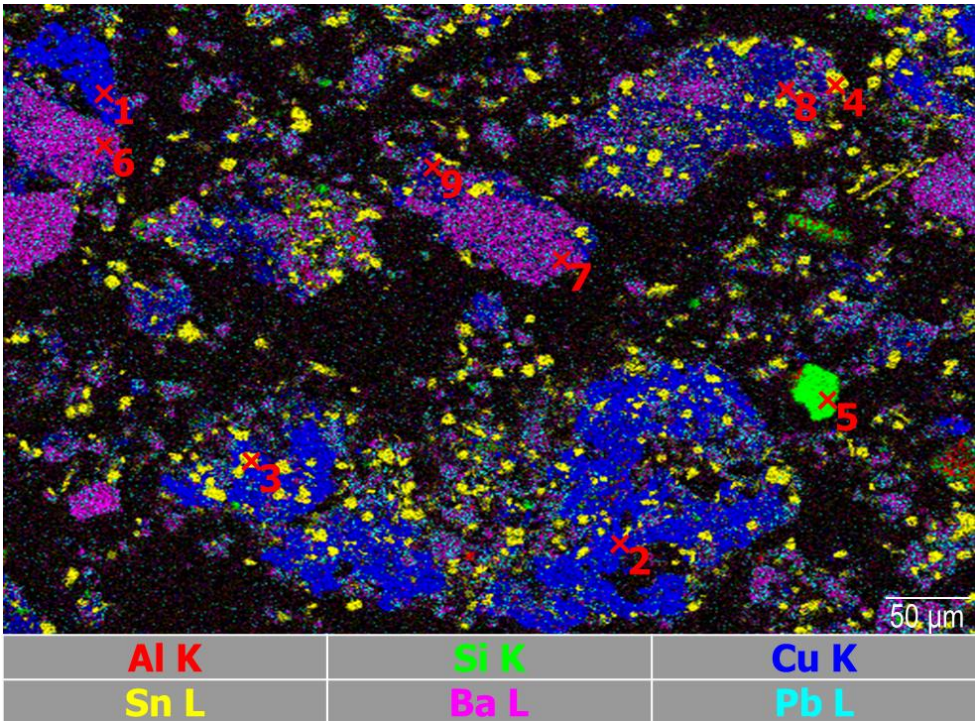
Рисунок 25 – Микрофотографии огарков после обжига исходного *шлама-1* при температурах, в °С: а) 500; б) 600; в) 700; г) 800 (результаты анализа огарков в указанных точках приведены в таблице 15)

Таблица 15 – Результаты анализа огарков после обжига исходного шлама-1 в точках на микрофотографиях при температурах, в °С: 500; 600; 700; 800 (рисунок 24)

$t_{обжига}$, °С	№	Элемент	Содержание, ат. %	Фаза	№	Элемент	Содержание, ат. %	Фаза
500	1	Sn	43,9	SnO_2	3	Pb	21,6	$(Pb,Ba)SO_4$
		O	46,0			Ba	13,4	
		N	7,2			S	27,5	
		S	0,8			O	35,9	
		Pb	0,7			Al	1,6	
		Sb	0,7		4	Cu	16,0	$AgCu_6(SO_4)_4(OH)_2$*
		Al	0,7			Ag	2,5	
	2	Pb	19,0	$PbSO_4$		S	12,7	
		S	20,3			O	67,3	
		O	60,7			Ba	1,5	
600	1	Pb	7,4	$AgCu_3Pb_3Ba_5(SO_4)_9(OH)_5$*	3	Pb	13,4	$AgCu_2Pb_{10}Ba_5(SO_4)_{18}$*
		Ba	3,8			Ba	5,8	
		Cu	3,8			Cu	1,9	
		Ag	1,4			Ag	1,3	
		S	12,6			S	20,9	
		O	70,2			O	55,6	
		Sn	0,6			Sn	0,9	
		Al	0,2			Al	0,2	
	2	Sn	25,4	SnO_2	4	Cu	16,9	$AgCu_7(SO_4)_4(OH)_7$*
						Ag	2,7	
		O	59,6			S	11,4	
						O	69,0	
		N	13,2		5	Cu	11,0	$Ag_2Cu_5(SO_4)_5(OH)_2$*
		Cu	0,7			Ag	4,7	
		S	0,4			S	11,3	
		F	0,3			O	72,0	
		Pb	0,2			Sn	0,8	
		Al	0,2			Al	0,2	
700	1	Cu	13,8	$AgCu_5(SO_4)_3(OH)_5$*	2	Sn	26,5	SnO_2
						O	59,3	
		Ag	3,2			N	14,2	
					3	Pb	10,5	$(Pb,Ba)SO_4$
		S	10,0			Ba	4,5	
		O	72,7			S	14,6	
		Al	0,3			O	70,4	
800	1	Sn	21,8	SnO_2	3	Cu	47,3	CuO
		O	64,1					
		Cu	1,2			O	52,7	
		N	12,9					
	2	Ba	5,5	$BaSO_4$*	4	Cu	41,6	CuO
		S	29,6					
		O	64,0			O	58,4	
		Sr	0,9					
Примечание: предполагаемая фаза требует уточнения методами рентгенофазового анализа								

Из рисунка 24 видно, что увеличение температуры обжига с 500 до 800 °С способствовало укрупнению частиц огарка, а по анализу полученных огарков в точках (таблица 15) отмечено образование новых фаз: серебросодержащих гидроксосульфатов меди, свинецсодержащего барита $(Pb,Ba)SO_4$ во всем интервале температур обжига, а при

температуре обжига 800 °С – оксида меди (II). Для подтверждения образования новых фаз в процессе окислительного обжига *шлама-1* проведен фазовый анализ огарков (Приложение А), результаты которого приведены в таблице 16.



1,2 – оксид меди (куприт Cu_2O, тенорит CuO)*; 3,4* – касситерит (SnO_2)*; 5* – кварц (SiO_2)*; 6,7* – смесь сульфатов бария и свинца ($(Pb,Ba)SO_4$)*; 8,9* – серебросодержащий гидроксосульфат меди

Рисунок 26– Микрофотография огарка после обжига исходного *шлама-1* при температуре 700 °С в характеристических лучах элементов

Согласно рисунку 26 установлено, что укрупнение частиц вызвано образованием новых фаз, а сульфатные соединений меди, серебра, свинца и бария тесно ассоциированы между собой, что может влиять на последующее сернокислотное выщелачивание.

Таблица 16 – Результаты фазового анализа *шлама -1* после окислительного обжига

Фаза	Содержание (% масс.) в огарке после обжига шлама-1 при температуре (°С)			
	500	600	700	800
SnO_2	17,22	20,51	20,43	16,10
$(Pb,Ba)SO_4$	10,13	24,98	22,11	22,53
CuO	–	–	1,14	13,11
Ag_2SO_4	1,91	1,45	2,17	4,67
$BaSO_4$	6,93	–	–	–
$PbSO_4$	16,64	–	–	–
Cu_2SO_5	–	2,16	1,80	–
$AgCu_2(SO_4)_2(OH)\cdot H_2O$	11,29	4,50	2,72	–
Аморфная фаза	35,88	46,39	49,62	43,59

Выявлено образование новых фаз в процессе обжига (таблица 16) – серебросодержащего гидроксосульфата меди ($AgCu_2(SO_4)_2(OH)\cdot H_2O$), сульфата серебра и свинецсодержащего барита ($(Pb,Ba)SO_4$) при температурах обжига 500…800 °С. Кроме того при температуре обжига более 700 °С наблюдается конверсия соединений меди в оксид меди (CuO). Возможность образования сульфата серебра и разрушение сульфата меди подтверждается в процессе окислительного обжига в работе [119]. Видно, что с увеличением температуры окислительного обжига с 500 до 800 °С доля $AgCu_2(SO_4)_2(OH)\cdot H_2O$ в огарке снизилась 11,29 до 0,00 %, а сульфата серебра выросла с 1,91 до 4,67 %. Наличие гидроксогруппы в составе серебросодержащего гидроксосульфата меди указывает об участии $CuPbSO_4(OH)_2$ и $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6\cdot 4H_2O$, входящих в состав *шлама-1*, в формировании серебросодержащего гидроксосульфата меди и сульфата серебра при окислительном обжиге.

На основании химического анализа продуктов обжига определены зависимости изменения содержания свинца, меди, серы, серебра, селена и теллура в них (рисунки 27,28).

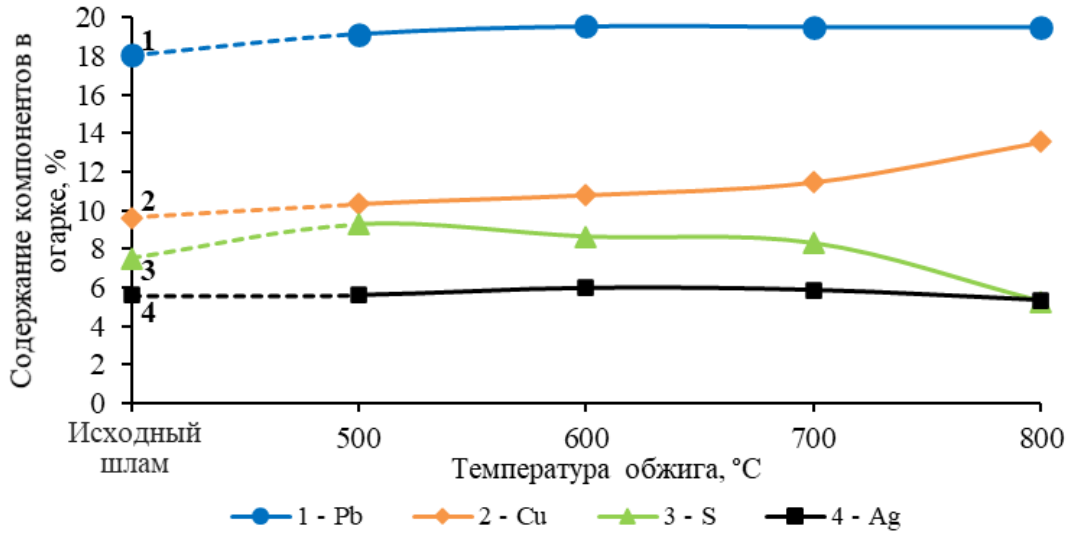


Рисунок 27 – Зависимость изменения содержания в огарках меди, серебра, свинца и серы от температуры обжига *шлама-1* ($\tau_{обжига}$ = 1 ч)

Установлено увеличение содержания свинца и меди в продуктах обжига при увеличении температуры процесса с 500 до 800 °С на 1,50 и 3,90 %, соответственно. Содержание серебра в огарке практически не меняется и составляет от 5,35 до 6,00 %. При этом происходит переход селена и серы в газовую фазу, что согласуется с данными практики [2,40]. Зависимости извлечения селена и серы в газовую фазу от температуры обжига шлама приведены на рисунке 29.

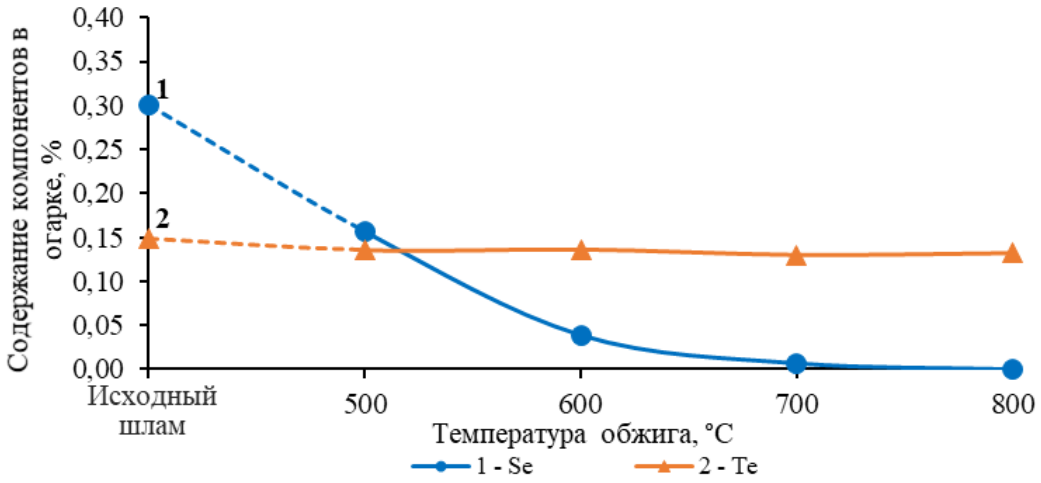


Рисунок 28 – Зависимость изменения содержания в огарках селена и теллура от температуры обжига *шлама-1* ($\tau_{обжига}$ = 1 ч)

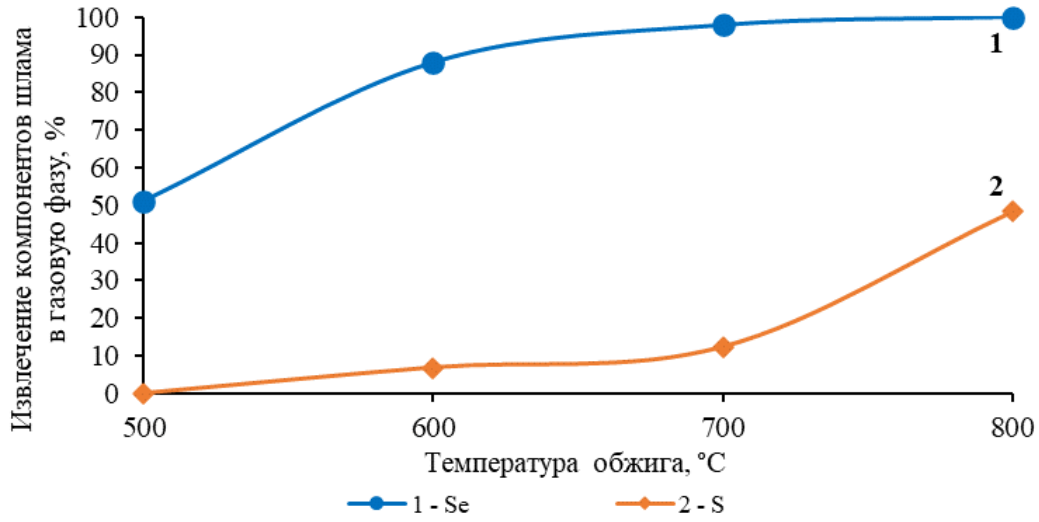


Рисунок 29 – Зависимости извлечения селена и серы в газовую фазу от температуры обжига *шлама-1*

Из рисунка 29 видно, что извлечение селена в газовую фазу при 500 °С составило около 50 % и достигло 99,9 % при повышении температуры до 800 °С, в том время как извлечение в газовую фазу серы увеличилось с 6 до 48 % при температуре обжига шлама более 600 °С.

Окисление серебра, а также удаление из шлама селена при окислительном обжиге могут способствовать улучшению показателей по извлечению серебра в раствор из шламов ЭРВМ при последующем выщелачивании огарков раствором серной кислоты.

Для исследования влияния предварительного окислительного обжига на извлечение меди и серебра в раствор выщелачивания были проведены технологические исследования: Ж:Т=10:1; t=24±1 °С; $C_{H_2SO_4}$ = 150 г/л; $C_{H_2O_2}$ = 2 моль/л; τ = 1 ч, принятые для сопоставления результатов исследований с целью выявления влияния обжига на выщелачивание шлама ЭРВМ.

Изменение извлечения меди и серебра в раствор выщелачивания и изменение содержания меди и серебра в осадке выщелачивания от температуры обжига представлено на рисунке 30.

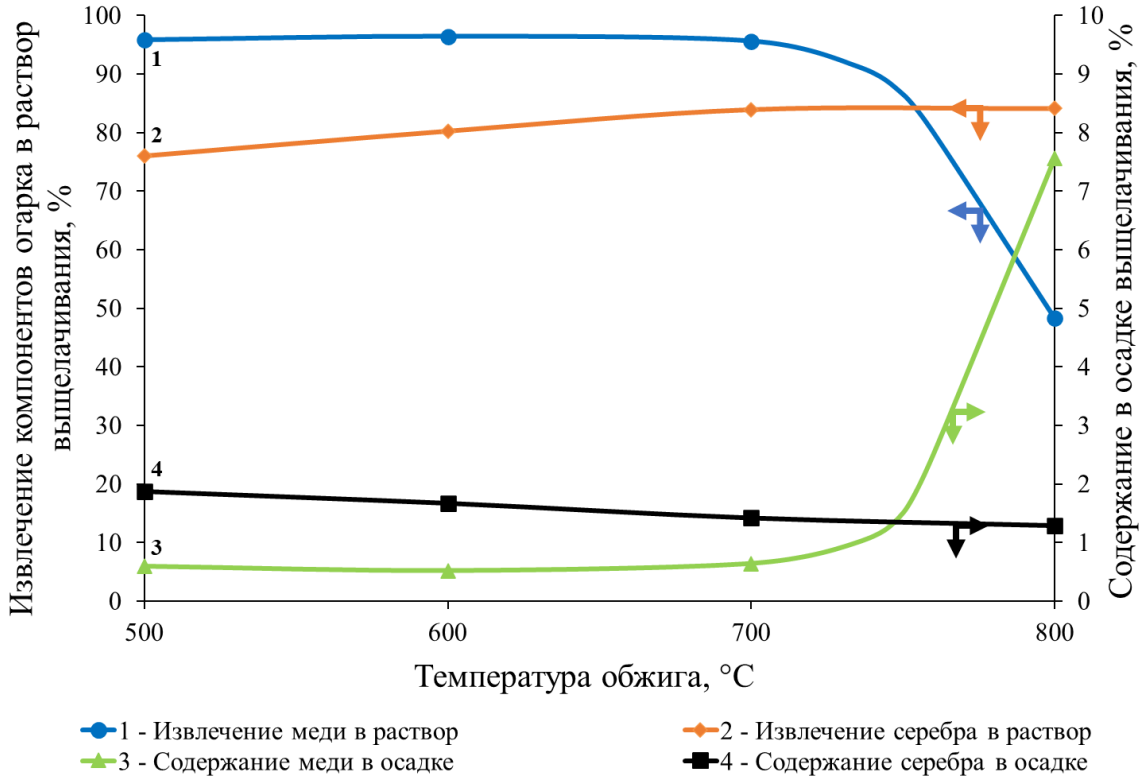


Рисунок 30 – Зависимости влияния температуры обжига на изменения содержания меди и серебра в осадках выщелачивания и их извлечения в раствор (Ж:Т=10:1; t=24±1 °С; $C_{H_2SO_4}$ = 150 г/л; $C_{H_2O_2}$ = 2 моль/л; τ = 1 ч)

Из рисунка 30 видно, что с увеличением температуры с 500 до 800 °С окислительного обжига обнаружен рост извлечения серебра в раствор с 76,1 до 84,1 %, при этом повышение температуры обжига до 800 °С способствовало снижению извлечения меди в раствор с 96,4 до 48,3 %, что связано с конверсией соединений меди в оксид меди (CuO) и повышением его химической пассивности [119] и вероятным с образованием новых, нерастворимых в растворах серной кислоты соединений.

Выщелачивание раствором серной кислотой огарка после окислительного обжига необезмеженного шлама ЭРВМ имеет положительную динамику по извлечению серебра и составляет более 82 % при температурах 700 и 800 °С. Большему извлечению серебра препятствует фаза AgCl, не вступающая во взаимодействие с раствором серной кислоты, на долю которой приходится около 17 % Ag.

Показана возможность совместного извлечения меди и серебра из шламов раствором серной кислоты после вспомогательного обжига. Рекомендуемая температура обжига

необезмеженных шламов 600…700 °С, так как при 500 °С извлечение селена в газовую фазу составляет около 50 %, а при более высоких температурах падает извлечение меди.

Однако несмотря на высокое извлечение серебра (более 82 %) и меди из огарков в раствор выщелачивания обжиг шлама сопровождается образованием свинецсодержащего барита ((Pb,Ba)SO_4) при температурах обжига 500…800 °С, что затруднит селективное разделение макрокомпонентов Pb и Ba при последующей переработке, а также имеет ряд существенных недостатков [2,28-32,57]:

– высокие капитальные и эксплуатационные затраты;

– энергоемкость;

– необходимость отдельного контура газоочистки для улавливания селеновых газов.

В качестве альтернативы обжигу представляет интерес исследования влияния менее энергоемкого процесса – СВЧ-обработки шлама ЭРВМ на показатели его выщелачивания раствором серной кислоты.

Исследование влияния предварительной СВЧ-обработки на показатели выщелачивания шлама-1 раствором серной кислоты

Применение СВЧ для изменения характеристик химических веществ недостаточно исследовано. Кроме того, в металлургии изучаемые объекты отличаются повышенной сложностью. Связи между зависимыми и независимыми переменными носят вероятностный характер, а построение моделей затруднено, поэтому применение поисковых методов оптимизации актуально. В исследовании использован метод планирования эксперимента (ПФЭ) [92,93].

Параметры оптимизации выщелачивания шлама ЭРВМ в растворах серной кислоты – извлечение Cu и Ag в раствор в процессе выщелачивания шлама после СВЧ-обработки.

Выбор факторов и интервалов их варьирования для исследования влияния предварительной СВЧ-обработки на показатели выщелачивания *шлама-1* раствором серной кислоты обусловлен требованиями к современным технологиям по энергосбережению и предотвращением спекания и оплавления обрабатываемого материала [94]:

X_1 – мощность СВЧ-обработки, (415±115) Вт;

X_2 – продолжительность СВЧ-обработки, (7±2) мин;

X_3 – концентрация H_2O_2 в растворе выщелачивания, (1,5±0,5) моль/л.

Матрица планирования эксперимента и результаты исследований по выщелачиванию раствором серной кислоты шлама ЭРВМ после СВЧ-обработки в присутствии пероксида водорода представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Матрица планирования эксперимента и результаты исследований по выщелачиванию шлама ЭРВМ (*шлам-1*) после СВЧ-обработки раствором серной кислоты в присутствии пероксида водорода

Опыт	Факторы						Извлечение в раствор, %	
	X_1 - мощность СВЧ-обработки, Вт		X_2 - продолжительность СВЧ-обработки, мин		X_3 - концентрация H_2O_2 в растворе выщелачивания, моль/л		меди	серебра
	Уровень	Величина	Уровень	Величина	Уровень	Величина		
1	-	300	+	9	+	2	96,74	25,22
2	+	530	+	9	+	2	95,36	35,72
3	-	300	-	5	+	2	95,16	21,50
4	+	530	-	5	+	2	94,18	28,25
5	-	300	-	5	-	1	95,36	20,22
6	+	530	-	5	-	1	95,36	16,64
7	-	300	+	9	-	1	96,35	16,42
8	+	530	+	9	-	1	96,15	28,23
Примечание: режимы выщелачивания: Ж:Т = 10:1; t = 24±1 °С; τ = 1 час; $C_{H_2SO_4}$ = 150 г/л								

Для определения влияния факторов X_1, X_2 и X_3 на извлечение меди и серебра в раствор серной кислоты в присутствии пероксида водорода при выщелачивании рассчитаны уравнения регрессии в формальном виде (23-24):

$$\eta_{Cu}=95,580-0,320X_1+0,570X_2-0,220X_3-0,075X_1X_2-0,270X_1X_3+0,120X_2X_3-0,025X_1X_2X_3, \quad (24)$$

$$\eta_{Ag}=24,025+3,185X_1+2,372X_2+3,648X_3+2,393X_1X_2+1,1275X_1X_3+0,425X_2X_3-1,455X_1X_2X_3, \quad (25)$$

где η_{Cu} – извлечение меди в раствор, %

η_{Ag} – извлечение серебра в раствор, %

Оценка значимости коэффициентов уравнения регрессии в формальном виде определяется по значению доверительного интервала по формуле (26) [93]:

$$t_{кр} \cdot S < |b_n| \quad (26)$$

где $t_{кр}$ – критерий Стьюдента;

S – среднеквадратичное отклонение результатов эксперимента;

$|b_n|$ – абсолютные значения коэффициентов уравнения регрессии.

При уровне значимости α=0,95 и числе степеней свободы 16 критерий Стьюдента равен 2,12, а значение доверительного интервала составляет 0,207 при среднеквадратичном отклонении коэффициентов 0,098, согласно чему статистически значимыми коэффициентами уравнения (24) являются: b_1; b_2; b_3; b_{13}. Значения расчетного и величина табличного критерия Фишера составили 0,744 и 3,239, соответственно, что подтверждает адекватность модели. Значение доверительного интервала для уравнения (25) равняется 0,268 при

среднеквадратичном отклонении коэффициентов 0,127, в соответствии с чем все коэффициенты уравнения (25) являются значимыми.

Анализ уравнений регрессии (24-25) показал следующее:

1. Наибольшее влияние на извлечение меди в раствор оказывает продолжительность СВЧ-обработки (коэффициент уравнения b_2= +0,570), а затем мощность СВЧ-обработки (b_1= -0,320). Причем если повышение продолжительности СВЧ-обработки с 5 до 9 минут положительно влияет на извлечение меди в раствор, то повышение мощности с 300 до 530 Вт, наоборот, способствует ее снижению, что может быть связано с образованием CuO и его пассивацией, как было ранее установлено в процессе окислительного обжига при температуре 800 °С.

2. Все выбранные факторы варьирования влияют на извлечение серебра в раствор, причем на верхних уровнях, т.е. чем выше их значение, тем выше извлечение серебра в раствор. В первую очередь концентрация пероксида водорода (b_3= +3,648), затем мощность СВЧ-обработки (b_1= +3,185), продолжительность СВЧ-обработки (b_2= +2,372) и межфакторное взаимодействие, т.е. сочетание мощности и продолжительности СВЧ-обработки (b_{12}= +2,393).

Получены уравнения регрессии извлечения меди и серебра в раствор серной кислоты в присутствии пероксида водорода при выщелачивании в натуральном виде (27-28):

$$\eta_{Cu}=92{,}495-0{,}004X_1+0{,}284X_2+1{,}504X_3-0{,}005X_1X_3, \quad (27)$$

$$\eta_{Ag}=95{,}797-0{,}207X_1-11{,}642X_2-40{,}561X_3+0{,}029X_1X_2+0{,}108X_1X_3+0{,}425X_2X_3-1{,}455X_1X_2X_3, \quad (28)$$

Построены поверхности изменения извлечений Ag и Cu в раствор из шлама ЭРВМ от режимов его предварительной СВЧ-обработки и последующего сернокислотного выщелачивания в присутствии пероксида водорода (рисунки 31-34) по уравнениям (27-28), соответственно.

Из таблицы 17 видно, что для всех опытов извлечение меди составляет более 94 %, что соотносится с результатами выщелачивания шлама ЭРВМ без предварительного воздействия и после обжига, вероятно, медь в осадке выщелачивания остается в соединении Cu_2Se или образовавшегося химически пассивного CuO. Максимальное извлечение меди в раствор на уровне 96,74 % достигается при выщелачивании раствором серной кислоты концентрацией 150 г/л при t=24±1 °С, Ж:Т=10:1, τ=1 час, $C_{H_2O_2}$ = 2 моль/л шлама после предварительной СВЧ-обработки в течение 9 минут при мощности СВЧ-излучения 300 Вт.

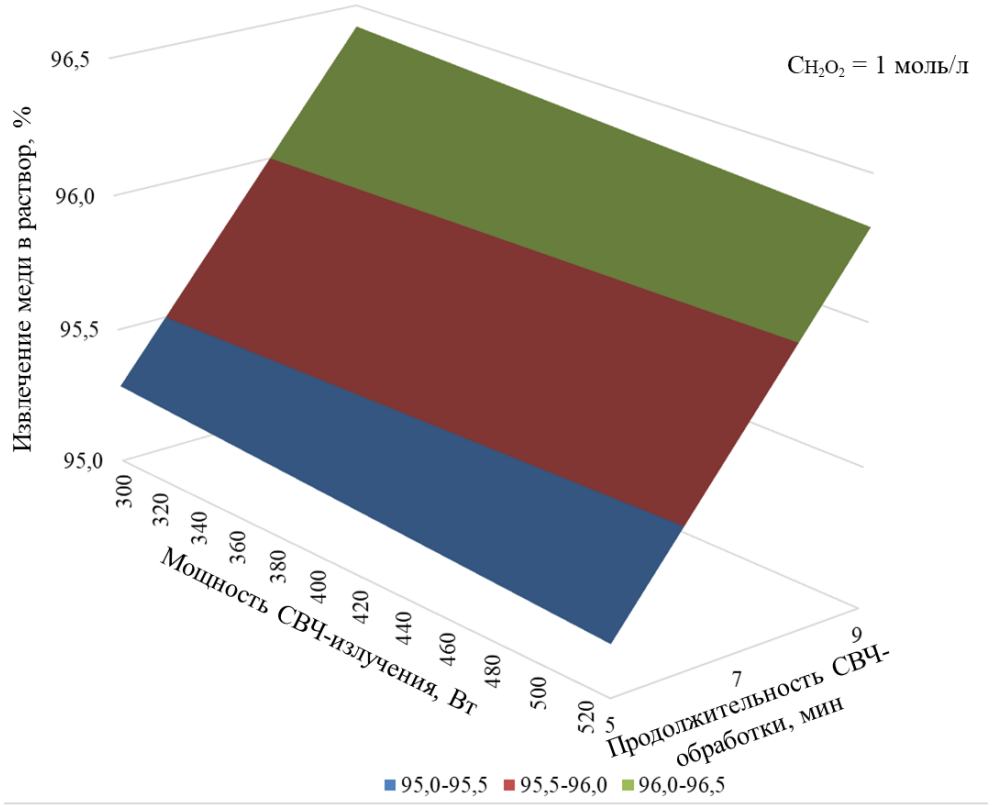


Рисунок 31 – Поверхность изменения извлечения меди в раствор из шлама ЭРВМ (*шлам-1*) от режимов его предварительной СВЧ-обработки и последующего выщелачивания (t=24±1 °С; Ж:Т=10:1; $C_{H_2SO_4}$ = 150 г/л; τ=1 час)

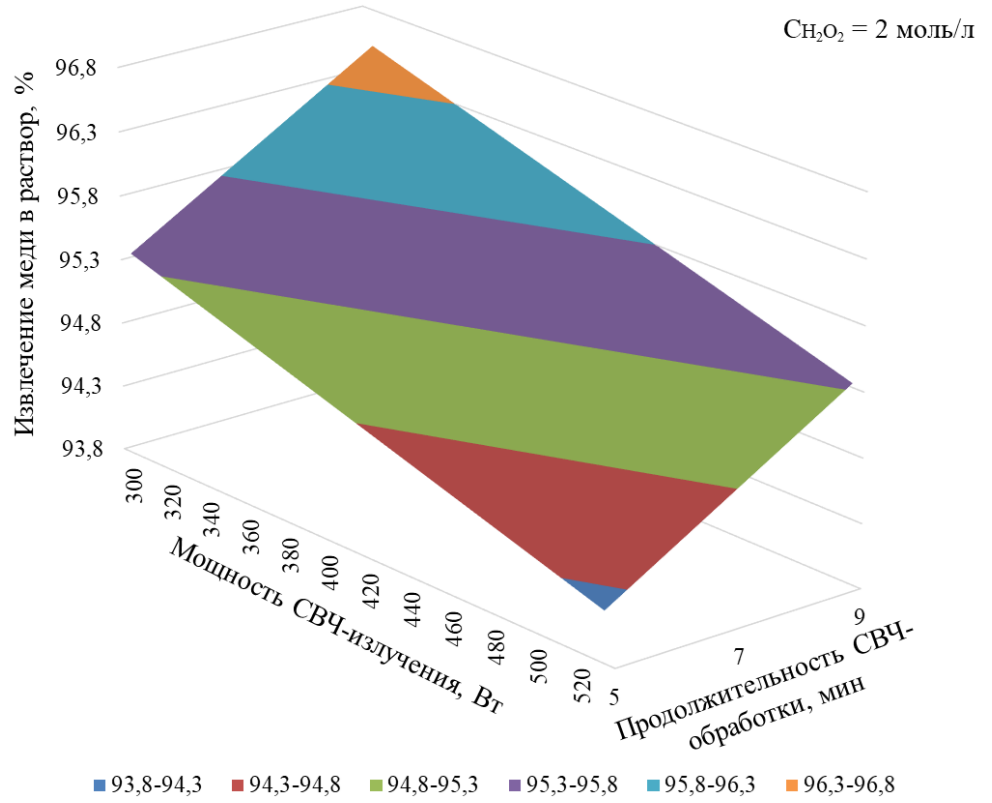


Рисунок 32 – Поверхность изменения извлечения меди в раствор из шлама ЭРВМ (*шлам-1*) от режимов его предварительной СВЧ-обработки и последующего выщелачивания (t=24±1 °С; Ж:Т=10:1; $C_{H_2SO_4}$ = 150 г/л; τ=1 час)

Из рисунков 31, 32 видно, что при повышении продолжительности СВЧ-обработки извлечение меди в раствор растет как при концентрации H_2O_2 в растворе выщелачивания 1 моль/л, так и при 2 моль/л. При этом мощность СВЧ-обработки имеет совсем незначительное отрицательное влияние (не более 0,1 %) на процесс выщелачивания при концентрации H_2O_2 в растворе 1 моль/л, но при концентрации H_2O_2 в растворе 2 моль/л имеет отрицательную зависимость – с ростом мощности СВЧ-обработки извлечение меди в раствор падает, что может быть связано с началом образования сложных соединений сульфатов бария и свинца с оксидом меди.

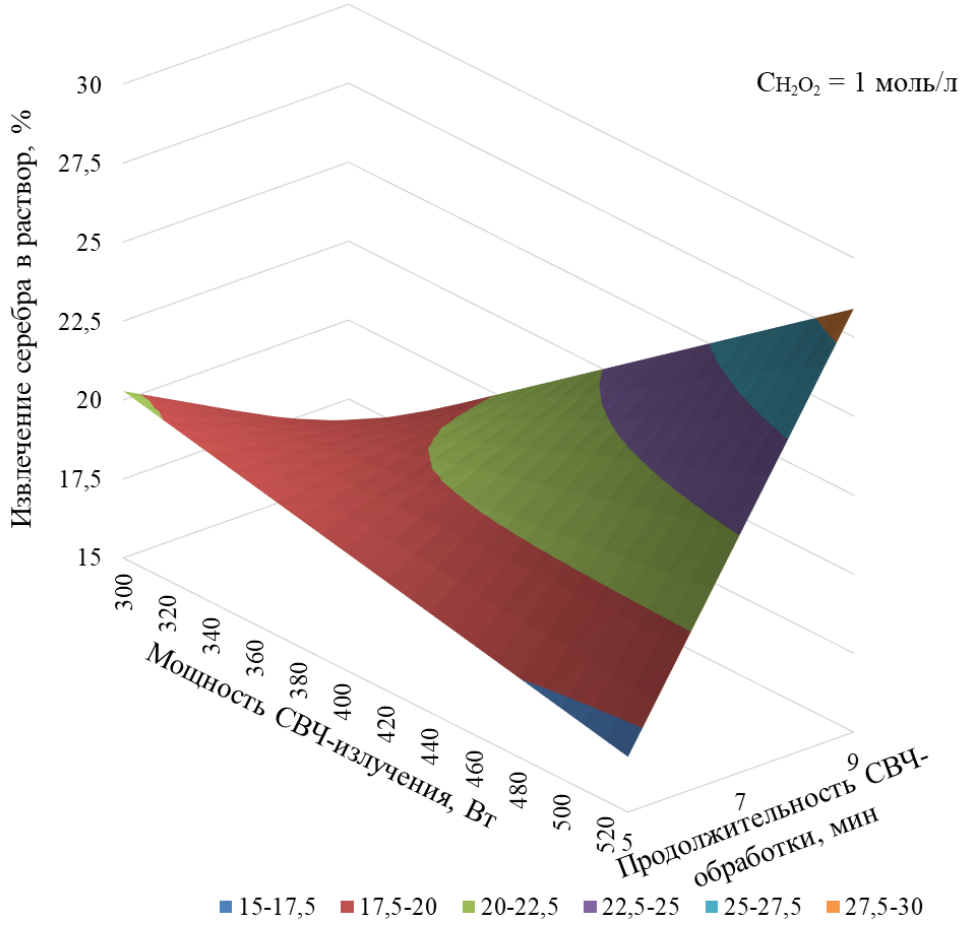


Рисунок 33 – Поверхность изменения извлечения серебра в раствор из ЭРВМ (*шлам-1*) от режимов его предварительной СВЧ-обработки и последующего выщелачивания (t=24±1 °С; Ж:Т=10:1; $C_{H_2SO_4}$ = 150 г/л; τ=1 час)

Согласно рисунку 33 отмечается, что при минимальной мощности СВЧ-обработки с ростом ее продолжительности извлечение серебра падает, при этом при максимальной мощности СВЧ-обработки наоборот – извлечение серебра растет с увеличением продолжительности. Такие результаты могут быть связаны с образованием промежуточных нерастворимых соединений, для образования которых при минимальных параметрах (300 Вт и 5 мин) не было подведено достаточно энергии воздействия, а при максимальных параметрах

(530 Вт и 9 мин) подведенной энергии воздействия было достаточно и для того, чтобы их разрушить. Однако это требует дополнительных исследований.

Из рисунка 34 видно, что извлечение серебра растет и с увеличением мощности предварительной СВЧ-обработки, и с увеличением ее продолжительности.

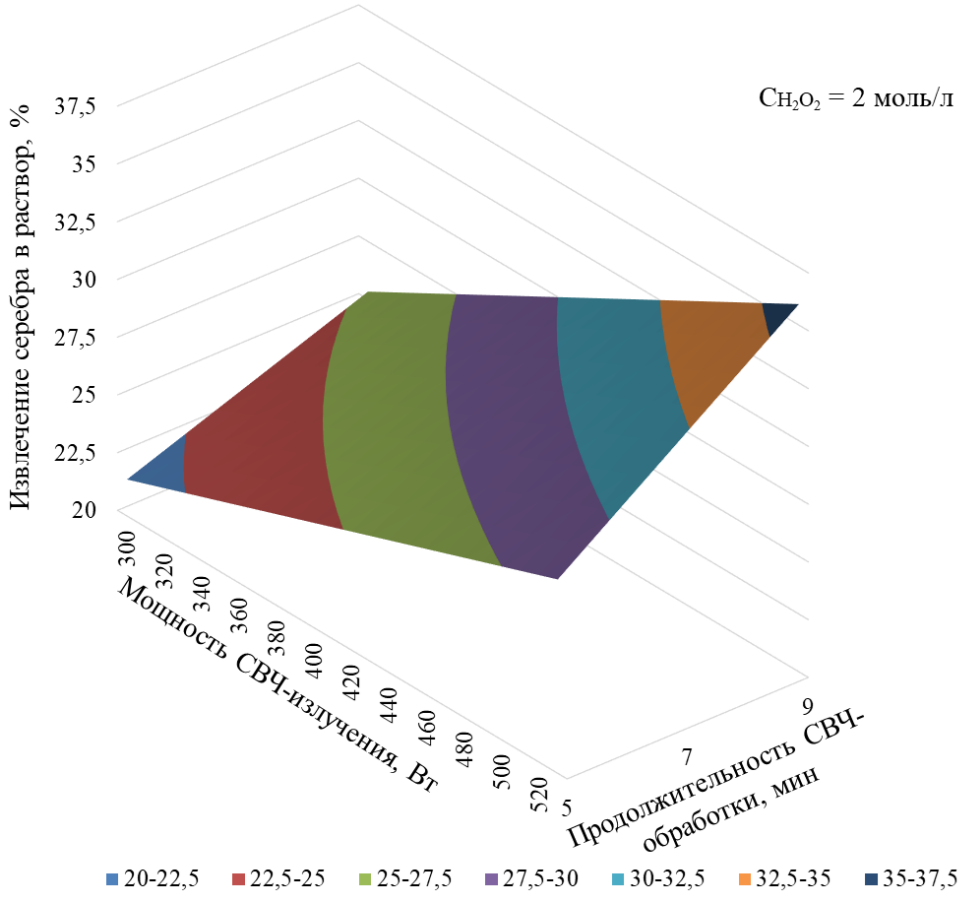


Рисунок 34 – Поверхность изменения извлечения серебра в раствор из ЭРВМ (*шлам-1*) от режимов его предварительной СВЧ-обработки и последующего выщелачивания (*t*=24±1 °С; Ж:Т=10:1; $C_{H_2SO_4}$ = 150 г/л; τ=1 час)

Извлечение серебра в исследуемом интервале варьирования факторов находится в интервале от 16 до 36 %, что более чем на 10 % выше, чем при выщелачивании без предварительного воздействия. Максимальное извлечение серебра в раствор достигается при выщелачивании раствором серной кислоты концентрацией 150 г/л при t=24±1 °С, Ж:Т=10:1, τ=1 час $C_{H_2O_2}$ =2 моль/л шлама после предварительной СВЧ-обработки в течение 9 минут при мощности СВЧ-излучения 530 Вт. Общее невысокое извлечение серебра в раствор (не более 36 %) может быть связано с невысокой степенью образования серебросодержащих гидроксосульфатов меди, наблюдаемых при обжиге шлама.

На основании вышеизложенного применение способа обезмеживания шламов в растворе серной кислоты позволяет перевести в раствор большую часть меди, но:

– для окисления металлической меди требуется либо нагревание системы выщелачивания при аэрации воздухом, либо использование пероксида водорода в качестве окислителя. А применение сильного окислителя способствует переходу серебра в раствор из шлама, при этом увеличение степени извлечения серебра на этапе обезмеживания остается невысоким (около 23 %) даже при 20-кратном избытке окислителя;

– применение предварительного окислительного обжига шламов ЭРВМ в интервале температур 600…700 °С способствует повышению извлечения серебра до 82 %, которое ограничено наличием в составе шлама ЭРВМ нерастворимого в растворах серной кислоты AgCl, но приводит к образованию свинецсодержащего барита ($(Pb,Ba)SO_4$), что затруднит разделение свинца и бария при дальнейшей переработке;

– использование сернокислых сред требует изготовления оборудования в коррозионностойком исполнении;

– наличие в составе шламов ЭРВМ повышенного содержания SnO_2 и $BaSO_4$ усложняющих процесс фильтрации сернокислотных пульп вследствие вероятного образования метаоловянной кислоты H_2SnO_3 или перекристаллизации $BaSO_4$ [119]. Скорость фильтрации составляет 0,4…0,5 $м^3/(м^2 \cdot ч)$ при 20 % содержании SnO_2 в шламе электрорафинирования вторичной меди.

Согласно обзору открытых литературных источников (раздел 1) в качестве основного способа обезмеживания шламов электрорафинирования вторичной меди может быть рассмотрена менее агрессивная аммиачно-аммонийная система выщелачивания, нейтральная к SnO_2 и $BaSO_4$, в которой окислителем может выступать кислород воздуха. Однако в отличии от кислых растворов простота разделения в аммиачной среде с образованием нерастворимого хлорида серебра малопригодна, а альтернативный способ осаждения йодида серебра – дорог. Но смена раствора выщелачивания на аммиачно-аммонийные системы делает возможным побочную конверсию сульфата свинца в карбонат или гидрокарбонат, в соответствии с обзором открытых литературных источников (раздел 1).

3.2 Обезмеживание в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4^+–H_2O–O_2

В работах [60-67] исследованы различные составы аммонийно-аммиачных растворов для извлечения меди из различного сырья. С учетом особенности состава *шлама-2*, а именно повышенного содержания меди, исследования необходимо подобрать оптимальный состав и расход раствора выщелачивания, удовлетворяющего следующим требованиям:

– максимальное извлечение меди в раствор выщелачивания из анодных шламов ЭРВМ;

– минимальные потери серебра с раствором выщелачивания;

– высокая степень конверсии $PbSO_4$ в $PbCO_3/Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$.

Цель исследования – изучение возможности селективного извлечения меди из шлама ЭРВМ в процессе аммиачно-аммонийного выщелачивания с аэрацией воздухом и попутной конверсией сульфата свинца в соли угольной кислоты.

Задачи исследования:

1. выполнить термодинамический анализ процесса обезмеживания шлама ЭРВМ в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4^+–H_2O–O_2 для определения состава и расхода аммиачно-аммонийного раствора выщелачивания, обеспечивающего селективное извлечение меди в раствор не менее 99 % и конверсию не менее 99 % сульфата свинца в соль угольной кислоты;

2. провести апробирование разработанных в результате термодинамического анализа режимов обезмеживания на объекте исследования (*шлам-2*) и установление зависимостей извлечения меди из шлама ЭРВМ в аммиачно-аммонийный раствор и конверсию сульфата свинца в соль угольной кислоты от мольного соотношения $[NH_3 \cdot H_2O]/[NH_4^+]$, минимального избытка $NH_3 \cdot H_2O/NH_4^+$ от СНК наименее термодинамически вероятной реакции образования аммиаката меди $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$] и Ж:Т, а также влияния расхода соли угольной кислоты на попутный процесс конверсии $PbSO_4$;

3. исследовать кинетику процесса выщелачивания меди в раствор в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O и определить режим процесса;

4. обосновать способ извлечения свинца из обезмеженного шлама ЭРВМ по аммиачно-аммонийной технологии.

3.2.1 Термодинамический анализ вероятности взаимодействия компонентов шлама ЭРВМ в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4^+–H_2O–O_2

Термодинамический анализ вероятности взаимодействия компонентов *шлама-2* в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4^+–H_2O–O_2 выполнен для обоснования режимов выщелачивания меди с попутной конверсией $PbSO_4$ в $PbCO_3/Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ и обусловлен особенностями фазового состава:

– наличием фазы, соответствующей брошантиту $Cu_4(OH)_6SO_4$;

– повышенным содержанием олова (3,72 %) в составе химически стойкого SnO_2.

Согласно [88], при конверсии в зависимости от pH раствора свинец образует $PbCO_3$ и/или $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ (рисунок 15). Карбонатные соли являются производными слабой угольной кислоты с двумя константами диссоциации ($K_1=4{,}27 \cdot 10^{-7}$, $K_2=4{,}68 \cdot 10^{-11}$ [35]), и в растворе с учетом рекомендуемого авторами работы [69] интервала кислотности 9…11 для

образования аммиакатов меди возможно существование карбонат- и гидрокарбонат-ионов [121,122] (рисунок 35).

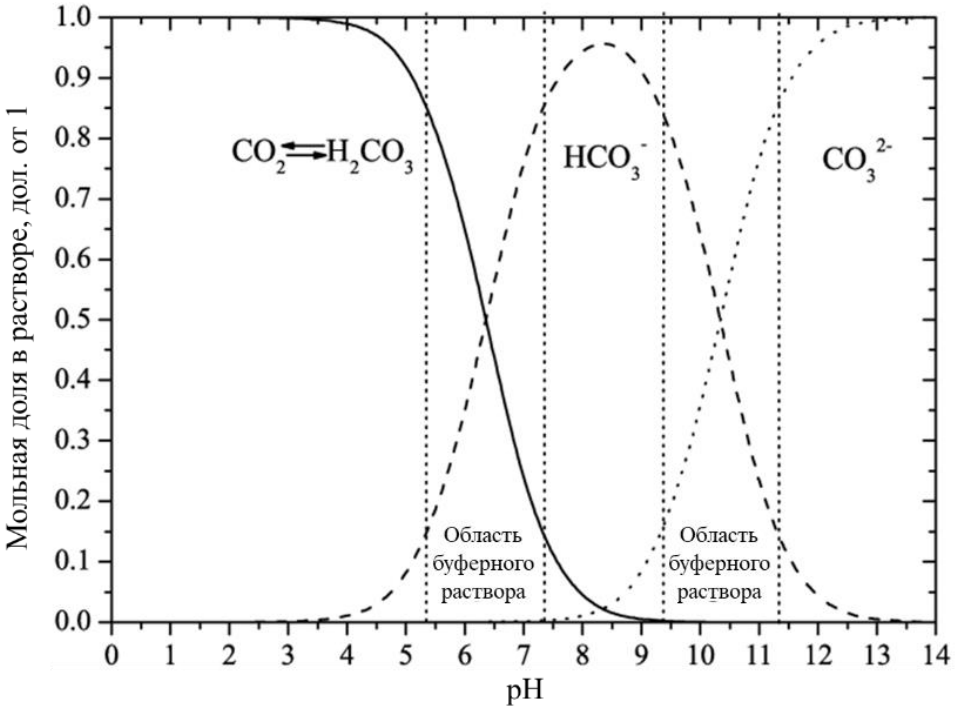


Рисунок 35 – Форма углерод-содержащих анионов в растворе в зависимости от pH при *t*=25 °C и *P*=1 атм [121]

В системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4^+–H_2O–воздух окислителем выступает кислород воздуха, потенциал полуреакции (29) которого по уравнению Нернста (30) [123] зависит от количества ионов OH^- и парциального давления кислорода:

$$O_2+2H_2O+4e^-=4OH^- \quad (29)$$

$$E=E^0+\frac{0,059}{z}\cdot \lg\frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (30)$$

где E – электродный потенциал полуреакции;

E^0 – стандартный электродный потенциал полуреакции;

z – число электронов, задействованных в полуреакции;

[Ox] – произведения концентраций веществ, участвующих в процессе в окисленной форме;

[Red] – произведения концентраций веществ, участвующих в процессе в восстановленной форме.

Стандартный потенциал восстановления кислорода в щелочной среде при pH=14 равен +0,401 В [35], но с учетом уравнения (30) истинный потенциал в системе может быть рассчитан по уравнению (31):

$$E=0{,}401+\frac{0{,}059}{4}\cdot\lg\frac{p_{O_2}}{[OH^-]^4}=0{,}401+\frac{0{,}059}{4}\cdot(\lg 1-4\lg[OH^-])=0{,}401+0{,}059\cdot pOH=$$
$$=0{,}401+0{,}059\cdot(\lg K_{H_2O}-pH)=0{,}401+0{,}059\cdot(14-pH)=1{,}228-0{,}059pH, \quad (31)$$

где p_{O_2} – парциальное давление кислорода, равное нормальному атмосферному давлению (1 атм) [123];

$[OH^-]$ – концентрация ионов OH^- в растворе;

K_{H_2O} – ионное произведение воды (10^{-14} при стандартных условиях [123]);

pOH – показатель основности системы.

Так, согласно уравнению (31) и рекомендуемому интервалу pH 9…11 для образования аммиакатов меди [69] потенциалы полуреакции (29) равны +0,697, +0,638 и +0,579 В для pH 9, 10 и 11, соответственно. Необходимо учесть, что в данном интервале pH 9…11 лиганды будут присутствовать в растворе в двух формах – $[NH_3\cdot H_2O]$ и $[NH_4^+]$ [124]. Результаты расчета энергии Гиббса, констант равновесий и окислительно-восстановительных потенциалов вероятных реакций в исследуемой системе приведены в таблице 18 согласно термодинамическим данным [35,69,125-130].

Таблица 18 – Результаты расчета энергии Гиббса, констант равновесий и окислительно-восстановительного потенциала вероятных реакций в системе шлам–$NH_3\cdot H_2O$–NH_4^+–H_2O–O_2

№	Реакция	E°, В	$\Delta G°_{298}$, кДж/моль Me	lgK_a
1	$Cu+2NH_3\cdot H_2O+0{,}25O_2=[Cu(NH_3)_2]^++OH^-+1{,}5H_2O$	+0,817 (pH=9)	-78,8	+13,8
		+0,758 (pH=10)	-73,1	+12,8
		+0,699 (pH=11)	-67,5	+11,8
2	$[Cu(NH_3)_2]^++2NH_3\cdot H_2O+0{,}25O_2=[Cu(NH_3)_4]^{2+}+OH^-+1{,}5H_2O$	+0,707 (pH=9)	-68,2	+12,0
		+0,648 (pH=10)	-62,5	+11,0
		+0,589 (pH=11)	-56,8	+10,0
3	$0{,}5[Cu(NH_3)_4]^{2+}+0{,}5Cu=[Cu(NH_3)_2]^+$	+0,110	-5,3	+0,9
4	$Cu+2NH_4^++0{,}25O_2+OH^-=[Cu(NH_3)_2]^++1{,}5H_2O$	-	-106,0	+18,6
5	$[Cu(NH_3)_2]^++2NH_4^++0{,}25O_2+OH^-=[Cu(NH_3)_4]^{2+}+1{,}5H_2O$	-	-87,2	+15,3
6	$0{,}5Cu_2O+2NH_3\cdot H_2O=[Cu(NH_3)_2]^++OH^-+1{,}5H_2O$	-	+21,2	-3,7
7	$0{,}5Cu_2O+2NH_4^++OH^-=[Cu(NH_3)_2]^++1{,}5H_2O$	-	-31,9	+5,6
8	$CuO+4NH_3\cdot H_2O=[Cu(NH_3)_4]^{2+}+2OH^-+3H_2O$	-	+41,5	-7,3
9	$CuO+4NH_4^++2OH^-=[Cu(NH_3)_4]^{2+}+3H_2O$	-	-64,8	+11,4
10	$Cu(OH)_2+4NH_3\cdot H_2O=[Cu(NH_3)_4]^{2+}+2OH^-+4H_2O$	-	+34,8	-6,1
11	$Cu(OH)_2+4NH_4^++2OH^-=[Cu(NH_3)_4]^{2+}+4H_2O$	-	-71,4	+12,5
12	$0{,}5Cu_2Se+2NH_3\cdot H_2O+0{,}25O_2=[Cu(NH_3)_2]^++0{,}5Se+OH^-+1{,}5H_2O$	-	-20,0	3,5
13	$0{,}5Cu_2Se+2NH_4^++0{,}25O_2+OH^-=[Cu(NH_3)_2]^++0{,}5Se+1{,}5H_2O$	-	-73,2	+12,8

Продолжение таблицы 18

№	Реакция	E°, В	$\Delta G°_{298}$, кДж/моль Me	lgK_a
14	$0,5Cu_2Se+4NH_3\cdot H_2O+0,5O_2 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}+0,5Se+2OH^-+3H_2O$	-	-54,1	+9,5
15	$0,5Cu_2Se+4NH_4^++0,5O_2+2OH^- = [Cu(NH_3)_4]^{2+}+0,5Se+3H_2O$	-	-160,3	+28,1
16	$0,5Cu_2Se+NH_3\cdot H_2O+0,125O_2 = 0,5CuSe+0,5[Cu(NH_3)_2]^++0,5OH^-+0,75H_2O$	-	-16,4	+2,9
17	$0,5Cu_2Se+NH_4^++0,125O_2+0,5OH^- = 0,5CuSe+0,5[Cu(NH_3)_2]^++0,75H_2O$	-	-43,0	+7,5
18	$0,5Cu_2Se+2NH_3\cdot H_2O+0,25O_2 = 0,5CuSe+0,5[Cu(NH_3)_4]^{2+}+OH^-+1,5H_2O$	-	-33,4	+5,9
19	$0,5Cu_2Se+2NH_4^++0,25O_2+OH^- = 0,5CuSe+0,5[Cu(NH_3)_4]^{2+}+1,5H_2O$	-	-86,6	+15,2
20	$0,5Cu_2Se+NH_3\cdot H_2O+0,875O_2 = 0,5CuSeO_3+0,5[Cu(NH_3)_2]^++0,5OH^-+0,75H_2O$	-	-172,4	+30,2
21	$0,5Cu_2Se+NH_4^++0,875O_2+0,5OH^- = 0,5CuSeO_3+0,5[Cu(NH_3)_2]^++0,75H_2O$	-	-199,0	+34,9
22	$0,5Cu_2Se+2NH_3\cdot H_2O+O_2 = 0,5CuSeO_3+0,5[Cu(NH_3)_4]^{2+}+OH^-+1,5H_2O$	-	-189,4	+33,2
23	$0,5Cu_2Se+2NH_4^++O_2+OH^- = 0,5CuSeO_3+0,5[Cu(NH_3)_4]^{2+}+1,5H_2O$	-	-242,5	+42,5
24	$0,5Cu_2Se+2NH_3\cdot H_2O+0,75O_2 = [Cu(NH_3)_2]^++0,5SeO_3^{2-}+2H_2O$	-	-165,0	+28,9
25	$0,5Cu_2Se+2NH_4^++0,75O_2+2OH^- = [Cu(NH_3)_2]^++0,5SeO_3^{2-}+2H_2O$	-	-218,1	+38,2
26	$0,5Cu_2Se+4NH_3\cdot H_2O+O_2 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}+0,5SeO_3^{2-}+OH^-+3,5H_2O$	-	-199,1	+34,9
27	$0,5Cu_2Se+4NH_4^++O_2+3OH^- = [Cu(NH_3)_4]^{2+}+0,5SeO_3^{2-}+3,5H_2O$	-	-305,3	+53,5
28	$0,25Cu_4(OH)_6SO_4+4NH_3\cdot H_2O = [Cu(NH_3)_4]^{2+}+0,25SO_4^{2-}+1,5OH^-+4H_2O$	-	+24,7	-4,3
29	$0,25Cu_4(OH)_6SO_4+4NH_4^++2,5OH^- = [Cu(NH_3)_4]^{2+}+0,25SO_4^{2-}+4H_2O$	-	-81,5	+14,3
30	$NiO+4NH_3\cdot H_2O = [Ni(NH_3)_4]^{2+}+2OH^-+3H_2O$	-	+44,0	-7,7
31	$NiO+4NH_4^++2OH^- = [Ni(NH_3)_4]^{2+}+3H_2O$	-	-64,0	+11,2
32	$NiO+6NH_3\cdot H_2O = [Ni(NH_3)_6]^{2+}+2OH^-+5H_2O$	-	+38,0	-6,7
33	$NiO+6NH_4^++4OH^- = [Ni(NH_3)_6]^{2+}+5H_2O$	-	-124,0	+21,7
34	$Ag+2NH_3\cdot H_2O+0,25O_2 = [Ag(NH_3)_2]^++OH^-+1,5H_2O$	+0,330 (pH=9)	-31,9	+5,6
		+0,271 (pH=10)	-26,2	+4,6
		+0,212 (pH=11)	-20,5	+3,6
35	$Ag+2NH_4^++0,25O_2+OH^- = [Ag(NH_3)_2]^++1,5H_2O$	-	-57,6	+10,1
36	$AgCl+2NH_3\cdot H_2O = [Ag(NH_3)_2]^++Cl^-+2H_2O$	-	+12,6	-2,2
37	$AgCl+2NH_4^++2OH^- = [Ag(NH_3)_2]^++Cl^-+2H_2O$	-	-40,5	+7,1
38	$AgCl+2NH_3\cdot H_2O+Cu = [Cu(NH_3)_2]^++Ag+Cl^-+2H_2O$	+0,342	-33,0	+5,8
39	$AgCl+2NH_4^++Cu+2OH^- = [Cu(NH_3)_2]^++Ag+Cl^-+2H_2O$	-	-88,9	+15,6
40	$AgCl+[Cu(NH_3)_2]^++2NH_3\cdot H_2O = [Cu(NH_3)_4]^{2+}+Ag+Cl^-+2H_2O$	+0,232	-22,4	+3,9
41	$AgCl+[Cu(NH_3)_2]^++2NH_4^++2OH^- = [Cu(NH_3)_4]^{2+}+Ag+Cl^-+2H_2O$	-	-70,1	+12,3
42	$0,5Ag_2Se+0,75O_2 = 0,5Ag_2SeO_3$	-	-129,2	+22,7
43	$0,5Ag_2Se+2NH_3\cdot H_2O+0,75O_2 = [Ag(NH_3)_2]^++0,5SeO_3^{2-}+2H_2O$	-	-123,9	+21,7
44	$0,5Ag_2Se+2NH_4^++0,75O_2+2OH^- = [Ag(NH_3)_2]^++0,5SeO_3^{2-}+2H_2O$	-	-177,1	+31,0
45	$0,5Ag_2Te+2NH_3\cdot H_2O+0,75O_2 = [Ag(NH_3)_2]^++0,5TeO_3^{2-}+2H_2O$	-	-140,8	+24,7
46	$0,5Ag_2Te+2NH_4^++0,75O_2+2OH^- = [Ag(NH_3)_2]^++0,5TeO_3^{2-}+2H_2O$	-	-193,9	+34,0
47	$[Ag(NH_3)_2]^++Cu = [Cu(NH_3)_2]^++Ag$	+0,487	-47,0	+8,2
48	$[Ag(NH_3)_2]^++[Cu(NH_3)_2]^+ = [Cu(NH_3)_4]^{2+}+Ag$	+0,377	-36,4	+6,4
49	$Au+2NH_3\cdot H_2O+0,25O_2 = [Au(NH_3)_2]^++OH^-+1,5H_2O$	-	-27,9	+4,9
50	$Au+2NH_4^++0,25O_2+OH^- = [Au(NH_3)_2]^++1,5H_2O$	-	-81,9	+14,3
51	$Pd+4NH_3\cdot H_2O+0,5O_2 = [Pd(NH_3)_4]^{2+}+2OH^-+3H_2O$	+0,697 (pH=9)	-67,3	+11,8
		+0,638 (pH=10)	-61,6	+10,8
		+0,579 (pH=11)	-55,9	+9,8
52	$Pd+4NH_4^++0,5O_2+2OH^- = [Pd(NH_3)_4]^{2+}+3H_2O$	-	-184,4	+32,3
53	$Pt+4NH_3\cdot H_2O+0,5O_2 = [Pt(NH_3)_4]^{2+}+2OH^-+3H_2O$	+0,447 (pH=9)	-43,1	+7,6
		+0,438 (pH=10)	-37,4	+6,6
		+0,329 (pH=11)	-31,7	+5,6
54	$PbSO_4+CO_3^{2-} = PbCO_3+SO_4^{2-}$	-	-32,0	+5,6
55	$PbSO_4+HCO_3^-+OH^- = PbCO_3+H_2O+SO_4^{2-}$	-	-53,0	+9,3
56	$PbSO_4+2/3CO_3^{2-}+2/3OH^- = 1/3Pb_3(CO_3)_2(OH)_2+SO_4^{2-}$	-	-32,4	+5,7
57	$PbSO_4+2/3HCO_3^-+4/3OH^- = 1/3Pb_3(CO_3)_2(OH)_2+SO_4^{2-}+2/3H_2O$	-	-46,4	+8,1
58	$PbSO_4+1/2HCO_3^-+1/2CO_3^{2-}+1/2OH^- = PbCO_3+SO_4^{2-}+1/2H_2O$	-	-42,5	+7,5
59	$PbSO_4+1/3HCO_3^-+1/3CO_3^{2-}+OH^- = 1/3Pb_3(CO_3)_2(OH)_2+SO_4^{2-}+1/3H_2O$	-	-39,4	+6,9
60	$PbSO_4+4/3CO_3^{2-}+2/3H_2O = 1/3Pb_3(CO_3)_2(OH)_2+2/3HCO_3^-+SO_4^{2-}$	-	-18,3	+3,2
61	$BaSO_4+ CO_3^{2-} = BaCO_3+SO_4^{2-}$	-	+8,6	-1,5

Согласно таблице 18 большинство химических реакций термодинамически вероятны, за исключением перехода сульфата бария в карбонат по реакции (61) (см. таблицу 18). Однако возможность окисления селенидов и теллуридов в шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4^+–H_2O–O_2 маловероятна, так как в статье [67] при автоклавном высокотемпературном аммиачно-аммонийном выщелачивании (P=0,52 МПа и t=100 °C) извлечение селена в раствор составило не более 70 %, при остаточном содержании Se в анодном шламе более 10 %. Это подтверждается в работе [56], в которой окисление селенида серебра при щелочном автоклавном выщелачивании (C_{NaOH}=100 г/л, P=1,9 МПа и t=200 °C) только с предварительной активацией поверхности в бисерной мельнице в течение 0,5 ч (>99 % -1,5 мкм) позволило перевести в раствор более 90 % селена в форме селенит-ионов. По данным статьи [131], анодное окисление Ag_2Se при температуре 80 °C и плотности тока 170 А/м^2 начинается при потенциале системы 0,3 В с образованием элементного серебра и селенит-ионов. Очевидно, что данные условия не могут быть достигнуты при низкотемпературном аммиачно-аммонийном выщелачивании шлама электрорафинирования вторичной меди.

Возможность окисления меди и растворения оксида никеля в аммонийно-аммиачной системе при атмосферном выщелачивании подтверждается в работе [69], но, несмотря на отрицательные значения энергий Гиббса, для окисления Ag, Au, Pt, Pd при атмосферном выщелачивании в аммиачный раствор возможен только переход серебра. Растворенное серебро в составе аммиачного комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$ способно окислять Cu и $[Cu(NH_3)_2]^+$ по реакциям (47, 48) (см. таблицу 18) с восстановлением до металла, что может снизить потери серебра при атмосферном аммиачно-аммонийном выщелачивании.

Изменения значений lgK_a от pH для реакций с известными электродными потенциалами (окисления Cu, Ag, Pd, Pt и восстановления AgCl и $[Ag(NH_3)_2]^+$) в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4^+–H_2O–воздух представлены на рисунке 36. Для реакций (1, 2, 34, 51, 53) (см. таблицу 18) происходит снижение lgK_a с ростом pH раствора, но эти реакции не учитывают долевое соотношение молекул $NH_3 \cdot H_2O$ и ионов NH_4^+, от которого зависят равновесные концентрации ионов в растворе, что необходимо для выбора состава раствора выщелачивания.

Авторами работы [124] представлена зависимость доли $[NH_3 \cdot H_2O]$ в аммиачно-аммонийной буферной смеси (рисунок 37), согласно которой при pH=9 доля растворенного аммиака составляет 0,36, что при комплексообразовании аммиакатов будет снижать pH и способствовать выпадению гидроксидов металлов.

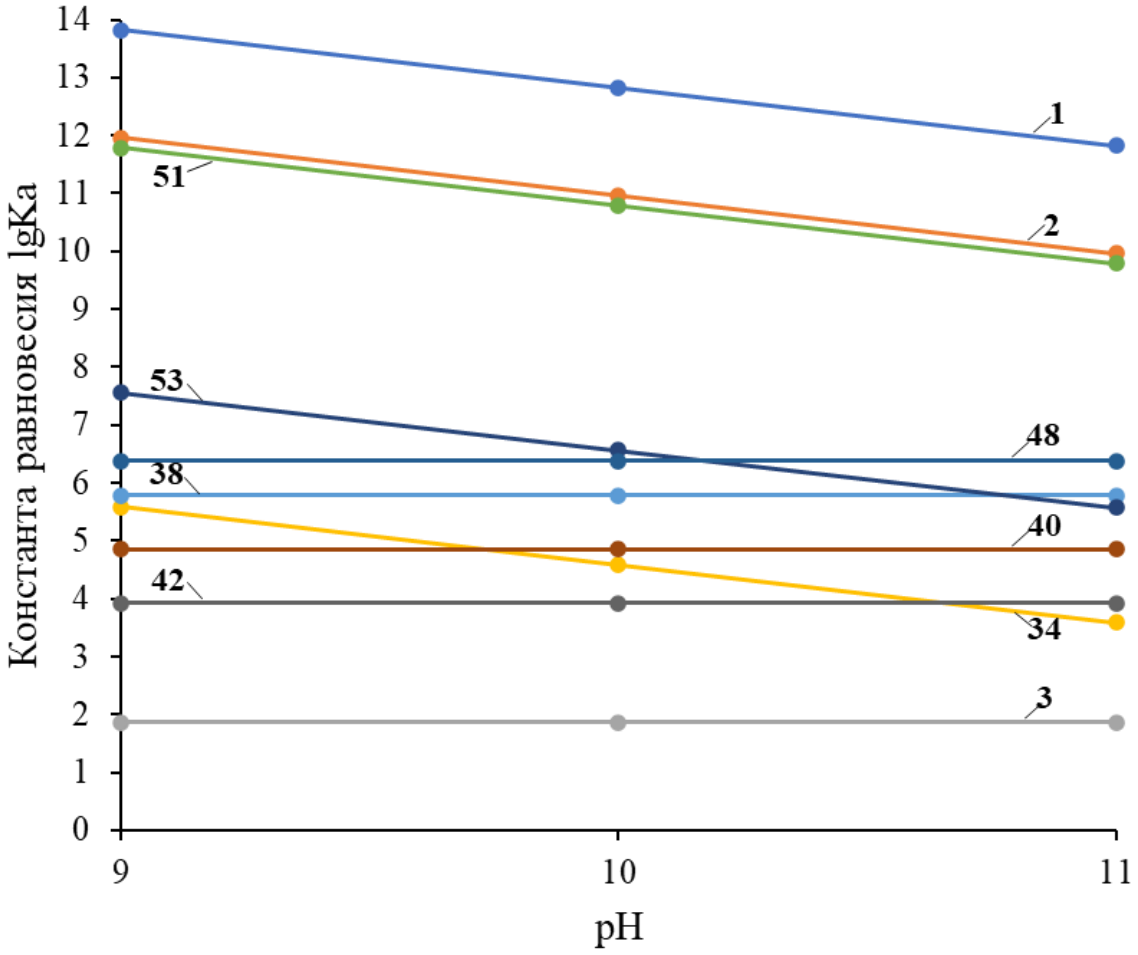


Рисунок 36 – Зависимости изменения константы равновесия lgK_a от pH раствора для реакций окисления металлов и восстановления AgCl и $[Ag(NH_3)_2]^+$ в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4^+–H_2O–O_2 (номера реакций соответствуют таблице 18)

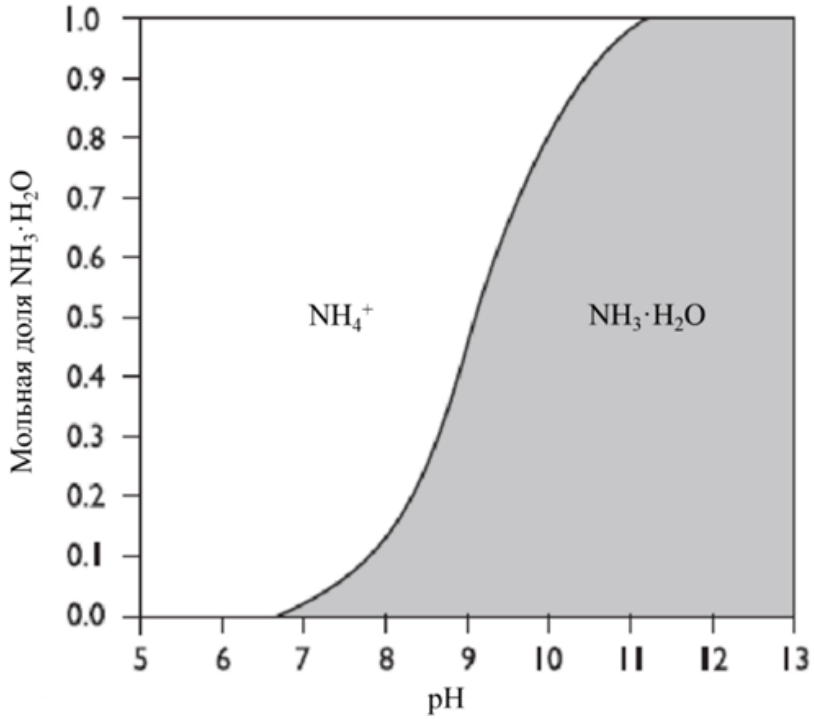


Рисунок 37 – Зависимость мольной доли $[NH_3 \cdot H_2O]$ в аммиачно-аммонийном растворе от pH при $\gamma_{NH_4^+}$=1, t=25 °C и P=1 атм [124]

Анализ результатов термодинамических расчетов (см. таблицу 18) показал, что протекание большинства химических реакций (1-5, 7, 9, 11, 29, 31, 33-35, 37-41, 47-60) (см. таблицу 18) термодинамически вероятно, однако для реакций (6-11, 36-37) (см. таблицу 18), которые не являются окислительно-восстановительными, термодинамически более вероятны реакции растворения соединений металлов и образования их аммиакатов с ионом аммония, чем с гидратом аммиака, т.е. существенна форма нахождение комплексообразующего аммиака в растворе. Следовательно, необходимо установить зависимость равновесной концентрации аммиакатов меди и серебра от концентрации несвязанных в комплексы гидрата аммиака ($[NH_3 \cdot H_2O]$) и иона аммония ($[NH_4^+]$) и величины pH, которая определяется мольным соотношением гидрата аммиака и иона аммония в растворе, т.е. Ѳ [124]. Смесь гидрата аммиака ($[NH_3 \cdot H_2O]$) и иона аммония ($[NH_4^+]$), в виде аммонийной соли сильной кислоты, создает буферную систему (32) [132]:

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH, \quad (32)$$

поэтому принято допущение о том, что равновесный pH системы равен исходному pH.

Для определения влияния равновесного pH и суммарной концентрации свободных молекул $NH_3 \cdot H_2O$ и ионов NH_4^+, т.е. несвязанных в комплексы ($C_{[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]_{своб}}$), с учетом равновесия буферной системы реакции (32), на концентрацию аммиакатов меди и серебра выполнено объединение реакций (6) и (7), (8) и (9), (10) и (11), (36) и (37) таблицы 18 и получены реакции (33-36), соответственно:

$$0{,}5Cu_2O + 2x[NH_3 \cdot H_2O] + 2(1-x)NH_4^+ + 2(1-x)OH^- = [Cu(NH_3)_2]^+ + OH^- + 1{,}5H_2O \quad (33)$$

$$CuO + 4x[NH_3 \cdot H_2O] + 4(1-x)NH_4^+ + 4(1-x)OH^- = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + 3H_2O \quad (34)$$

$$Cu(OH)_2 + 4x[NH_3 \cdot H_2O] + 4(1-x)NH_4^+ + 4(1-x)OH^- = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + 4H_2O \quad (35)$$

$$AgCl + 2x[NH_3 \cdot H_2O] + 2(1-x)NH_4^+ + 2(1-x)OH^- = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H_2O, \quad (36)$$

где *x* и *(1-x)* – мольная доля $NH_3 \cdot H_2O$ и NH_4^+ в аммиачно-аммонийном растворе, соответственно.

Известно, что растворимость $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ в воде составляет 16,9 г/100 г H_2O, что соответствует концентрации $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 0,74 моль/л [35]. Определяющее влияние на растворимость аммиакатов меди оказывает концентрация свободного аммиака, и при $C_{NH_3 \cdot H_2O}$ и $C_{(NH_4)_2SO_4}$ 7,2 и 2,3 моль/л, соответственно, была достигнута концентрация

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 1,7 моль/л [133]. Но в работе [134] было установлено, что увеличение концентрации аммиака и хлорида аммония до 10,84 и 5,44 моль/л, соответственно, способствует повышению растворимости тетрааммиаката меди до 2,8 моль/л. Вероятно, отношение молекул аммиака и ионов аммония в растворе и тип аммонийной соли влияют на растворимость аммиакатов меди, поэтому в данных исследованиях принято допущение, что максимальная концентрация $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ составляет 2,8 моль/л, по аналогии с растворами $NH_3 \cdot H_2O–NH_4Cl–H_2O–O_2$. Согласно рисунку 14 хлорид серебра начинает растворяться при минимальных концентрациях аммиака в растворе, поэтому необходимо минимизировать концентрацию $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]своб}$ для исключения потерь серебра с раствором выщелачивания. Исходя из этого концентрации $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]своб}$ приняты 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 моль/л.

Зависимости изменения равновесных концентраций ионов $[Cu(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Ag(NH_3)_2]^+$ от pH раствора и $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]своб}$ для реакций (33-36) без учета влияния дополнительных факторов на систему представлены на рисунке 37.

В равновесии с аммиакатом серебра $[Ag(NH_3)_2]^+$ кроме его хлорида будет находиться и оксид серебра, который может образовываться в процессе окисления металлического серебра по реакциям (34-35) (см. таблицу 18), равновесие которой определяется реакцией (37):

$$0{,}5Ag_2O+2x[NH_3 \cdot H_2O]+2(1-x)NH_4^+ + 2(1-x)OH^- = [Ag(NH_3)_2]^+ + OH^- + 1{,}5H_2O \qquad (37)$$

Но для всего исследуемого интервала pH (8…11) величина энергии Гиббса отрицательная, что подтверждает растворение оксида серебра в аммиачно-аммонийных растворах согласно рисунку 10.

Из рисунка 38 видно, что при pH 9,37 (доля $[NH_3 \cdot H_2O]$ равна 0,57) наблюдается пик растворимости ионов $[Cu(NH_3)_2]^+$ и $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ для всех концентраций $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]своб}$, означающее то, что состав раствора выщелачивания должен быть равен pH 9,37±0,75, что соответствует мольной доля аммиака в аммиачно-аммонийном растворе 19…88 %, но с ростом мольной доли аммиака в растворе повышается pH аммиачно-аммонийного раствора и увеличивается растворимость AgCl, что может привести к нежелательным потерям серебра с раствором выщелачивания и снизить селективность обезмеживания.

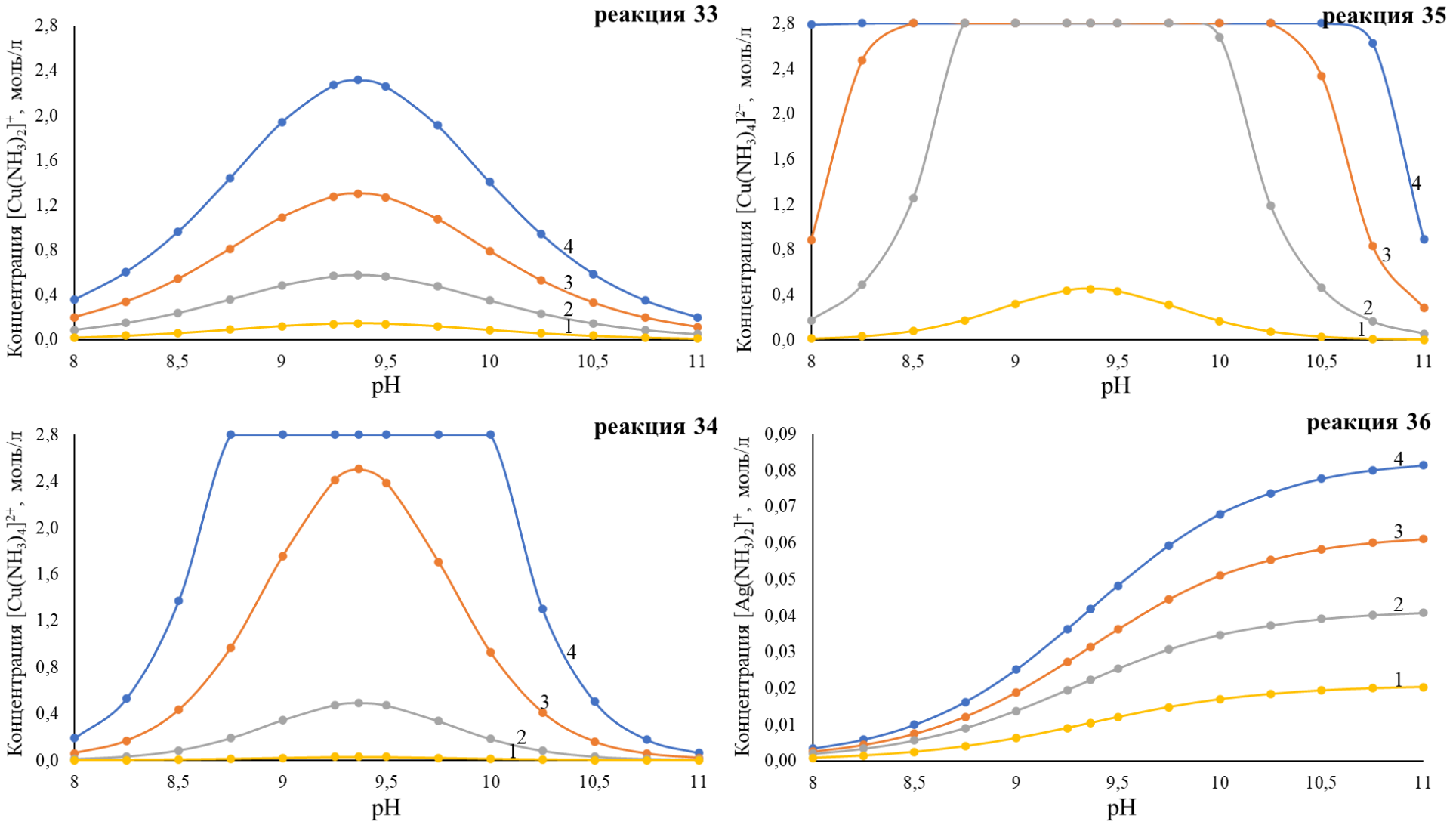


Рисунок 38 – Зависимости изменения равновесных концентраций ионов $[Cu(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Ag(NH_3)_2]^+$ от pH раствора и $C_{[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]_{своб}}$ для реакций (33-36), в моль/л: 1) 0,25; 2) 0,50; 3) 0,75; 4) 1,00

Также из рисунка 38 установлено, что наименьшая концентрация равновесного $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в аммиачно-аммонийной системе при прочих равных условиях отмечается для реакции (34), а значения энергий Гиббса реакций (8) и (9) из таблицы 18, составляющих суммарную реакцию (34), более положительны, чем для реакций (10) и (11) из таблицы 18, составляющих реакцию (35), из чего следует, что для $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ наименее благоприятная термодинамика комплексообразования $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ будет при взаимодействии аммиачно-аммонийного раствора с оксидом меди CuO. Поэтому термодинамически необходимое количество (ТНК) $NH_3 \cdot H_2O$ и NH_4^+ и минимальный избыток $NH_3 \cdot H_2O$ и NH_4^+ от стехиометрически необходимого количества (СНК) для аммиачно-аммонийной системы надлежит устанавливать для реакции (34). Константа равновесия, ТНК $NH_3 \cdot H_2O$ и NH_4^+ и минимальный избыток $NH_3 \cdot H_2O$ и NH_4^+ от СНК (χ) реакции (34), обеспечивающий 100 % перевод Cu в раствор, определяется уравнениями (38-41), соответственно [135]:

$$K_a = \frac{\left[[Cu(NH_3)_4]^{2+}\right] \cdot [OH^-]^2}{[NH_3 \cdot H_2O]^{4x} \cdot [NH_4^+]^{4 \cdot (1-x)} \cdot [OH^-]^{4 \cdot (1-x)}}, \quad (38)$$

$$ТНК_{NH_3 \cdot H_2O} = СНК_{NH_3 \cdot H_2O} + \sqrt[4]{\frac{\left[[Cu(NH_3)_4]^{2+}\right]}{K_a \cdot K_Д^{4 \cdot (1-x)} \cdot 10^{2 \cdot (14-pH)}}} \cdot \frac{1}{\left[[Cu(NH_3)_4]^{2+}\right]}, \quad (39)$$

$$ТНК_{NH_4^+} = СНК_{NH_4^+} + \sqrt[4]{\frac{\left[[Cu(NH_3)_4]^{2+}\right] \cdot K_Д^{4x} \cdot 10^{2 \cdot (14-pH)}}{K_a}} \cdot \frac{1}{\left[[Cu(NH_3)_4]^{2+}\right]} \quad (40)$$

$$\chi_{NH_3 \cdot H_2O} = \chi_{NH_4^+} = (\frac{ТНК}{СНК} - 1) \cdot 100\,\%, \quad (41)$$

где K_a – константа равновесия реакции (34);

$K_Д$ – константа диссоциации $NH_3 \cdot H_2O$ в воде ($K_Д = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]} =$ $=10^{-4,75}$ [35]);

$ТНК_{NH_3 \cdot H_2O}$, $ТНК_{NH_4^+}$ – термодинамически необходимое количество $NH_3 \cdot H_2O$ и NH_4^+, моль/моль CuO, соответственно;

$СНК_{NH_3 \cdot H_2O}$, $СНК_{NH_4^+}$ – стехиометрически необходимое количество $NH_3 \cdot H_2O$ и NH_4^+, моль/моль CuO, соответственно;

χ – минимальный избыток $NH_3 \cdot H_2O/NH_4^+$ от СНК для реакции (34).

По уравнениям (39-40) ТНК реакции (34) определяется равновесной мольной концентрацией аммиаката меди в растворе и pH, величина которого, как и константа равновесия K_a, зависит от мольной доли $[NH_3 \cdot H_2O]$ в растворе. В соответствии с этим построена поверхность изменения величины необходимого избытка $NH_3 \cdot H_2O/NH_4^+$ и номограмма его определения теоретической величины от СНК (χ, %) для растворения оксида меди по реакции (34) от концентрации меди в растворе и его величины pH (рисунки 39,40).

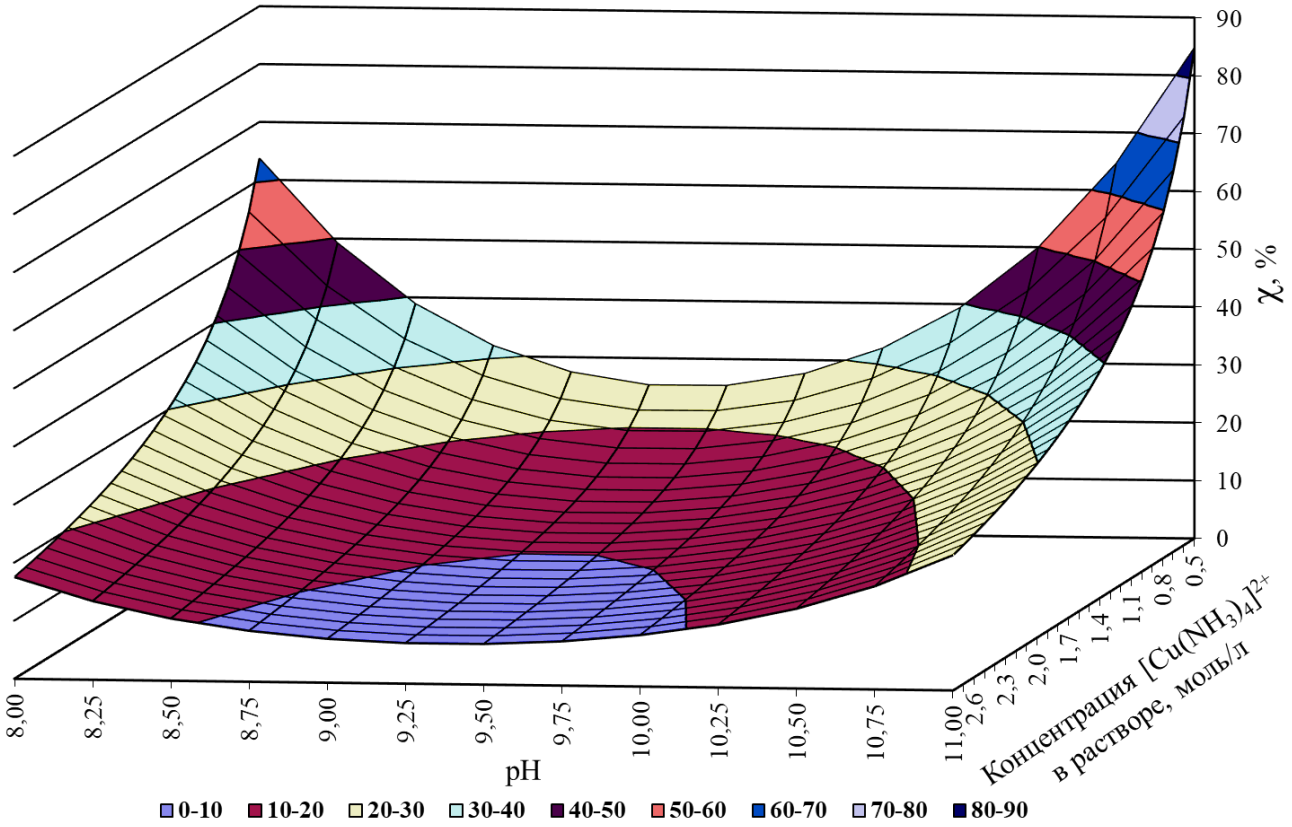


Рисунок 39 – Поверхность зависимости величины минимального избытка $NH_3 \cdot H_2O/NH_4^+$ от СНК (χ, %) необходимого для полного протекания реакции (34) от равновесного pH аммиачно-аммонийного раствора и концентрации $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в нем

Из рисунков 39 и 40 видно, что область минимального избытка χ для образования аммиачного комплекса меди лежит в интервале pH 9,37±0,75, что соответствует ранее сделанному предположению об оптимальном интервале pH окислительного выщелачивания меди из шлама. Но с ростом pH увеличивается растворимость AgCl в растворе, а окисленное серебро образует аммиачный комплекс во всем исследуемом интервале pH 8…11 (рисунок 10). Однако при окислительном выщелачивании, где в качестве окислителя выступает кислород воздуха для окисления металлической меди и одновалентного аммиаката меди по реакциям (14-15), необходимо учитывать растворимость кислорода в растворе.

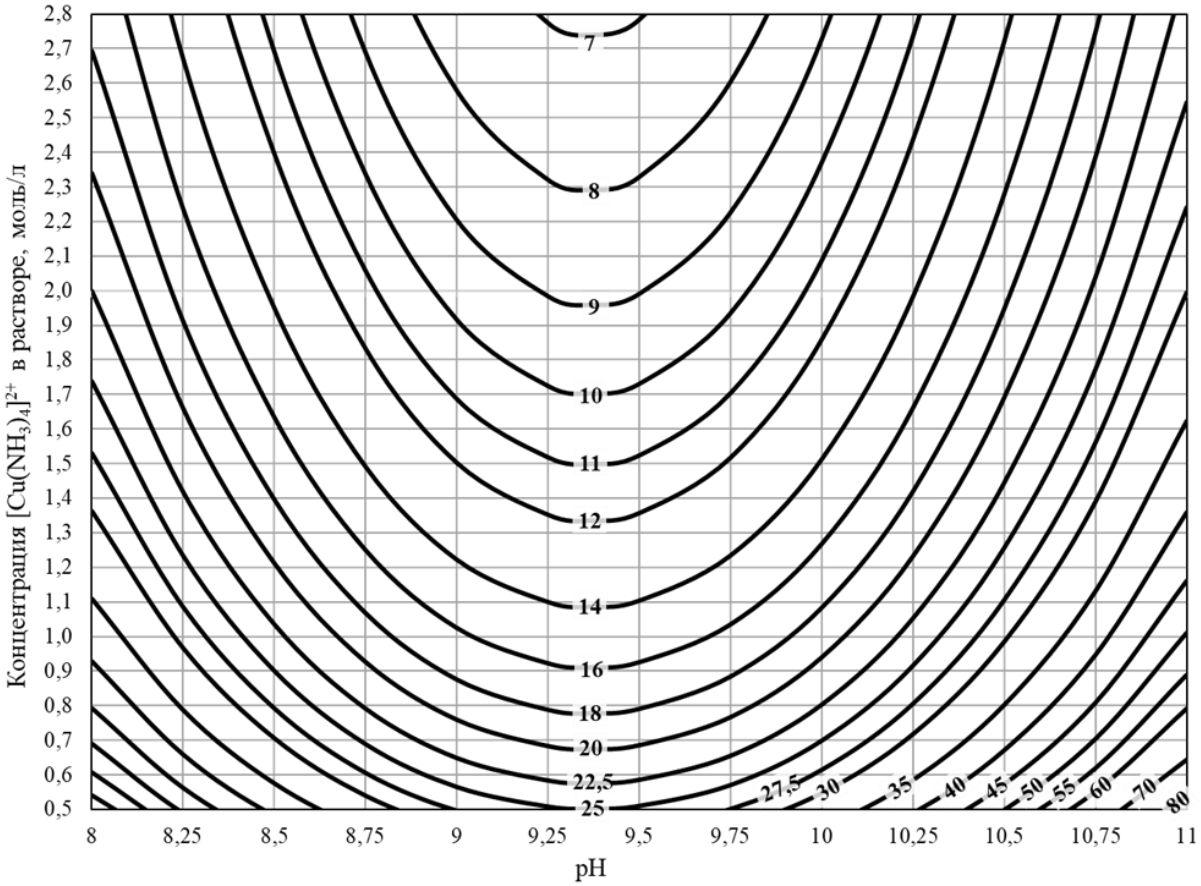


Рисунок 40 – Номограмма теоретического расчета минимального избытка $NH_3 \cdot H_2O/(NH_4^+)$ от СНК (χ ,%) необходимого для полного протекания реакции (34) в соответствии с величинами pH равновесного аммиачно-аммонийного раствора и концентрации $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в нем

Известно, что растворимость кислорода в воде, как правило, снижается при наличии растворенных солей [136-138]. Концентрация кислорода в воде при 25 °С составляет 29 мл/л [44]. Снижение растворимости кислорода определяется коэффициентом высаливания (K_{ca}), который зависит от температуры, давления, концентрации и природы анионов и катионов [136]. Для аммонийных солей наибольшее снижение растворимости кислорода наблюдается при наличии в растворе сульфат-ионов (K_{ca}=0,227 л/моль), а значительно меньшим влиянием на концентрацию кислорода в растворе оказывают хлорид- (K_{ca}=0,076 л/моль) и нитрат-ионы (K_{ca}=0,059 л/моль) [136]. Так при концентрации сульфата аммония 1 моль/л концентрация кислорода при 25 °С падает примерно до 19 мл/л [137], что соответствует растворимости кислорода в воде при температуре 60 °С [44]. Коэффициент высаливания кислорода в растворе аммиака составляет 0,006 л/моль [136], поэтому рост концентрации аммиака практически не влияет на концентрацию кислорода в растворе. По данным работы [138], растворимость кислорода незначительно (на 1 % при увеличении концентрации аммиака в растворе на 1 моль) увеличивается в растворах аммиака с ростом его концентрации. Следовательно, для обеспечения высокой растворимости кислорода в аммиачно-аммонийных растворах доля $[NH_3 \cdot H_2O]$ в них должна быть больше 0,5, что

соответствует pH раствора 9,25. А согласно ранее проведенным термодинамическим исследованием зависимости изменения равновесных концентраций аммиакатов меди и серебра pH раствора должен быть в интервале 9,25…10,00, что соответствует мольной доля аммиака в аммиачно-аммонийном растворе 50…88 %.

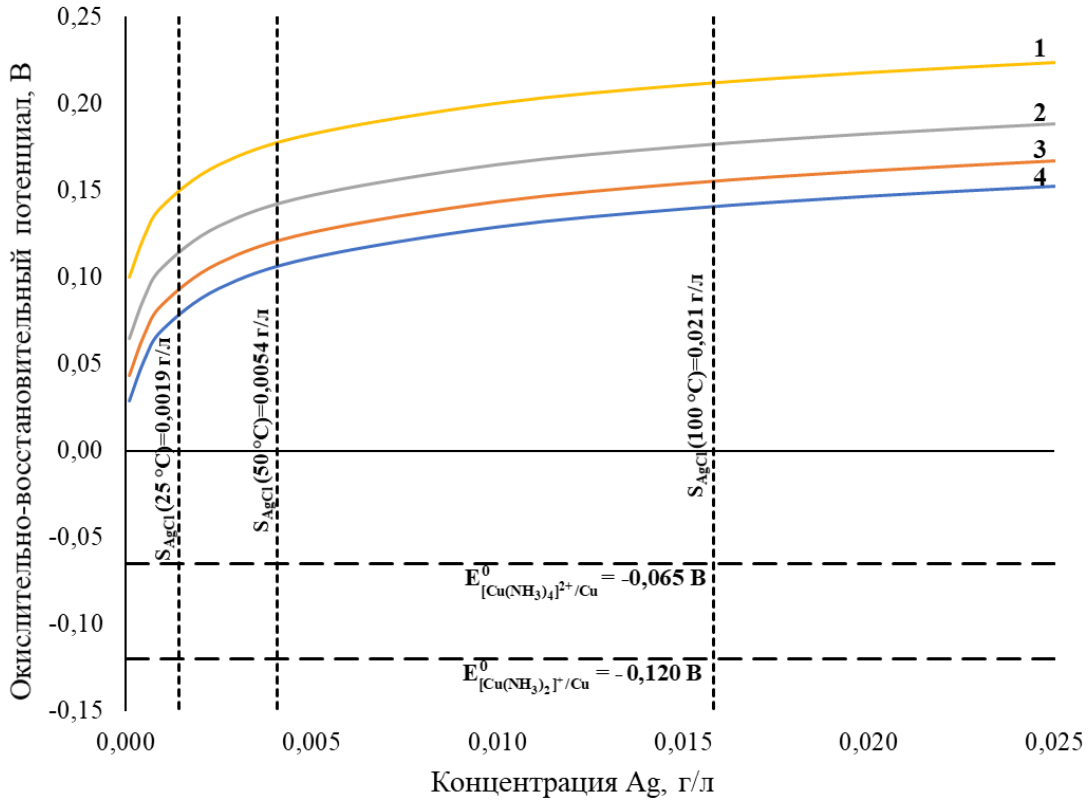
Кроме влияния анионов аммонийных солей на растворимость кислорода в аммиачно-аммонийном растворе, для выбора реагента, который будет входить в состав раствора выщелачивания, необходимо провести сравнительный анализ их следующих свойств: физико-химических, технологических и экономических характеристик аммонийных солей. На основании работы [139] составлена таблица 19 с анализом преимуществ и недостатков аммонийных солей.

Таблица 19 – Анализ преимуществ и недостатков аммонийных солей

Характеристики		Соединение		
		NH_4Cl	$(NH_4)_2SO_4$	NH_4NO_3
Физико-химические	Преимущества	- наибольшее удельное содержание NH_3; - не слеживается; - наименее гигроскопичная соль	- растворимость в воде $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ известна и составляет 16,9 г / 100 г H_2O [35]; - слабо слеживается	- имеет наибольшую растворимость в воде [35]
	Недостатки	- не известна растворимость в воде $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, но известна растворимость комплекса в аммиачных растворах [134]	- растворимость кислорода ниже, чем для других солей аммония; - малогигроскопичен	- неизвестна растворимость в воде $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$; - наименьшее удельное содержание NH_3 в сравнении с другими аммонийными солями; - гигроскопичен; - склонен к слеживаемости; - может вступать в окислительно-восстановительные реакции
Технологи-ческие	Преимущества	- изученная система выщелачивания [74,140]	- вследствие конверсии $PbSO_4$ в карбонат-содержащее соединение в раствор переходят анионы SO_4^{2-}, присутствующие в растворе	- при термообработке может быть полностью удален из нее [142]
	Недостатки	- избыток ионов Cl^- может привести к потерям серебра с раствором в виде $[AgCl_2]^-$ [35]	- возможно негативное влияние на переход $PbSO_4$ в карбонат-содержащую соль из-за избытка ионов SO_4^{2-}	- взрывоопасен [141]
Экономи-ческие	Преимущества	- перспективы увеличения производства и потребления [143]	- дешевле на 10 %, чем NH_4NO_3 [144]	- объем производства в РФ составляет около 10000 тыс. т/год [144]
	Недостатки	- объем производства в РФ в открытых источниках отсутствует; - ценообразование зависит от цен на природный газ [145]	- объем производства в РФ составляет около 1500 тыс. т/год [144]; - Ценообразование зависит от цен на природный газ [145]	- ценообразование зависит от цен на природный газ [145]

Согласно таблице 19 для проведения аммиачно-аммонийного выщелачивания шлама электрорафинирования вторичной меди целесообразно использовать смесь аммиака с хлоридом аммония.

Степень перехода серебра в раствор теоретически возможно контролировать по окислительно-восстановительному потенциалу (ОВП): $E^0_{[Ag(NH_3)_2]^+/Ag}$ = +0,367 В [35]; который значительно выше величин ОВП для медно-аммиачных комплексов: $E^0_{[Cu(NH_3)_2]^+/Cu}$ = -0,120 В, $E^0_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu}$ = -0,065 В [35], но по уравнению Нернста (27) значения потенциалов окисления серебра будут зависеть от концентраций несвязанного в комплекс аммиака (рисунок 41). Растворимости хлорида серебра (S_{AgCl}) в воде при температурах 25, 50 и 100 °С равны 0,0019, 0,0054 и 0,021 г/л [35,44], соответственно. ОВП аммиаката серебра при концентрации Ag^+ 0,0019 г/л значительно выше ОВП аммиаката меди (II), что делает теоретически возможным контроль окончания процесса перехода меди в раствор без начала растворения серебра по показанию ОВП системы выщелачивания. Однако величину ОВП начала перехода серебра в раствор аммиачно-аммонийного выщелачивания шлама ЭРВМ необходимо было установить опытным путем.



1 – $[NH_3 \cdot H_2O]$ = 0,25 моль/л; *2* – $[NH_3 \cdot H_2O]$ = 0,50 моль/л;
3 – $[NH_3 \cdot H_2O]$ = 0,75 моль/л; *4* – $[NH_3 \cdot H_2O]$ = 1,00 моль/л;

Рисунок 41 – Зависимость ОВП окисления серебра в аммиачных растворах от концентрации растворенного серебра при $[NH_3 \cdot H_2O]$, в моль/л: 1) 0,25; 2) 0,50; 3) 0,75; 4) 1,00

Для конверсии сульфата свинца в карбонат-содержащее соединение свинца в процессе аммиачно-аммонийного выщелачивания шлама могут быть использованы аммонийные соли: $(NH_4)_2CO_3$ и NH_4HCO_3. Первое соединение нестабильно: разлагается на воздухе на гидрокарбонат аммония и аммиак; имеет более щелочную реакцию, чем гидрокарбонат аммония при растворении в воде [35,139,146]. Это обусловило применение NH_4HCO_3 в качестве реагента для конверсии сульфата свинца в карбонат-содержащее соединение для аммиачно-аммонийного выщелачивания шлама электрорафинирования вторичной меди.

Из рисунка 15 видно, что в выбранном интервале pH наиболее вероятно образование гидрокарбонат свинца $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, термодинамически наиболее вероятно протекающего по реакции (57) (см. таблицу 18), согласно которой для конверсии 1 моль $PbSO_4$ стехиометрически необходимое количество (СНК) HCO_3^- составляет 0,67 моль.

В соответствии с вышеописанным необходимы исследования процесса выщелачивания анодного шлама ЭРВМ в растворе $NH_3 \cdot H_2O–NH_4Cl–NH_4HCO_3–H_2O$ при аэрации воздухом. Термодинамический анализ низкотемпературного окислительного аммиачно-аммонийного выщелачивания шлама показал термодинамическую вероятность извлечения меди в раствор с конверсией $PbSO_4$ в $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ и контролем начала перехода серебра в раствор.

3.2.2 Исследования процесса выщелачивания анодного шлама ЭРВМ в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O–NH_4^+–NH_4HCO_3–H_2O–O_2$

Объект исследования отличается повышенной сложностью, связанной с составом сырья, а комплексообразующие свойства аммиачно-аммонийной системы выщелачивания напрямую зависят от pH раствора, поэтому применение поисковых методов оптимизации актуально. В исследовании использован метод планирования эксперимента (ПФЭ). Выбор факторов обусловлен проведенным термодинамическим анализом, выполненным в разделе 3.2.1 и требованиями к современным технологиям по ресурсосбережению (методика II):

X_1 – избыток $NH_3 \cdot H_2O/NH_4^+$ от СНК реакции (34) (χ) (7,5±2,5) %;

X_2 – мольное соотношение $[NH_3 \cdot H_2O]$ к $[NH_4^+]$ в растворе (Θ), (1,5±0,5);

X_3 – продолжительность выщелачивания, (2±1) ч.

Интервал варьирования фактора X_1 выбран на основании ТНК реакции (34), отвечающей за равновесие между оксидом меди (II) и его аммиачным комплексным соединением, согласно рисунку 39 равняется 10 % при Ж:Т=5:1, Ѳ=1 моль/моль и полном растворении меди из шлама с получением раствора с концентрацией 1,73 моль/л (110 г/л)

меди. Интервал варьирования фактора X_2 взят исходя из выбранного интервала pH 9,25…10,10 (раздел 3.2.1), нижней границе которого соответствует Ѳ=1 моль/моль, без учета добавки гидрокарбоната аммония. Расход гидрокарбоната аммония принят в 3-кратном размере от СНК реакции (57) (см. таблицу 18) при ТНК=1,65·СНК для снижения влияния конверсии сульфата свинца в карбонат-содержащую форму на основной процесс извлечения меди.

Матрица планирования эксперимента и показатели извлечения Cu и Ag в раствор выщелачивания из шлама ЭРВМ в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4Cl–NH_4HCO_3–H_2O с аэрацией воздухом и степени конверсии сульфата свинца в гидрокарбонат представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Матрица планирования эксперимента и показатели извлечения Cu и Ag в раствор выщелачивания из шлама ЭРВМ в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4Cl–NH_4HCO_3–H_2O с аэрацией воздухом и степени конверсии сульфата свинца в гидрокарбонат

Опыт №	X_1 – избыток $NH_3 \cdot H_2O$-NH_4^+ от СНК, %		X_2 – мольное соотношение $[NH_3 \cdot H_2O]$ к $[NH_4^+]$		X_3 – продолжительность выщелачивания, ч		Нач. pH	Конеч. pH	ОВП отн. СВЭ	Извлечение в раствор, %		Степень конверсии $PbSO_4$ в соль угольной кислоты, %
	Уро-вень	Значение	Уро-вень	Значение	Уро-вень	Значение				Cu	Ag	
1	+	10	+	2	+	3	9,90	9,49	+251	97,08	6,2	86,84
2	-	5	+	2	+	3	9,91	9,46	+254	92,79	0,4	89,21
3	+	10	-	1	+	3	9,55	7,63	+289	73,67	2,1	60,35
4	-	5	-	1	+	3	9,58	7,72	+281	71,46	6,7	33,48
5	+	10	+	2	-	1	9,89	10,01	+194	89,53	0,0	74,55
6	-	5	+	2	-	1	9,91	9,47	+198	82,84	0,0	81,07
7	+	10	-	1	-	1	9,56	7,80	+265	81,74	7,6	72,95
8	-	5	-	1	-	1	9,54	7,68	+277	76,22	1,3	82,28

Примечание: режимы выщелачивания: Ж:Т = 5:1; t = 24±1 °С; $v_{воздух}$ = 95±2 л/ч
Составы растворов выщелачивания:
- 60,6 г/л $NH_3 \cdot H_2O$, 190,8 г/л NH_4Cl, 14 г/л NH_4HCO_3 при 5-% избытке $NH_3 \cdot H_2O$-NH_4^+ и мольном соотношении $[NH_3 \cdot H_2O]$:$[NH_4Cl]$=1:1;
- 80,8 г/л $NH_3 \cdot H_2O$, 127,2 г/л NH_4Cl, 14 г/л NH_4HCO_3 при 5-% избытке $NH_3 \cdot H_2O$-NH_4^+ и мольном соотношении $[NH_3 \cdot H_2O]$:$[NH_4Cl]$=2:1;
- 63,5 г/л $NH_3 \cdot H_2O$, 200,0 г/л NH_4Cl, 14 г/л NH_4HCO_3 при 10-% избытке $NH_3 \cdot H_2O$-NH_4^+ и мольном соотношении $[NH_3 \cdot H_2O]$:$[NH_4Cl]$=1:1;
- 84,8 г/л $NH_3 \cdot H_2O$, 133,4 г/л NH_4Cl, 14 г/л NH_4HCO_3 при 10-% избытке $NH_3 \cdot H_2O$-NH_4^+ и мольном соотношении $[NH_3 \cdot H_2O]$:$[NH_4Cl]$=2:1.

Для определения влияния факторов X_1, X_2 и X_3 на извлечение меди, серебра в раствор аммиачно-аммонийного выщелачивания и конверсии сульфата свинца в карбонат рассчитаны уравнения регрессии в формальном (42-44) и натуральном видах (45-47):

$$\eta_{Cu}=83,169+2,339X_1+7,394\ X_2+0,585X_3+0,407X_1X_2-0,714X_1X_3+3,791X_2X_3-0,113X_1X_2X_3, \quad (42)$$

$$\eta_{Ag}=3,032+0,938X_1-1,388X_2+0,813X_3-0,513X_1X_2-0,638X_1X_3-0,838X_2X_3+2,088X_1X_2X_3, \quad (43)$$

$$\eta_{Pb}=72,591-1,081X_1+10,326X_2-5,121X_3-3,304X_1X_2+5,044X_1X_3+10,229X_2X_3-4,006X_1X_2X_3, \quad (44)$$

где η_{Cu} – извлечение меди в раствор выщелачивания, %;

η_{Ag} – извлечение серебра в раствор выщелачивания, %;

η_{Pb} – степень конверсии сульфата свинца в карбонат-содержащее соединение свинца, %.

Оценка значимости коэффициентов уравнения регрессии в формальном виде была определена по значению доверительного интервала по формуле (26). При уровне значимости α=0,95 и числе степеней свободы 16 критерий Стьюдента равен 2,12, а значение доверительного интервала составляет 0,904 при среднеквадратичном отклонении коэффициентов 0,427, согласно чему статистически значимыми коэффициентами уравнения (42) являются: b_1, b_2; b_3; b_{23}·. Значения расчетного и величина табличного критерия Фишера составили 1,413 и 3,007, соответственно, что подтверждает адекватность модели. Для уравнений (43) и (44) значения доверительного интервала составляют 0,046 (среднеквадратичное отклонение коэффициентов 0,022) и 0,807 (среднеквадратичное отклонение коэффициентов 0,381), соответственно, вследствие чего все коэффициенты уравнений (43) и (44) являются значимыми.

Анализ уравнений регрессии (42-44) показал следующее:

1. Наибольшее влияние на извлечение меди в раствор оказывает фактор X_2 – мольное соотношение $[NH_3 \cdot H_2O]/[NH_4^+]$ (Ѳ) в растворе (коэффициент уравнения b_2= +7,394) и межфакторное взаимодействие X_2X_3 – сочетание Ѳ и продолжительности процесса (b_{23}= +3,791). Но сама продолжительность, согласно анализу, является незначимой.

2. Фактор X_2 – мольное соотношение $[NH_3 \cdot H_2O]/[NH_4^+]$ (Ѳ) в растворе (b_2= -1,388) и межфакторное взаимодействие всех трех факторов (b_{123}= +2,088) оказывают влияние на извлечение серебра в раствор, причем, в отличие от меди, извлечение серебра будет расти с увеличением доли $[NH_4Cl]$, а не $[NH_3 \cdot H_2O]$, т.е. смещение pH раствора выщелачивания в более нейтральную среду, что вероятно связано с увеличением концентрации ионов Cl^- в растворе выщелачивания.

3. Фактор X_2 – мольное соотношение $[NH_3 \cdot H_2O]/[NH_4^+]$ (Ѳ) в растворе (b_2= +10,326) и межфакторное взаимодействие X_2X_3 – сочетание Ѳ и продолжительности процесса (b_{23}= +10,229) также существенно сказываются на конверсию сульфата свинца в карбонат.

В результате получены уравнения регрессии извлечения меди и серебра в раствор аммиачно-аммонийного выщелачивания и конверсии сульфата свинца в карбонат (45-47):

$$\eta_{Cu}=76,72+0,935X_1-0,378X_2-11,374X_3+7,583X_2X_3, \quad (45)$$

$$\eta_{Ag}=-29,000+5,280X_1+15,850X_2+19,000X_3-2,930X_1X_2-2,760X_1X_3-10,850X_2X_3+1,670X_1X_2X_3, \quad (46)$$

$$\eta_{Pb}=182,625-9,253X_1-48,515X_2-86,995X_3+3,767X_1X_2+6,825X_1X_3+44,495X_2X_3-3,205X_1X_2X_3, \quad (47)$$

На основании полученных результатов, представленных в таблице 20, и рассчитанных уравнений регрессии в натуральном виде (45-47) построены поверхности изменения извлечений Cu, Ag в раствор из шлама электрорафинирования вторичной меди и степени конверсии $PbSO_4$ в карбонат-содержащее соединение свинца от режимов аммиачно-аммонийного выщелачивания в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4Cl–NH_4HCO_3–H_2O при аэрации воздухом (рисунки 42-46).

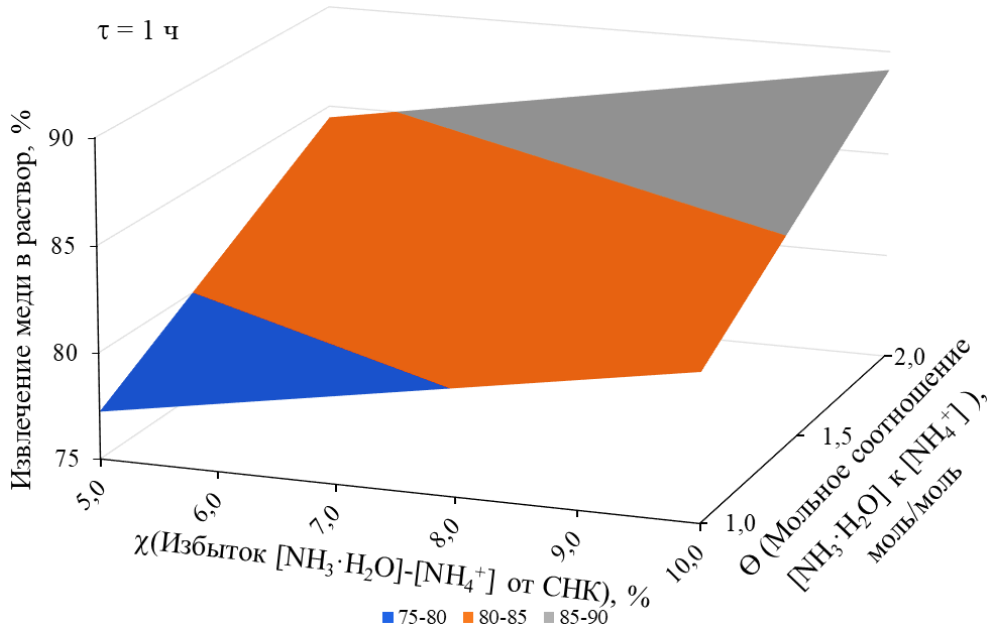


Рисунок 42 – Поверхность изменения извлечения меди в раствор из шлама ЭРВМ (*шлам-2*) от режимов аммиачно-аммонийного выщелачивания в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4Cl–NH_4HCO_3–H_2O–O_2 при Ж:Т = 5:1; t = 24±1 °С; $v_{воздух}$ = 95±2 л/ч, τ=1 ч

Из рисунков 42 и 43 видно, что извлечение меди составило более 70 % во всех опытах. В экспериментах, проведенных при Θ=1 моль/моль, наблюдается наименьшее извлечение меди, о чем свидетельствует конечный pH пульпы (менее 8). Это подтверждает выполненный термодинамический анализ (раздел 3.2.1), согласно которому даже χ=10 % реакции (34) при данном pH недостаточно для перевода в раствор всей меди, содержащейся в шламе (рисунок 38), т.е. равновесие достигается при неполном извлечении меди и большей концентрации $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]_{своб}}$.

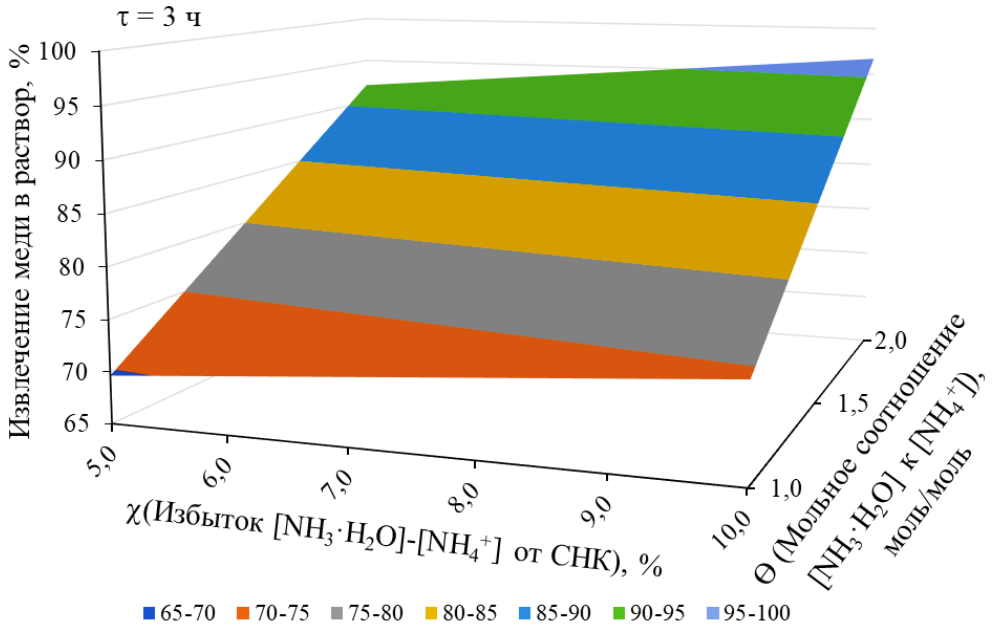


Рисунок 43 – Поверхность изменения извлечения меди в раствор из шлама ЭРВМ (*шлам-2*) от режимов аммиачно-аммонийного выщелачивания в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4Cl–NH_4HCO_3–H_2O–O_2 при Ж:Т = 5:1; t = 24±1 °С; $v_{воздух}$ = 95±2 л/ч, τ=3 ч

С ростом Θ с 1 моль/моль до 2 моль/моль на 10-20 % возрастает извлечение меди в раствор: при Θ=2 моль/моль конечный pH пульпы находился в интервале 9,45-10,0, что входит в интервал pH, определенный в рамках термодинамического анализа (раздел 3.2.1). Максимальное извлечение меди в растворе на уровне 97,08 % достигается при χ=10 %, Θ=2 моль/моль и продолжительности 3 ч.

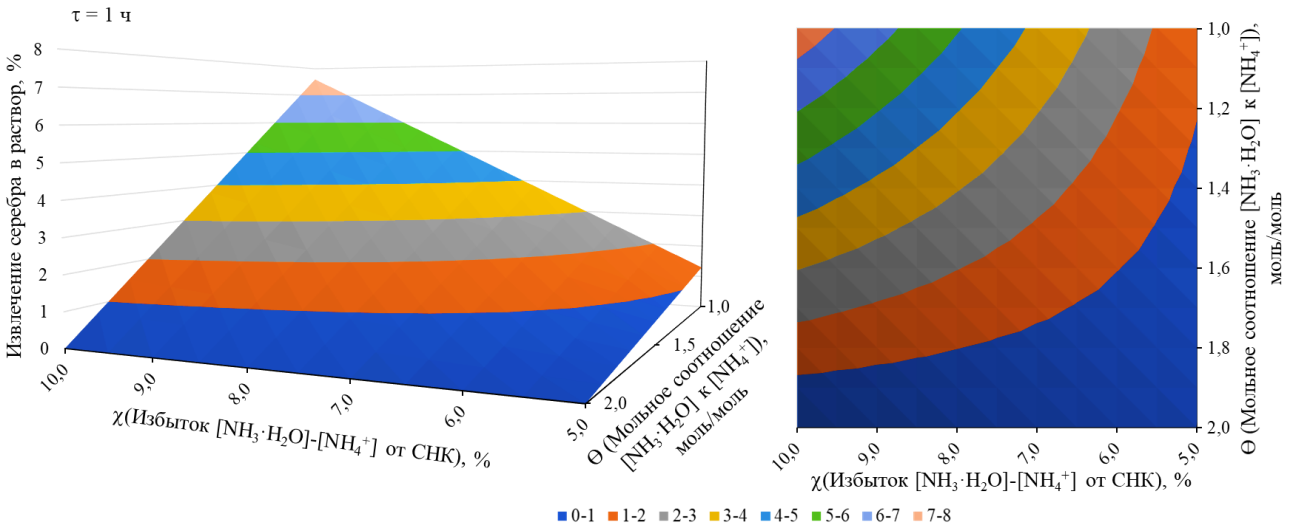


Рисунок 44 – Поверхность изменения извлечения серебра в раствор из ЭРВМ (*шлам-2*) от режимов аммиачно-аммонийного выщелачивания в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4Cl–NH_4HCO_3–H_2O–O_2 при Ж:Т = 5:1; t = 24±1 °С; $v_{воздух}$ = 95±2 л/ч, τ=1 ч

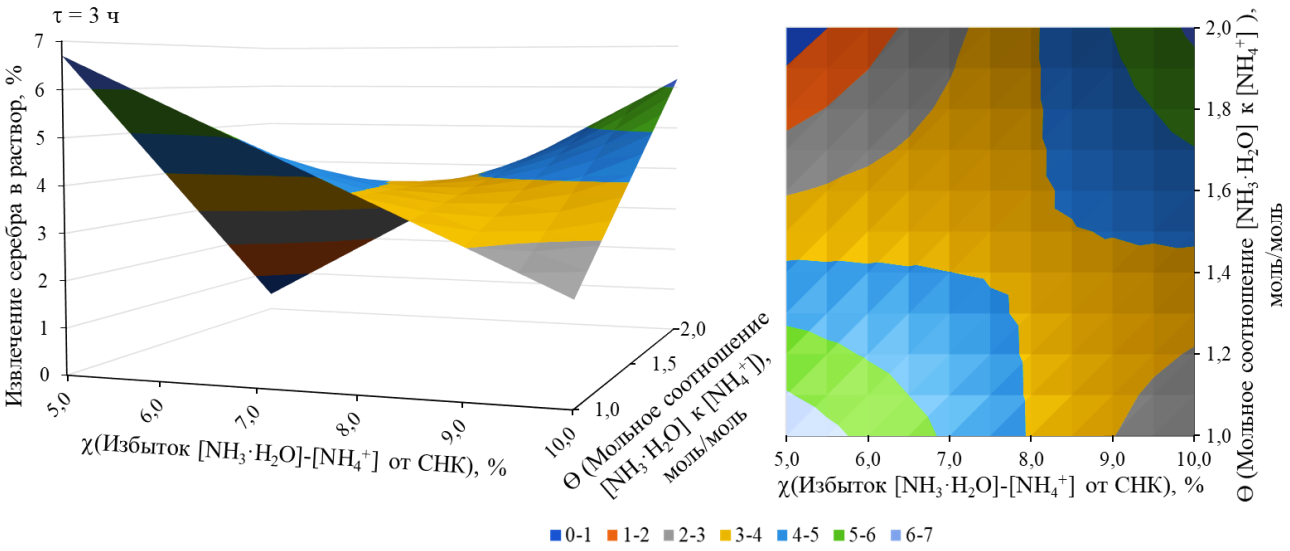


Рисунок 45 – Поверхность изменения извлечения серебра в раствор из ЭРВМ (*шлам-2*) от режимов аммиачно-аммонийного выщелачивания в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4Cl–NH_4HCO_3–H_2O–O_2 при Ж:Т = 5:1; t = 24±1 °С; $v_{воздух}$ = 95±2 л/ч, τ=3 ч

Согласно рисункам 44 и 45 видно, что извлечение серебра в раствор растет с Θ в растворе с 2 до 1 моль/моль при продолжительности 1 час, что может быть связано с ростом концентрации ионов Cl^- при повышении доли NH_4^+ (NH_4Cl) в растворе и образованием комплексного аниона $[AgCl_2]^-$. Это способствует трансформации поверхности изменения извлечения Ag (рисунки 44 и 45) в аммиачно-аммонийный раствор с увеличением продолжительности выщелачивания от 1 до 3 ч и делает влияние в исследуемых интервалах факторов варьирования (χ,Θ,τ) на селективность извлечения из шламов ЭРВМ меди неоднозначным. Изменение χ в растворе не вносит влияния в аммиачно-аммонийную систему выщелачивания на переход серебра в раствор при мольном соотношения Θ=2 моль/моль и продолжительности 1 час, но при Θ=1 моль/моль рост χ с 5 до 10 % способствует повышению извлечения серебра в раствор с 1,3 до 7,6 %. Но данные зависимости не наблюдаются при увеличении продолжительности аммиачно-аммонийного выщелачивания шлама до 3 часов. Максимальное извлечение серебра при 3-х часовом выщелачивании, Θ=1 моль/моль, χ=5 % составило 6,7 %, что ниже, чем при продолжительности 1 час.

Конечный потенциал системы выщелачивания во всех экспериментах соответствовал концентрации серебра, превышающей растворимость AgCl при температуре 25 °С: 0,0054 г/л [35], но в 2 из 8 опытах серебро в растворе обнаружено не было.

В соответствии с полученными результатами применение хлорида аммония в качестве аммонийной соли в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4Cl–NH_4HCO_3–H_2O–O_2 нецелесообразно, ввиду нестабильности системы аммиачно-аммонийного выщелачивания по селективному разделению меди и серебра.

При аммиачно-аммонийном выщелачивании шлама электрорафинирования вторичной меди и наличии соли угольной кислоты в системе выщелачивания $PbSO_4$ переходит в $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, что соответствует рисунку 15 [88]. Согласно рисунку 46 степень перехода сульфата свинца в гидрокарбонат растет со снижением χ при продолжительности 1 час, но при продолжительности 3 часа (рисунок 47) при Θ=1 моль/моль степень конверсии ниже, чем при продолжительности 1 час, что может быть связано с реакцией гидролиза гидрокарбонат-ионов [119] препятствующих снижению pH раствора в нейтральную область (48):

$$HCO_3^- + H_2O = H_2CO_3 + OH^- \quad (48)$$

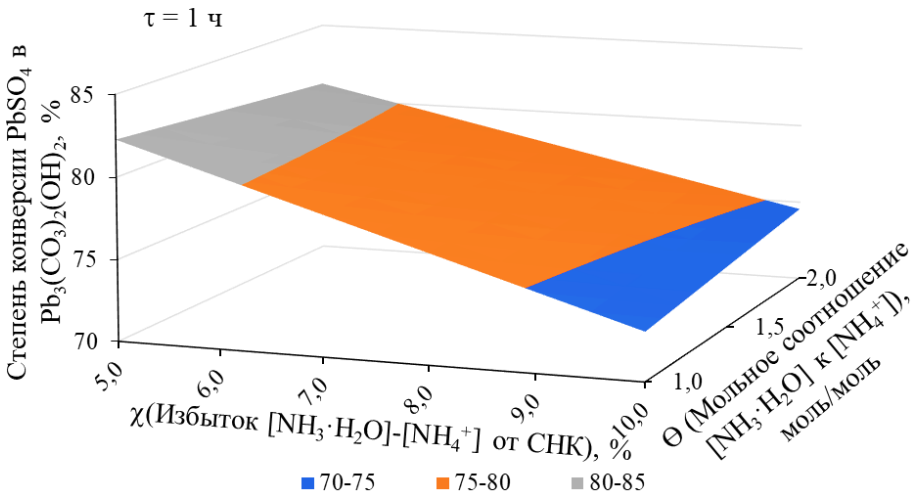


Рисунок 46 – Поверхность изменения степени конверсии сульфата свинца в карбонат в шламе ЭРВМ (*шлам-2*)от режимов аммиачно-аммонийного выщелачивания в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4Cl–NH_4HCO_3–H_2O–O_2 при Ж:Т = 5:1; t = 24±1 °С; $v_{воздух}$ = 95±2 л/ч, τ=1 ч

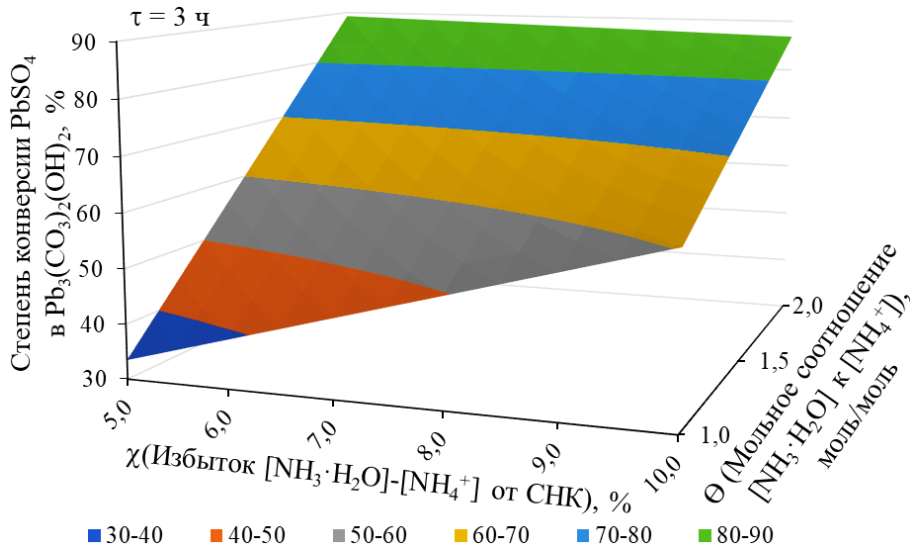


Рисунок 47 – Поверхность изменения степени конверсии сульфата свинца в карбонат в шламе ЭРВМ (*шлам-2*) от режимов аммиачно-аммонийного выщелачивания в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4Cl–NH_4HCO_3–H_2O–O_2 при Ж:Т = 5:1; t = 24±1 °С; $v_{воздух}$ = 95±2 л/ч, τ=3 ч

На основании выполненных исследований целесообразно заменить хлорид аммония сульфатом, в соответствие с анализом аммонийных солей, приведенном в таблице 19, и провести дополнительные исследования по влиянию χ, Θ и Ж:Т на извлечение меди в раствор.

Известно, что растворимость в воде $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ составляет 16,9 г / 100 г H_2O [35], что соответствует 0,74 моль/л (47 г/л) меди в аммиачно-аммонийном растворе [35] и требует увеличения Ж:Т выщелачивания до 12:1 для данного объекта исследования, но с учетом результатов работы [133] растворимость $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ в аммиачно-аммонийных растворах при автоклавных условиях, $C_{NH_3 \cdot H_2O}$ и $C_{(NH_4)_2SO_4}$ 7,2 и 2,3 моль/л, соответственно, составила 1,7 моль, поэтому Ж:Т было увеличено до 8:1 с учетом возможного снижения растворимости кислорода в растворах, содержащих сульфат-ион [136], что согласно рисунку 40 при полном растворении меди из шлама с получением раствора с концентрацией 1,08 моль/л (68,90 г/л) меди соответствует χ= 15 % при Θ=2 моль/моль.

Результаты исследований по выщелачиванию шлама ЭРВМ в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–NH_4HCO_3–H_2O с аэрацией воздухом от χ, Θ и Ж:Т приведены на рисунках 48-50, соответственно.

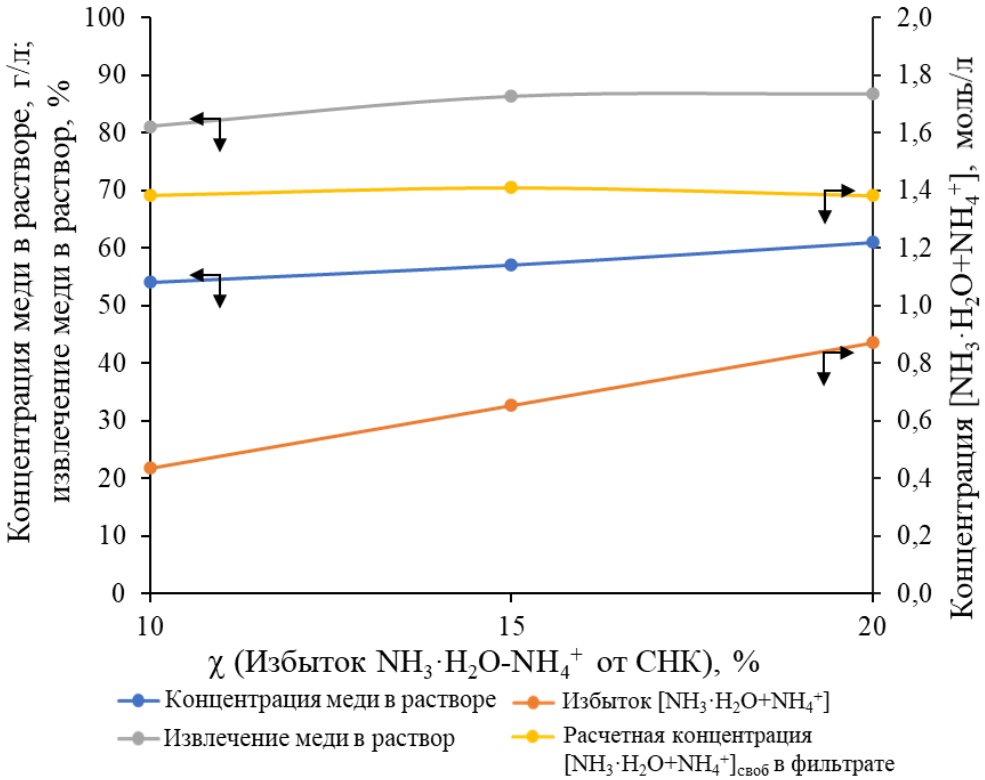


Рисунок 48 – Зависимость извлечения меди в раствор, концентраций меди и избытка $[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]$ в растворе и расчетной концентрации $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]_{своб}}$ от χ в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–NH_4HCO_3–H_2O–O_2 при Ж:Т = 8:1; Θ = 2 моль/моль; t = 24±1 °С; $v_{воздух}$ = 95±2 л/ч, τ=3 ч

Из рисунка 48 видно, что концентрация меди в растворе растет с 54 до 61 г/л с увеличением χ с 10 до 20 %, что больше растворимости $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ в воде [35]. При этом извлечение меди в раствор не увеличивается при повышении χ с 15 до 20 %, а расчетные концентрации $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]своб}$ были постоянны при изменении избытка χ от 10 до 20 % и составили примерно 1,4 моль/л, что подтверждает проведенные термодинамические исследования (раздел 3.2.1), согласно которым концентрация меди в растворе увеличивается при равном Θ с повышением χ, вследствие чего возрастает извлечение меди в раствор, а равновесная концентрация $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]своб}$ остается постоянной (рисунок 38).

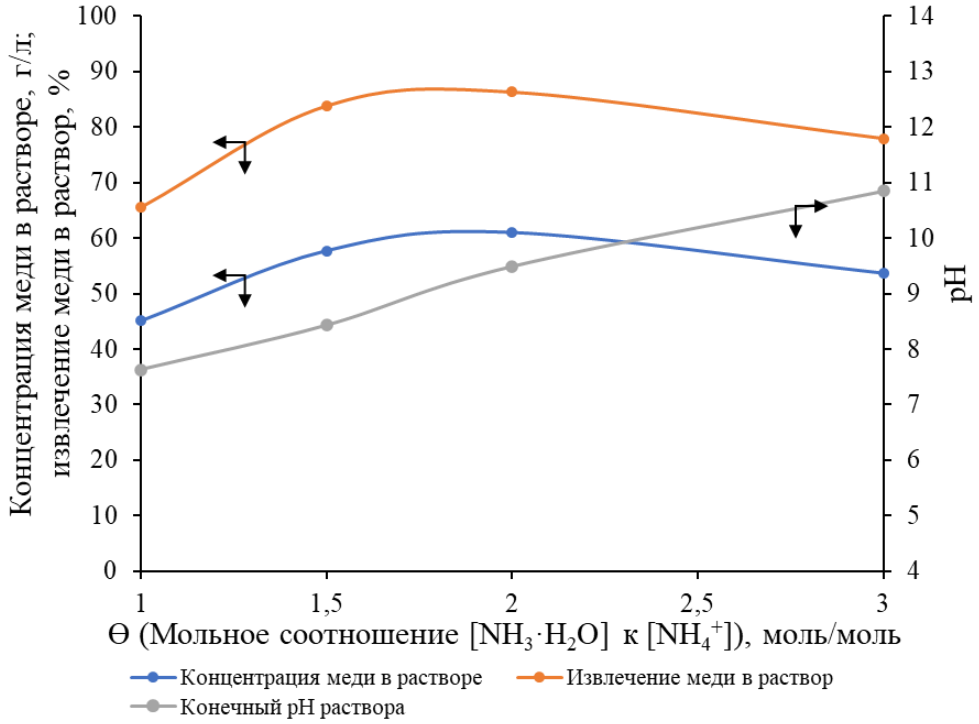


Рисунок 49 – Зависимость влияния мольного соотношения $[NH_3 \cdot H_2O]$ к $[NH_4^+]$ в растворе (Θ) на извлечения меди, серебра в раствор аммиачно-аммонийного выщелачивания и конечный pH в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–NH_4HCO_3–H_2O–O_2 при Ж:Т = 8:1; χ=20 %; t = 24±1 °С; $v_{воздух}$ = 95±2 л/ч, τ=3 ч

Из рисунка 38 видно, что увеличение Θ с 1 до 3 приводит к росту pH, что подтверждается на рисунке 49. Извлечение меди в раствор аммиачно-аммонийного выщелачивания растет с 65,5 до 86,2 % при увеличении Θ с 1 до 2 моль/моль, но при его повышении до 3 моль/моль извлечения меди падает до 77,9%, что подтверждает результаты проведенного термодинамического анализа, так как при росте pH с 9,37 до 11 растворимость меди при равной концентрации суммы концентрации молекул аммиака и ионов аммония снижается, вследствие чего снижается извлечение меди в раствор.

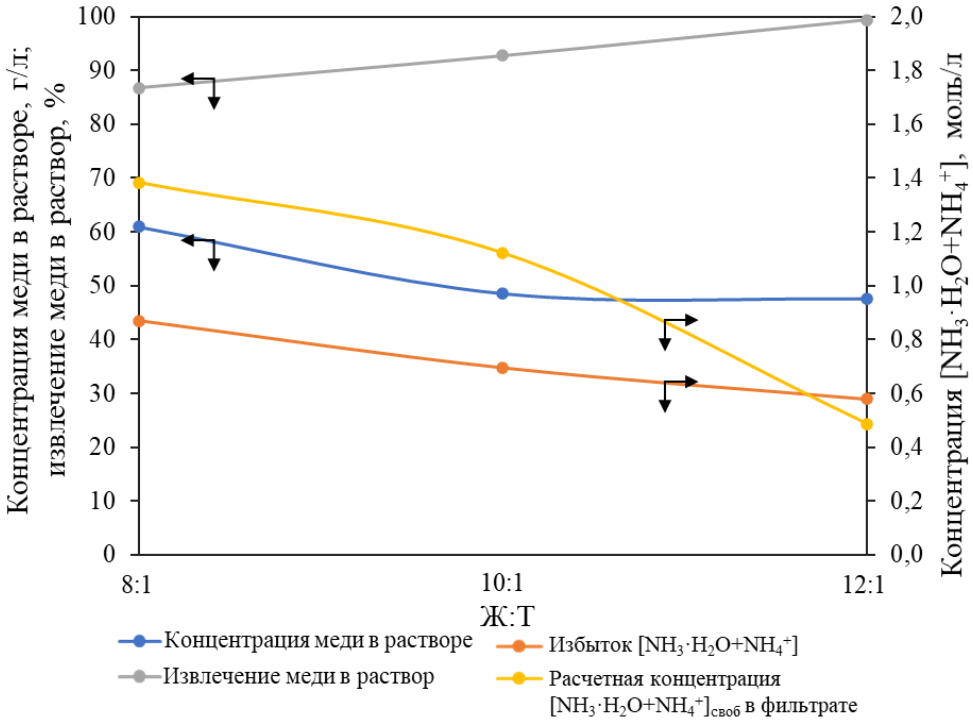


Рисунок 50 – Зависимость извлечения меди в раствор, концентраций меди и избытка $[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]$ в растворе и расчетной концентрации $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]_{своб}}$ от Ж:Т в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–NH_4HCO_3–H_2O–O_2 при χ =20 %; Θ = 2 моль/моль; t = 24±1 °С; $v_{воздух}$ = 95±2 л/ч, τ=3 ч

Изменение Ж:Т от 8:1 до 12:11 при постоянном χ=20 %, что согласно рисунку 40 при полном растворении меди из шлама с получением раствора с концентрацией 0,72 моль/л (45,93 г/л) меди приблизительно соответствует Ж:Т=12:1, способствует повышению извлечения меди в раствор с 86,7 до 99,4 % при снижении концентрации меди в растворе с 61 до 47,6 г/л (рисунок 50). При Ж:Т 8:1 и 10:1 и расчетных концентрациях $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]_{своб}}$ более 1 моль/л, согласно термодинамическому анализу (рисунок 38), равновесная концентрация меди должна быть выше, что может свидетельствовать о неполном протекании процесса ее растворения. Авторами статьи [147] установлено снижение практически в 2 раза скорости растворения меди при ее травлении с ростом концентрации меди с 40 до 60 г/л в растворе, вследствие вероятного насыщения диффузионного слоя продуктами реакции (16) [148].

Переход серебра в раствор выщелачивания оценивался на укрупненных пробах 80 и 160 г для установления зависимости извлечения от ОВП системы относительно стандартного водородного электрода (СВЭ), после пересчета из системы относительно хлорсеребряного электрода сравнения (ХСЭ) по методике III при Ж:Т=12:1; χ = 20 %; Θ = 2 моль/моль; t = 24±1 °С; $v_{воздух}$ = 190±2 л/ч (рисунок 51). Установлено, что серебро в растворе аммиачно-аммонийного выщелачивания шлама может быть обнаружено только при ОВП пульпы более +260 мВ относительно СВЭ (+52 мВ относительно ХСЭ), а также извлечение серебра в раствор зависит не только от ОВП пульпы, но и от концентрации несвязанного в комплекс $[NH_3 \cdot H_2O]$

($[NH_3 \cdot H_2O]_{своб}$), при росте которого переход серебра в раствор начинается в интервале более низких значений ОВП, что видно из резкого увеличения, а потом снижения кривой извлечения серебра при ОВП +280-290 мВ относительно СВЭ, что связано с пониженным до 53 % и повышенным до 57 % содержанием меди в шламе, соответственно. При этом извлечение меди во всех экспериментах составило более 96 %.

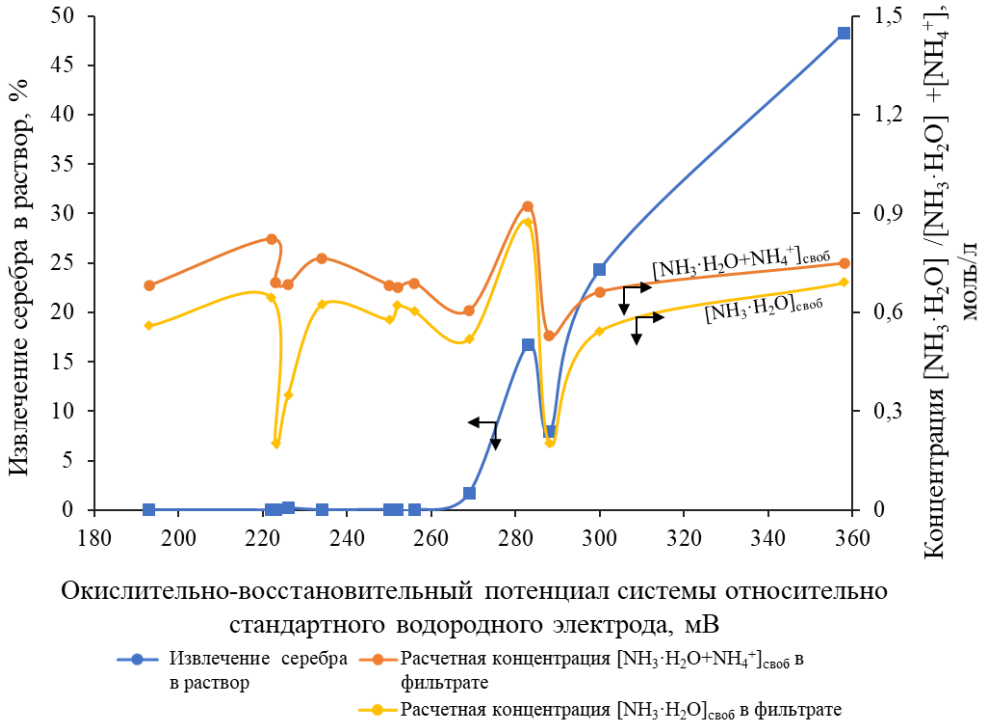
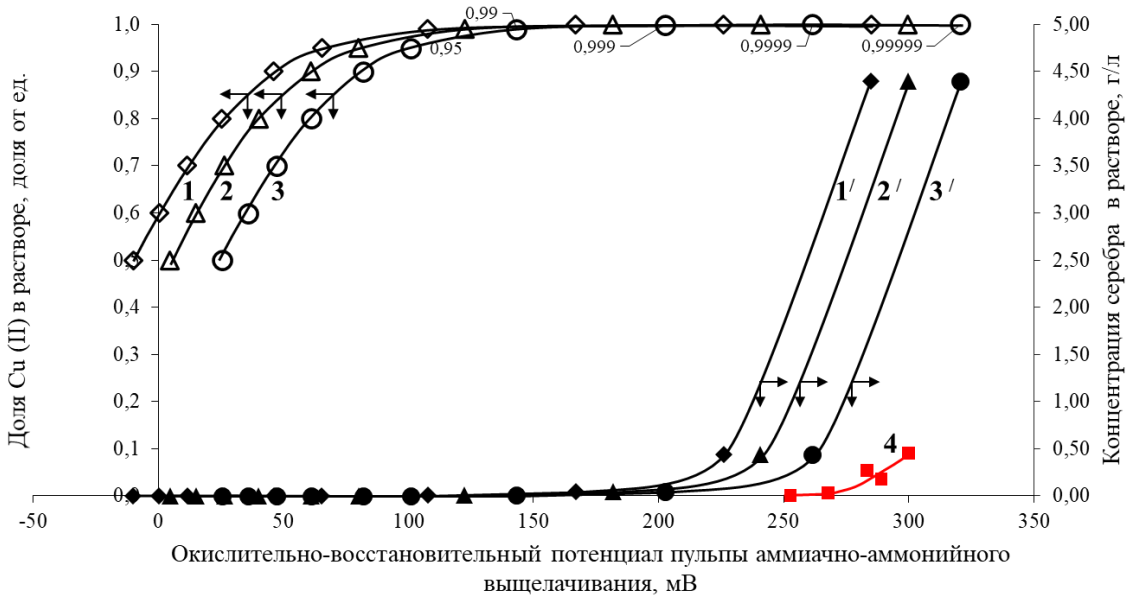


Рисунок 51 – Зависимость извлечения серебра от ОВП пульпы аммиачно-аммонийного выщелачивания с наложением расчетных концентраций $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]_{своб}}$ и $C_{[NH_3 \cdot H_2O]_{своб}}$ при Ж:Т=12:1; χ =20 %; Θ = 2 моль/моль; t = 24±1 °С; $v_{воздух}$ = 95±2 л/ч, τ=3 ч

Но, согласно термодинамическому анализу (раздел 3.2.1) и оценке перехода серебра в раствор аммиачно-аммонийного выщелачивания от ОВП (рисунок 41), серебро должно было быть обнаружено в растворе при более низких значениях ОВП пульпы – примерно +100 мВ относительно СВЭ. Это может означать, что на основании механизма окисления меди в аммиачных растворах (14-16) потенциал системы аммиачно-аммонийного выщелачивания меди из шлама отвечает равновесие между аммиакатами меди (I) и (II) по уравнению Нернста (27), согласно полуреакции (49) со стандартным потенциалом электродного процесса -10 мВ [125]:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2H_2O + 2e \rightarrow [Cu(NH_3)_2]^{+} + 2NH_3 \cdot H_2O \quad (49)$$

Согласно диаграмме Пурбе системы Cu-NH_3-H_2O, представленной на рисунке 7, величина потенциала полуреакции окисления $[Cu(NH_3)_2]^+$ до $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ постоянна при pH более 9,25, когда мольная доля $[NH_3 \cdot H_2O]$ в аммиачно-аммонийном растворе более 50 %. В соответствии с вышеописанным на рисунке 51 представлена расчетная зависимость доли Cu(II) и концентрации серебра в растворе аммиачно-аммонийного выщелачивания меди от показателя ОВП пульпы при равновесных концентрациях $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]_{своб}}$ от 0,5 до 1 моль/л и мольной доли $[NH_3 \cdot H_2O]$ в аммиачно-аммонийном растворе более 50 % без учета влияния дополнительных факторов на систему [35,125] с наложением фактической зависимости концентрации серебра в растворе аммиачно-аммонийного выщелачивания меди от ОВП, согласно рисунку 52.



1 и 1/– $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]_{своб}}$ = 1,00 моль/л; *2 и 2/*– $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]_{своб}}$ = 0,75 моль/л;
3 и 3/– $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]_{своб}}$ = 0,50 моль/л; 4 – фактическая концентрация серебра в растворе аммиачно-аммонийного выщелачивания

Рисунок 52 – Расчетная зависимость доли Cu (II) и концентрации серебра в растворе аммиачно-аммонийного выщелачивания меди от показателя ОВП пульпы при равновесных концентрациях $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]_{своб}}$ от 0,5 до 1 моль/л и мольной доли $[NH_3 \cdot H_2O]$ в аммиачно-аммонийном растворе более 50 % с наложением фактической зависимости концентрации серебра в растворе выщелачивания

Из рисунка 52 видно, что фактический переход серебра в раствор аммиачно-аммонийного выщелачивания начинается при потенциале пульпы на 50-100 мВ больше, чем теоретический. Согласно термодинамических исследованиям, проведенным в разделе 3.2.1, при наличии в растворе меди (I) растворенное серебро окисляет его до меди (II) в соответствие с реакцией (48) (см. таблицу 18), а также по реакциям (40, 41) (см. таблицу 18) хлорид серебра может окислять аммиакат меди (I) до аммиаката меди (II). Определен критерий селективного извлечения меди из шлама ЭРВМ – ОВП пульпы аммиачно-аммонийного выщелачивания,

исключающий переход серебра в раствор выщелачивания, равный +245±10; +260±10 и +280±10 мВ относительно стандартного водородного электрода (СВЭ) при $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]своб}$ 1,00; 0,75 и 0,50 моль/л, соответственно. Новизна технологического решения (аммиачно-аммонийного обезмеживания шлама ЭРВМ) подтверждена приоритетом на изобретение № 2024106716 от 14.03.2024 (Приложение В).

Ранее было установлено, что в процессе аммиачно-аммонийного выщелачивания в присутствии гидрокарбонат-иона сульфат свинца переходит в гидрокарбонат свинца $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ вероятнее всего по реакции (57) (см. таблицу 18), согласно которой для конверсии 1 моль $PbSO_4$ требуется 0,67 моль HCO_3^- по СНК, а ТНК при pH 9,55 и Ж:Т=12:1 составляет примерно 1,1 моль HCO_3^-/моль $PbSO_4$. С целью оптимизации расхода гидрокарбоната аммония при аммиачно-аммонийном выщелачивании меди из шлама по методике IV была установлена зависимость конверсии сульфата свинца в гидрокарбонат от расхода NH_4HCO_3 моль/моль $PbSO_4$: 1,1; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 и 4,0 (рисунок 53).

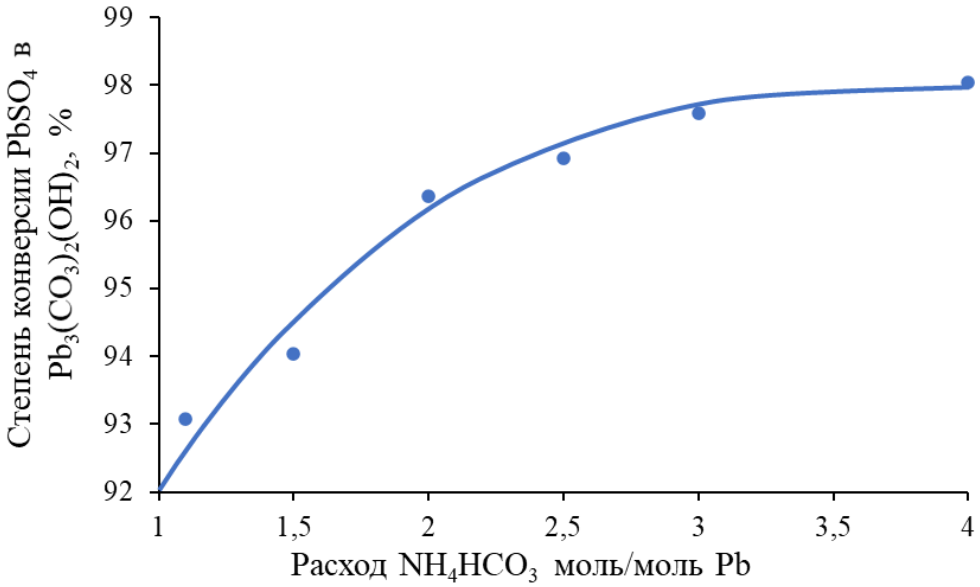


Рисунок 53 – Зависимость степени конверсии $PbSO_4$ в $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ от величины расхода NH_4HCO_3 моль/моль $PbSO_4$ при аммиачно-аммонийном выщелачивании меди из шлама ЭРВМ в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–NH_4HCO_3–H_2O–O_2 при Ж:Т=12:1; χ =20 %; Θ = 2 моль/моль; t = 24±1 °С; $v_{воздух}$ = 95±2 л/ч, τ=3 ч

Степень конверсии $PbSO_4$ в $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ в системе выщелачивания шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–NH_4HCO_3–H_2O–O_2 при расходе NH_4HCO_3 2 моль/моль $PbSO_4$ и оптимальных режимах аммиачно-аммонийного выщелачивания меди (Ж:Т=12:1; χ = 20 %; Θ = 2 моль/моль; t = 24±1 °С; $v_{воздух}$ = 190±2 л/ч) составила 96,4 %. При увеличении расхода NH_4HCO_3 до 4 моль/моль $PbSO_4$ выход карбонатной формы свинца растет незначительно и достигает 98,0 %, а снижение расхода до ТНК способствует понижению степени конверсии до 93,1 %.

Невозможность полного перехода сульфата свинца в соль угольной кислоты может быть связана с наличием в шламе свинца в форме двойных оксидов Pb-Sb [2]. Поэтому для конверсии более 95 % $PbSO_4$ в $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ расход гидрокарбонат-иона должен составлять не менее 1,65 моль/моль $PbSO_4$. Обезмеженный шлам, содержащий $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, может быть направлен на гидрометаллургическое извлечение свинца (раздел 3.3). Новизна технологического решения извлечения свинца из шламов ЭРВМ подтверждена приоритетом на изобретение № 2024104105 от 19.02.2024 (Приложение В).

В соответствие с ранее установленными оптимальными режимами аммиачно-аммонийного выщелачивания меди в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–NH_4HCO_3–H_2O–O_2 (Ж:Т=12:1; χ = 20 %; Θ = 2 моль/моль; расход HCO_3^- не менее 2 моль/моль $PbSO_4$; t = 24±1 °С; $v_{воздух}$ не менее 95±2 л/ч) для управления процессом обезмеживания были проведены кинетические исследования.

3.2.3 Комплексные исследования кинетики процесса аммиачно-аммонийного выщелачивания шлама ЭРВМ в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O–O_2

Оценка термодинамических и кинетических характеристик металлургических и химико-металлургических процессов способствует не только обоснованию режимов их проведения, но и создает возможность их математического моделирования для разработки схемы автоматического управления [149]. Изучение кинетики выщелачивания необходимо для определения механизма металлургического и химико-металлургического, лимитирующей стадии и обоснования технологических режимов проведения процесса; и в том числе определяет пути возможной интенсификации процесса, его управления и автоматизации [135].

Для исследования кинетики выщелачивания применяют модельные уравнения описывающие процессы, протекающие в диффузионных и кинетической областях [150-156]: с применением уравнений «сжимающейся сферы», Гинстлинга-Броунштейна, Ерофеева-Колмогорова и др. Однако уравнения «сжимающейся сферы», Гинстлинга-Броунштейна пригодны лишь для описания скорости выщелачивания монодисперсного материала с частицами одинаковой формы [149], а уравнение Ерофеева-Колмогорова неприменимо для определения режима протекания процесса [157]. В связи с этим выявление режима выщелачивания выполнено на основании значений энергии активации и порядка по реагенту, определенных по методике V.

Реакция (34) комплексообразования аммиаката меди является обратимой, но значение константы равновесия реакции при pH=9,55 в системе при Θ=4 моль/моль, составляет 92,44

(таблица 21), что позволяет считать процесс выщелачивания меди из шлама ЭРВМ практически необратимым.

Таблица 21 – Значения констант равновесия реакции (34) с учетом pH

pH	8,75	9,00	9,25	9,50	9,55	9,75	10,00	10,25
K*a*	27,82	75,91	122,08	103,00	92,44	48,98	16,02	4,4

Тогда уравнение формальной кинетики исследуемого процесса выщелачивания меди из шлама в раствор имеет вид (50):

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot C^{n_1}_{[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]} \cdot P^{n_2}_{O_2} \cdot S, \quad (50)$$

где k – постоянный множитель;

E_a – кажущаяся энергия активации химического процесса, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль·К);

T – температура процесса, К;

$C_{[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]}$ – суммарная концентрация $[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]$ в растворе при данном значении α;

P_{O2}– давление кислорода;

n_1 – порядок по реагенту для буферной системы $NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$;

n_2 – порядок по реагенту для кислорода воздуха;

S – площадь поверхности частиц шлама, дм^2/г при данном значении α.

Кажущаяся энергия активации и порядки по реагентам являются параметрами, зависящими от характера взаимодействия компонентов в системе. Исследование влияния температуры и концентраций на скорость выщелачивания при стабилизации остальных характеристик позволит определить их значения и сделать вывод о режиме протекания процесса.

На рисунке 54 представлена зависимость извлечения меди из шлама ЭРВМ (*шлам-2*) в аммиачно-аммонийный раствор от продолжительности выщелачивания при изменении суммарной концентрации $C_{[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]}$ от 0,5 до 3,5 моль/л. С ростом $C_{[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]}$ от 0,5 до 1,5 моль/л в растворе выщелачивания значительно влияет на извлечение меди в раствор, а дальнейший рост до 3,5 моль/л сказывается незначительно. При этом для $C_{[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]}$ 0,5 и 1,0 моль/л в аммиачно-аммонийном растворе не удалось достичь полного извлечения меди в течение 30 минут.

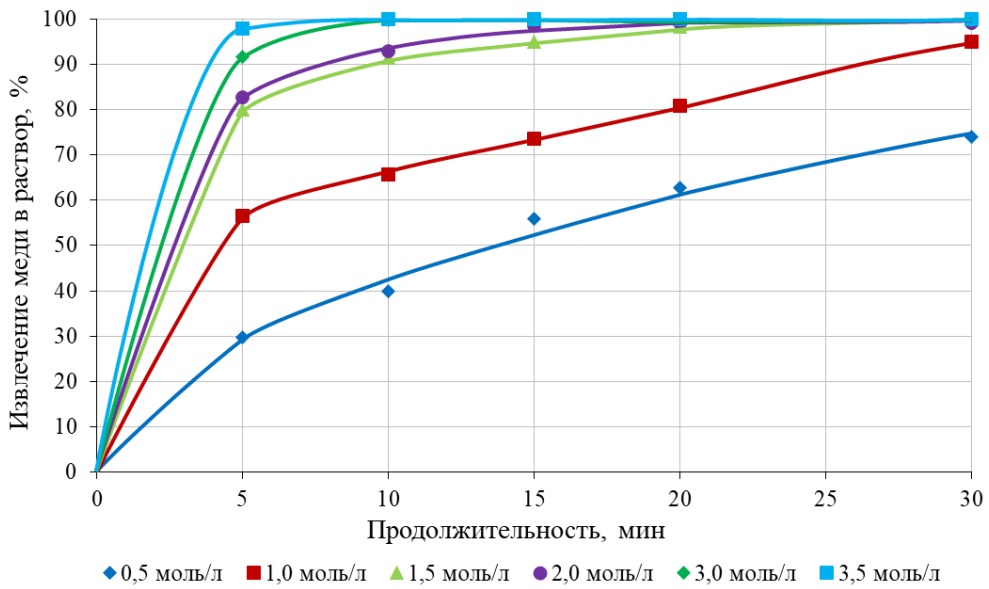


Рисунок 54 – Зависимость извлечения меди в аммиачно-аммонийный раствор из шлама ЭРВМ от продолжительности выщелачивания при изменении концентрации суммарной концентрации $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ от 0,5 до 3,5 моль/л (Ж:Т=100:1; t=24±1 ºС; Θ=2 моль/моль; $v_{воздух}$=95±2 л/ч)

На рисунке 55 представлена зависимость $\ln(d\alpha/d\tau)$ от $\ln C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ для аммиачно-аммонийного выщелачивания меди из шлама ЭРВМ при изменении суммарной концентрации $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ от 0,5 до 3,5 моль/л при: Ж:Т=100:1; t=24 ºС; Θ = 2 моль/моль ($[NH_3 \cdot H_2O]:[(NH_4)_2SO_4]$=4 моль/моль, соответствует pH=9,55); $v_{воздух}$=95±2 л/ч.

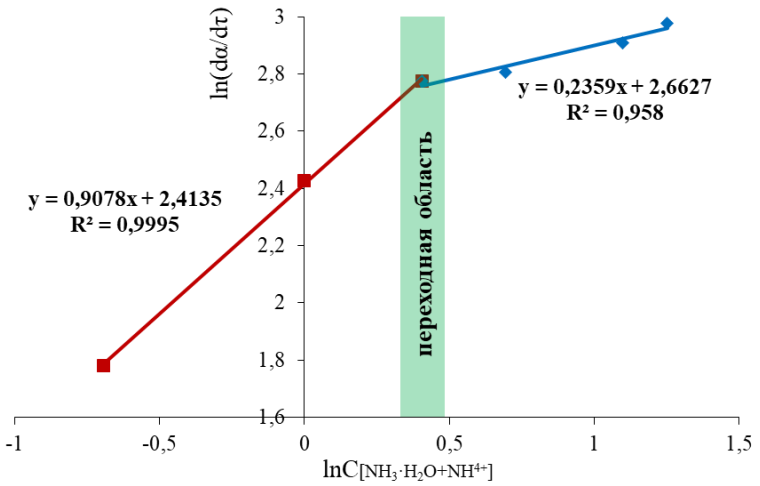


Рисунок 55 – Зависимость $\ln(d\alpha/d\tau)$ от $\ln C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ для аммиачно-аммонийного выщелачивания меди из шлама ЭРВМ (Ж:Т=100:1; t=24±1 ºС; Θ=2 моль/моль; $v_{воздух}$=95±2 л/ч)

Характер зависимости на рисунке 55 свидетельствует о смене режима выщелачивания вблизи $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ = 1,5 моль/л. Предположительно при $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ менее 1,5 моль/л реализуется внешнедиффузионный режим протекания процесса с порядком по реагенту $n_1 \approx 0{,}91 \approx 1$, а при $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ более 1,5 моль/л он переходит в кинетический с

лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц с кажущимся порядком по реагенту n_1=0,24.

В связи с этим определение энергии активации было выполнено по обе стороны от переходной области: при суммарной концентрации $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ 1 и 2 моль/л (рисунки 56, 57). Результаты исследования представлены на рисунках 58а,б в виде зависимости ln(dα/dτ) – 1/T при изменении температуры от 15 до 45 °С, верхний предел которой обоснован повышенными потерями аммиака при дальнейшем увеличении температуры [158].

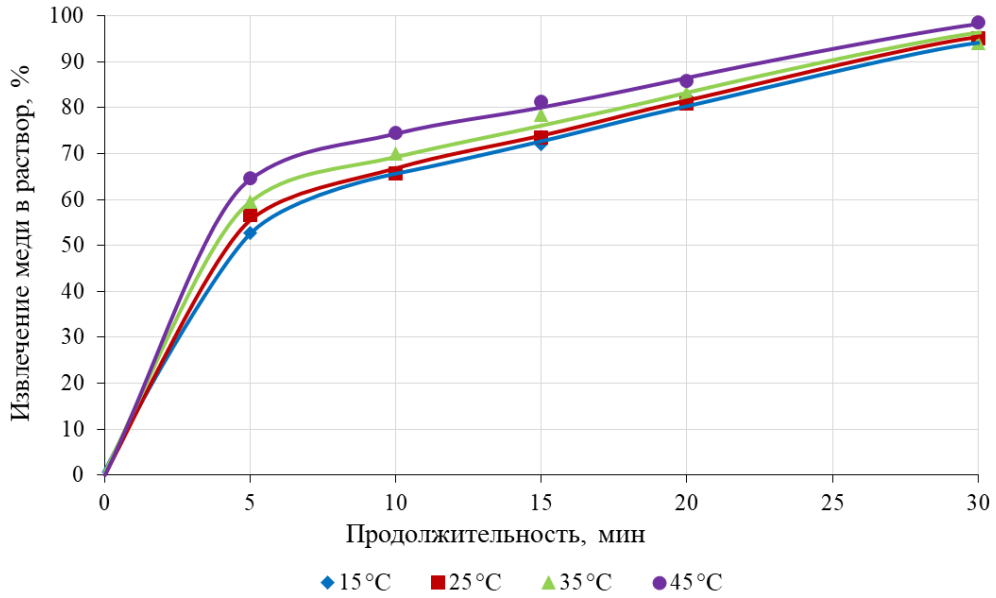


Рисунок56 – Зависимость извлечения меди в аммиачно-аммонийный раствор из шлама ЭРВМ от продолжительности выщелачивания при изменении температуры процесса от 15 до 45 °С (Ж:Т=100:1; $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$=1 моль/л; $Ø$=2 моль/моль; $v_{воздух}$=95±2 л/ч)

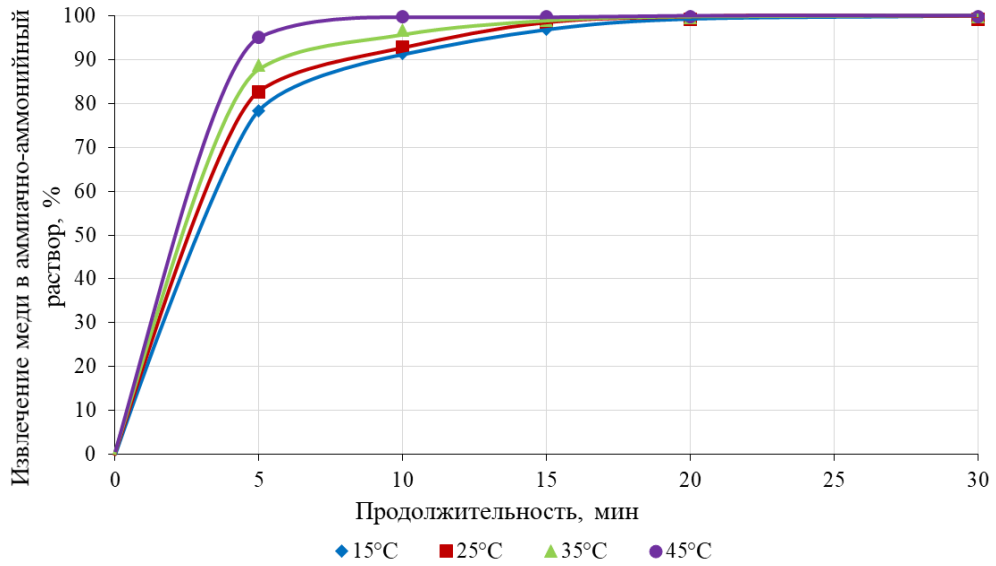


Рисунок 57 – Зависимость извлечения меди в аммиачно-аммонийный раствор из шлама ЭРВМ от продолжительности выщелачивания при изменении температуры процесса от 15 до 45 °С (Ж:Т=100:1; $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$=2 моль/л; $Ø$=2 моль/моль; $v_{воздух}$=95±2 л/ч)

Согласно рисункам 56, 57 увеличение температуры процесса аммиачно-аммонийного выщелачивания меди из шлама незначительно влияет на степень извлечения меди в раствор.

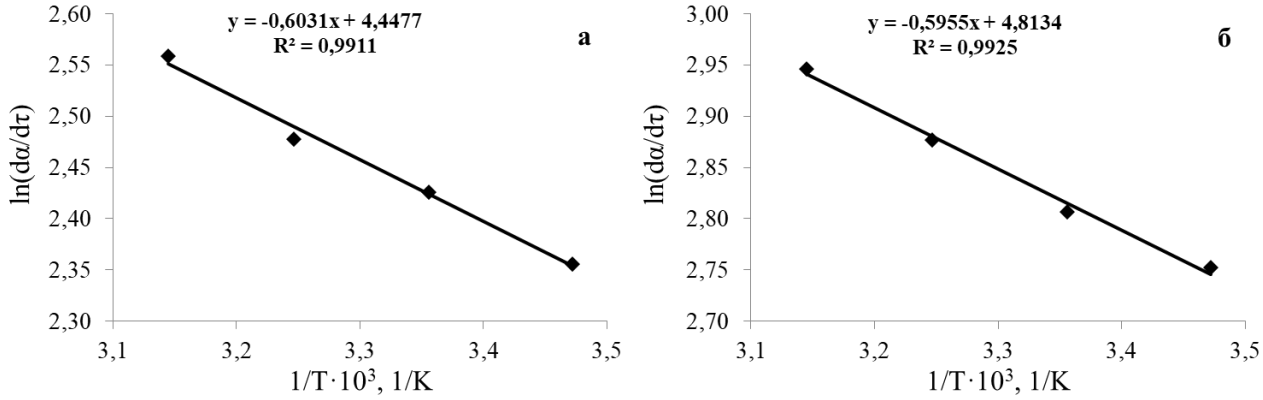


Рисунок 58 – Зависимость ln(dα/dτ) от 1/T процесса аммиачно-аммонийного выщелачивания меди из шлама ЭРВМ (Ж:Т=100:1; Θ=2 моль/моль; $v_{воздух}$=95±2 л/ч) и $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$, в моль/л: а) 1; б) 2

Из рисунков 58а,б видно, что как для $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$=1 моль/л, так и 2 моль/л кажущаяся энергия активации процесса составила 5±0,25 кДж/моль. Это значение кажущейся энергии активации вполне согласуется с предположениями о протекании процесса аммиачно-аммонийного выщелачивания меди во внешнедиффузионном режиме при $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$=1 моль/л и в кинетическом режиме с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц при $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$=2 моль/л.

Кроме комплексообразующим аммиака и аммонийных солей в качестве реагента в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O–O_2 используется кислород воздуха, но в связи со сложностью задачи и поддержания его определенной концентрации в растворе влияние кислорода воздуха оценивалось по расходу воздуха в систему выщелачивания. На рисунке 59 представлена зависимость извлечения меди в аммиачно-аммонийный раствор от продолжительности выщелачивания при изменении расхода кислорода воздуха от 18 до 156 л/ч.

Из рисунка 59 видно, что изменение расхода воздуха в исследуемом интервале практически не влияет на скорость протекания процесса. Очевидно, что во всем интервале скорость поступления кислорода в систему выщелачивания была значительно выше скорости его расхода, вследствие чего концентрация растворенного кислорода оставалась постоянной.

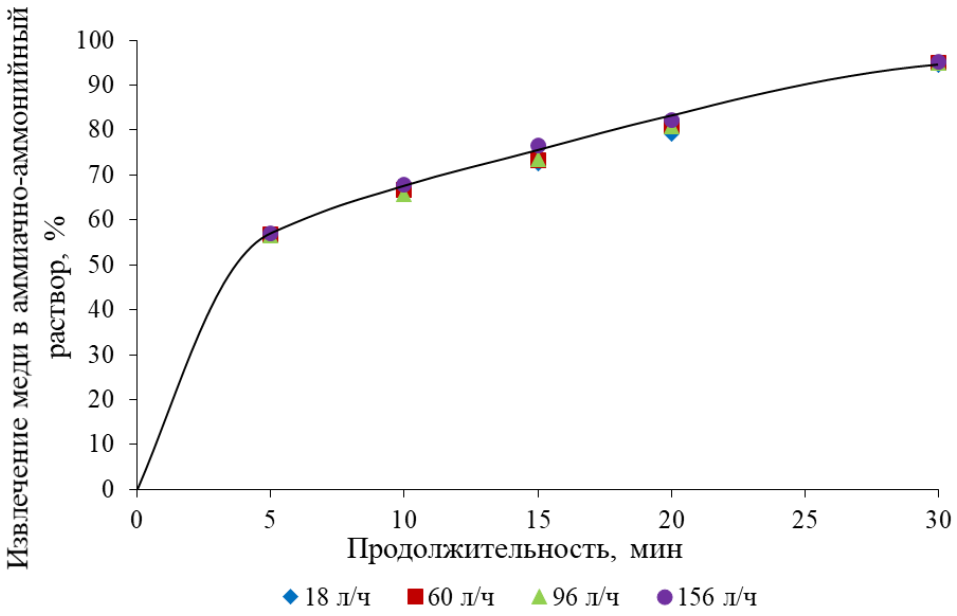


Рисунок 59 – Зависимость извлечения меди в аммиачно-аммонийный раствор в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O–O_2 от продолжительности выщелачивания (Ж:Т=100:1; t=24±1 ºС; Θ=2 моль/моль; $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$=1 моль/л) при изменении расхода кислорода воздуха от 18 до 156 л/ч

Для более однозначной интерпретаций результатов кинетических исследований проведен анализ литературы. Так в работе [159] установлено, что коэффициент диффузии аммиаката меди снижается с $6 \cdot 10^{-6}$ до $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ см^2/с при росте концентрации меди в аммиачно-аммонийном растворе с 0,5 до 10 г/л, дальнейшее увеличение концентрации меди до 80 г/л снижает коэффициент диффузии до $1{,}67 \cdot 10^{-6}$ см^2/с. Эти факторы, а также уменьшение растворимости кислорода в растворах с ростом их солесодержания, могут значительно снизить общую скорость перехода меди в аммиачно-аммонийный раствор, что и подтверждается в работе [147]. Только применение автоклавного аммиачного выщелачивания меди при давлении кислорода 7,8 атм способствует переходу из диффузионного режима в кинетический, при котором лимитирующей стадией становится процесс образования и растворения аммиакатов меди [60,160]. В связи с этим подтверждается целесообразность ограничения конечной концентрации меди на уровне 0,8 моль/л, рекомендованная на основании проведенного термодинамического анализа.

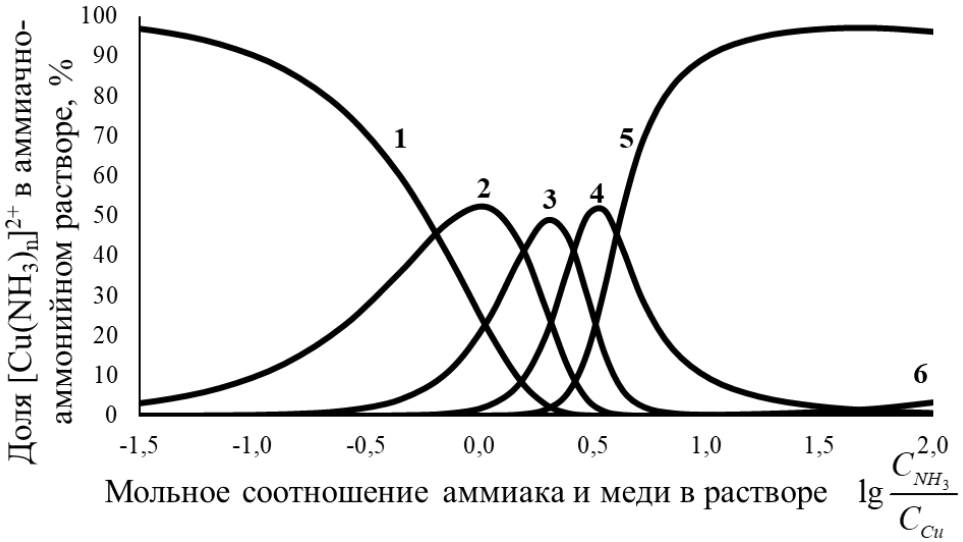
В работе [161] установлено, что реакция (14) протекает во внешнедиффузионной области реагирования при условии, если концентрация растворенного кислорода более чем в 280 раз меньше концентрации аммиака, в противном случае лимитирующей стадией становится химическое взаимодействие между ионом Cu^+ и аммиаком. Реакция (14) может определять общую скорость процесса только при незначительной концентрации двухвалентной меди в растворе, а при ее увеличении окисление металлической меди начинает протекать и по реакции (16), где основным переносчиком электронов в системе становятся ионы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ [158,162].

В работе [162] обнаружено, что реакция автокаталитического растворения меди (16) лимитирует процесс растворения Cu в аммиаке, а реакция (15) протекает достаточно быстро. Это может быть следствием применения раствора аммиака в отсутствие аммонийных солей, что способствует образованию гидроксо-комплексов и гидроксидов меди на поверхности частиц, усложняющих механизм окислительного растворения меди в аммиаке [164]. Аналогичный вывод представлен в работе [165], в которой авторы считают лимитирующей стадией отвод продуктов реакции (2) вследствие формирования гидроксида меди на поверхности частиц меди из-за недостатка аммиака в зоне протекания реакции. Образование $Cu(OH)_2$ происходит также при растворении окисленной меди в аммиачных солях без добавления аммиака [166]. В статье [166] установлено, что энергия активации процесса растворения окисленной медной руды в растворе NH_4Cl составляет 71 кДж/моль.

Применение аммиачно-аммонийных растворов значительно снижает энергию активации процесса растворения меди. Например, в работах [148,167] получены значения энергии активации 23,3 и 22,5 кДж/моль при выщелачивании меди из окисленной руды раствором, содержащим 0,5 моль/л $NH_3 \cdot H_2O$ и 2 моль/л NH_4Cl, и растворении меди с печатных плат в растворе 4 моль/л $NH_3 \cdot H_2O$, 1 моль/л $(NH_4)_2SO_4$ и 0,63 моль/л Cu(II), соответственно, и обнаружено, что процессы ограничены внутренней диффузией реагента через слой нереакционноспособных примесей. Снижение энергии активации при использовании аммиачно-аммонийной системы выщелачивания подтверждается в статье [168], где при растворении малахитовой руды в 0,74 моль/л $NH_3 \cdot H_2O$ в раствор переходят ионы CO_3^{2-}, образуя $(NH_4)_2CO_3$, при этом энергия активации и порядок по аммиаку составляют 22,3 кДж/моль и 1, соответственно, что указывает на протекание процесса в диффузионной области. Энергия активации процесса растворения малахитовой руды в аммиачно-аммонийном растворе 5 моль/л $NH_3 \cdot H_2O$ и 0,3 моль/л $(NH_4)_2CO_3$ снижается до 15 кДж/моль [169]. Минимальное значение энергии активации аммиачно-аммонийного растворения меди получено при выщелачивании CuO из пиритного огарка раствором 7,2 моль/л $NH_3 \cdot H_2O$ и 3,8 моль/л NH_4Cl и составило 3,8 кДж/моль [170].

В соответствии с опубликованными данными можно сделать вывод, что энергия активации процесса выщелачивания меди в аммиачно-аммонийных растворах снижается не только при использовании растворов, содержащих аммиак и ион аммония, но и при увеличении доли окисленной меди в составе исходного материала, что подтверждается в проведенных в работе исследованиях по кинетике выщелачивания меди из шламов ЭРВМ. Вероятно, растворение меди в присутствии окисленных форм Cu^+ и Cu^{2+} по реакциям (15-16) может быть осложнено наличием различных форм аммиачных комплексов меди и иных

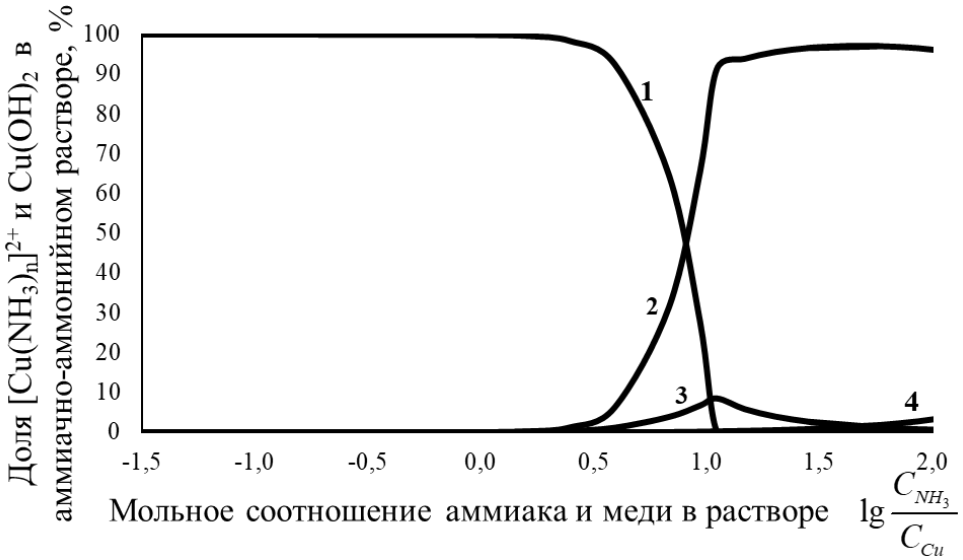
соединений меди, доля которых зависит от соотношения концентраций аммиака и меди в аммиачно-аммонийном растворе (рисунок 60) [149].



1–Cu^{2+}; *2*–$[Cu(NH_3)]^{2+}$; *3*–$[Cu(NH_3)_2]^{2+}$; *4*–$[Cu(NH_3)_3]^{2+}$; *5*–$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; *6*–$[Cu(NH_3)_5]^{2+}$

Рисунок 60 – Зависимость доли $[Cu(NH_3)_n]^{2+}$ в аммиачно-аммонийном растворе от мольного соотношения аммиака и меди в растворе при C_{Cu}=0,01 моль/л [149].

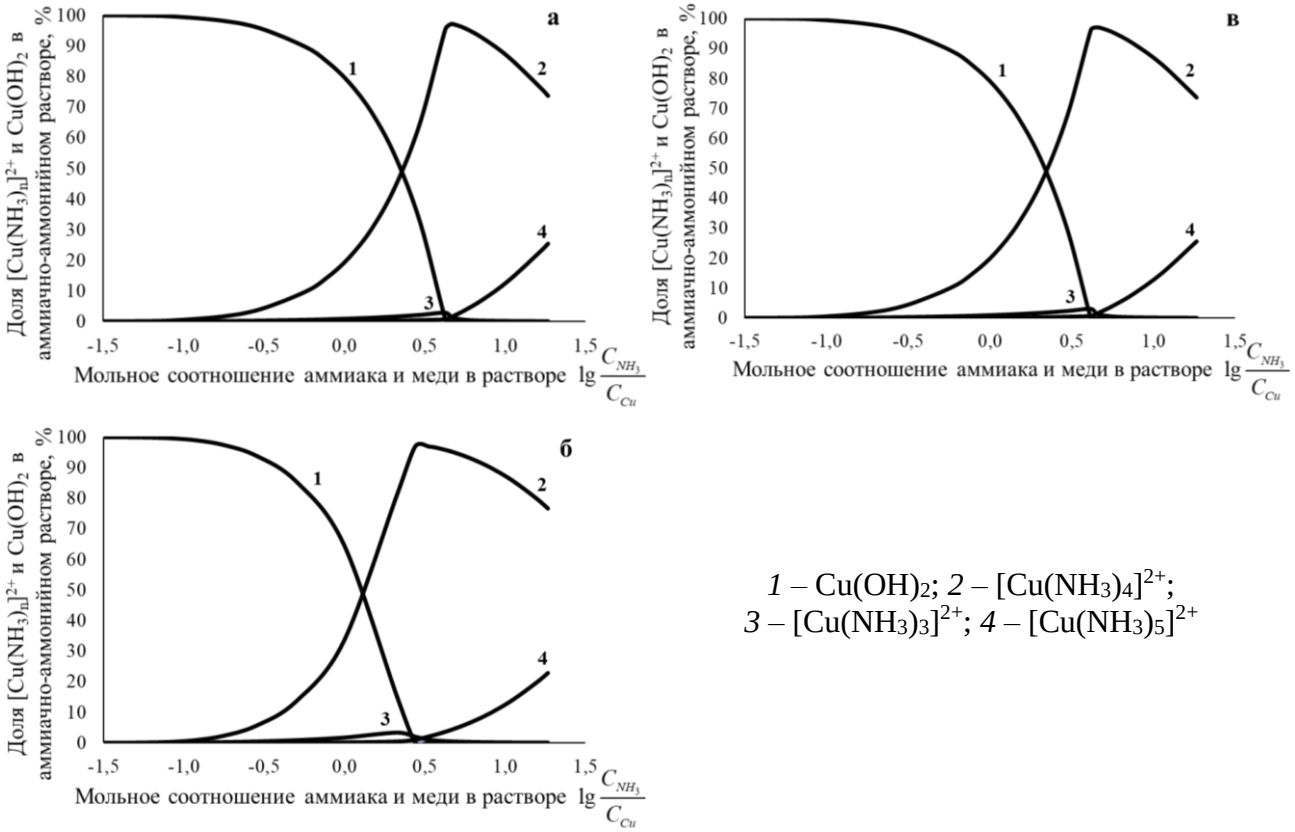
Представленная на рисунке 60 зависимость доли $[Cu(NH_3)_n]^{2+}$ в аммиачно-аммонийном растворе от мольного соотношения аммиака и меди в растворе при C_{Cu}=0,01 моль/л, не учитывает возможного образования малорастворимого гидроксида меди ($L_{Cu(OH)_2}=5{,}6\cdot10^{-20}$[35]). На рисунке 61 приведена зависимость доли $[Cu(NH_3)_n]^{2+}$ в аммиачно-аммонийном растворе от мольного соотношения аммиака и меди в растворе при C_{Cu}=0,01 моль/л и pH=9,55 (соответствует Θ = 2 моль/моль).



1 – $Cu(OH)_2$; *2* – $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; *3* – $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$; *4* – $[Cu(NH_3)_5]^{2+}$

Рисунок 61 – Зависимость доли $[Cu(NH_3)_n]^{2+}$ в аммиачно-аммонийном растворе от мольного соотношения аммиака и меди в растворе при C_{Cu}=0,01 моль/л и pH=9,55

Из рисунка 61 видно, что при C_{Cu}=0,01 моль/л и pH=9,55 комплексы меди $[Cu(NH_3)]^{2+}$ и $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$ в растворе отсутствуют. Авторами [149] принято допущение, что коэффициент активности Cu^{2+} ($\gamma_{Cu^{2+}}$) равен 1, но с ростом ионной силы раствора его величина может изменяться, однако значения коэффициентов активности известны только для растворов с ионной силой менее 1 моль/л. Для исследуемой системы шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O–O_2 ионная сила раствора будет составлять от 3 до 4 моль/л, поэтому коэффициенты активности Cu^{2+} приняты по известным табличным значениям 0,405 и 0,96 для ионных сил растворов 0,2 и 1 моль/л, соответственно [110,171]. На рисунке 62 представлены зависимости доли $[Cu(NH_3)_n]^{2+}$ и $Cu(OH)_2$ в аммиачно-аммонийном растворе от мольного соотношения аммиака и меди в растворе при C_{Cu}=0,72 моль/л, (соответствует полному извлечению меди из шлама), $\gamma_{Cu^{2+}}$ 1; 0,405 и 0,96 и pH=9,55 (соответствует pH исходного аммиачно-аммонийного раствора при Ѳ=2 моль/моль). Отношение концентраций аммиака и меди ограничено максимальной растворимостью аммиака в воде при 20 ºС равной 13,3 моль/л.



1 – $Cu(OH)_2$; *2* – $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$;
3 – $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$; *4* – $[Cu(NH_3)_5]^{2+}$

Рисунок 62 – Зависимости доли $[Cu(NH_3)_n]^{2+}$ в аммиачно-аммонийном растворе от мольного соотношения аммиака и меди в растворе при C_{Cu}=0,72 моль/л и pH=9,55: а) γCu^{2+}=1,000; б) γCu^{2+}=0,405; в) γCu^{2+}=0,960

Из рисунка 62 видно, что в аммиачно-аммонийных растворах растворение $Cu(OH)_2$ протекает с образованием $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ при небольшом присутствии $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$

(не более 3 %), а ионы $[Cu(NH_3)_5]^{2+}$ могут быть обнаружены в растворе только при полном растворении гидроксида меди.

В соответствии с вышеизложенным можно предположить, что аммиачно-аммонийное растворение меди из шлама ЭРВМ при концентрации аммиачно-аммонийной буферной системы менее 1,5 моль/л протекает по реакциям (51-54) и сопровождается образованием промежуточной фазы – гидроксида меди, формирующей внутридиффузионный слой по реакции (52) и одновременно исчезающий по реакции (53):

$$0{,}5Cu_2O+2NH_3\cdot H_2O=[Cu(NH_3)_2]^{+}+OH^{-}+1{,}5H_2O \quad (51)$$

$$[Cu(NH_3)_2]^{+}+0{,}25O_2+OH^{-}+2{,}5H_2O=Cu(OH)_2+2NH_3\cdot H_2O \quad (52)$$

$$Cu(OH)_2+4NH_3\cdot H_2O=[Cu(NH_3)_4]^{2+}+2OH^{-}+4H_2O \quad (53)$$

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+}+Cu=2[Cu(NH_3)_2]^{+}, \quad (54)$$

что подтверждается линейным характером зависимости $d\alpha/d\tau$ от $\tau^{-0,5}$ при концентрации буферного раствора 1 моль/л и температуре процесса выщелачивания 25 °С (рисунок 63). Однако механизм процесса требует дополнительных исследований.

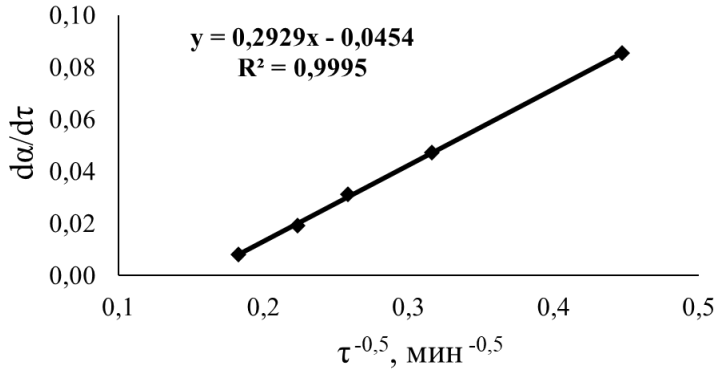


Рисунок 63 – Зависимость $d\alpha/d\tau$ от $\tau^{-0,5}$ ($C_{[NH_3\cdot H_2O+NH_4^+]}$=1 моль/л и t=25 °С)

На скорость выщелачивания меди из шлама ЭРВМ, согласно уравнению (50), также влияет площадь поверхности частиц, которая изменяется в процессе выщелачивания [149], и может быть представлена в виде степенной функции: $S=S_0\cdot(1-\alpha)^{\beta}$. При интегрировании уравнения (50) получена зависимость степени извлечения меди из шлама от продолжительности выщелачивания (55):

$$(1-\alpha)^{1-\beta}=1-(1-\beta)\cdot k\cdot e^{\frac{-E_a}{R\cdot T}}\cdot S_0\cdot(C_{[NH_3\cdot H_2O+NH_4^+]}-\nu\cdot G_0\cdot\alpha)^{n_1}\cdot\tau \quad (55)$$

где S_0 – исходная удельная поверхность частиц, дм^2/г;

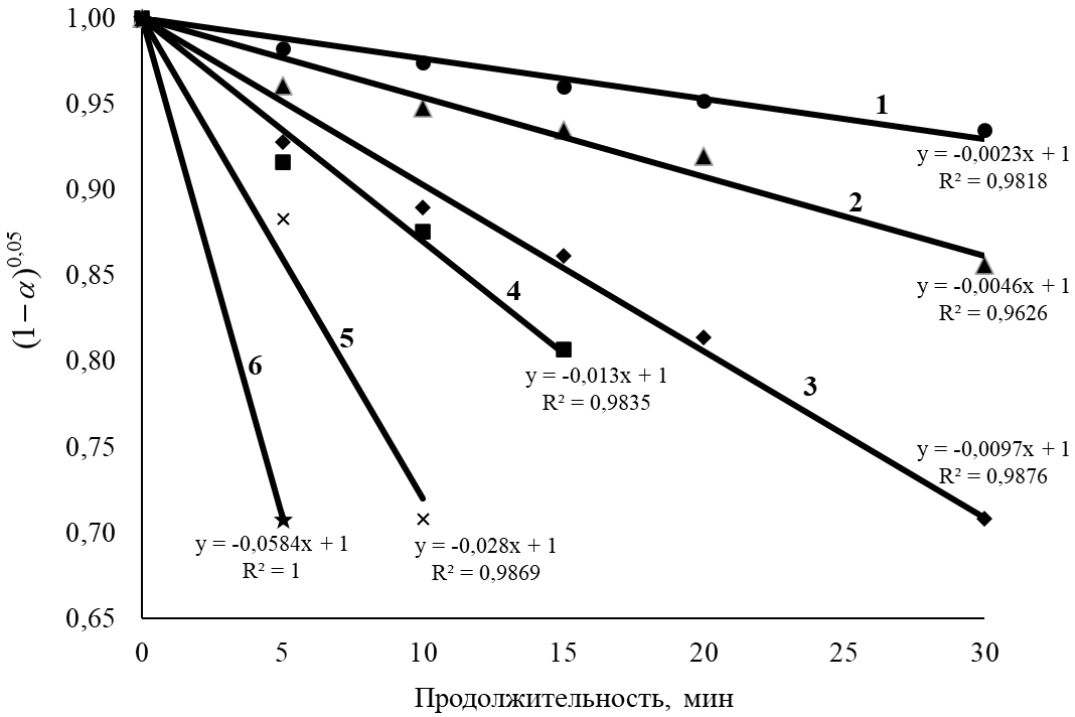
β – порядок по твердому;

n_1 – порядок по реагенту для буферной системы $NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$ равный 0,28 при $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]} > 1,5$ моль/л, 0,91 при $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]} < 1,5$ моль/л;

G_0 – масса меди в шламе;

v – изменение концентрации реагента, соответствующее переходу в раствор единицы массы выщелачиваемой меди из шлама, которое для исследуемой системы составило 0,63 моль/(л·г).

Значения параметра β зависят от характера выщелачиваемого материала: для монодисперсного материала с частицами одинаковой формы они равны 2/3, ½ и 0 для изометрических, столбчатых и плоских частиц соответственно, а в наиболее распространенном случае выщелачивания полидисперсного материала с частицами разной формы $\beta \rightarrow 1$ [149]. На рисунке 64 приведены результаты математической обработки данных исследования по кинетике выщелачивания меди из шлама электрорафинирования вторичной меди по уравнению (55) для изометрических частиц при β=0,95, которое обеспечивает получение линейных зависимостей.



1 – $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ = 0,5 моль/л; 2 – $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ = 1,0 моль/л;
3 – $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ = 1,5 моль/л; 4 – $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH^{4+}]}$ = 2,0 моль/л;
5 – $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ = 3,0 моль/л; 6 – $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ = 3,5 моль/л;

Рисунок 64 – Зависимость $(1-\alpha)^{(1-\beta)}$ от продолжительности выщелачивания меди при β=0,95 и изменении $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ от 0,5 до 3,5 моль/л (Ж:Т=100:1; t=24±1 ºС; Θ=2 моль/моль; $v_{воздух}$=95±2 л/ч)

Из рисунка 64 видно, что высокий уровень линейной аппроксимации (>0,95) для линейных зависимостей $(1-\alpha)^{(1-\beta)}$ от продолжительности, достигаемый при β=0,95, соответствует постоянному множителю, равному 0,0096±0,0002 Таким образом, кинетику выщелачивания меди из шлама ЭРВМ от продолжительности при Θ = 2 моль/моль ($[NH_3 \cdot H_2O]:[(NH_4)_2SO_4]$=4 моль/моль, соответствует pH=9,55) можно описать уравнениями (56) и (57) при концентрации аммиачно-аммонийной буферной системы более 1,5 и менее 1,5 моль/л, соответственно:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 0,0096 \cdot e^{\frac{-5000}{R \cdot T}} \cdot (C_{[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]} - 0,63 \cdot G_0 \cdot \alpha)^{0,28} \cdot S_0 \cdot (1-\alpha)^{0,95}, \quad (56)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 0,0096 \cdot e^{\frac{-5000}{R \cdot T}} \cdot (C_{[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]} - 0,63 \cdot G_0 \cdot \alpha)^{0,91} \cdot S_0 \cdot (1-\alpha)^{0,95} \quad (57)$$

На основании вышеизложенного выявлен внешнедиффузионный режим аммиачно-аммонийного выщелачивания меди из шлама ЭВРМ с вероятностым образованием гидроксида меди (II) по реакции (52) при $C_{[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]}$ менее 1,5 моль/л из-за недостатка аммиака в зоне протекания реакции, что приводит с одной стороны к снижению скорости процесса, а с другой способствует более селективному извлечению меди, так как обеспечивается более точное достижение требуемого ОВП пульпы выщелачивания, исключающее переход серебра в раствор.

3.3 Извлечение свинца из осадка аммиачно-аммонийного выщелачивания шлама ЭРВМ

Свинец образует растворимые в воде соли с нитрат- и ацетат-анионами, а также малорастворимый хлорид ($L_{PbCl_2}=1,7 \cdot 10^{-5}$) [35]. Согласно работам [88,121,172] карбонат и гидрокарбонат свинца может быть разрушен и переведен в раствор в кислой среде в результате протекания реакций (58-59):

$$PbCO_3 + 2H^+ = Pb^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow \quad (58)$$

$$1/3Pb_3(CO_3)_2(OH)_2 + 2H^+ = Pb^{2+} + 4/3H_2O + 2/3CO_2\uparrow \quad (59)$$

При содержании свинца в обезмеженном шламе более 2 % нецелесообразно применять соляную кислоту из-за необходимости использовать Ж:Т более 6:1 в растворе выщелачивания или нагрева раствора для увеличения растворимости $PbCl_2$ [35]. Использование азотной

кислоты, предлагаемое в работе [2] (рисунок 16) повлечет ее дополнительный расход на окисление серебра, но не позволит его полностью извлечь из-за присутствия его в шламе в составе AgCl. Растворы уксусной кислоты могут избирательно перевести в раствор свинец, но наличие остаточных окисленных не халькогенидных соединений меди в обезмеженном шламе, приводит к загрязнению растворов ионами меди.

Термодинамические расчеты подтверждают возможность извлечения свинца из карбоната и гидроцеррусита раствором уксусной кислоты [35,128-130,172], но при стехиометрическом расходе уксусной кислоты выход свинца из гидроцеррусита будет выше, чем из карбоната свинца (таблица 22), что связано с возможностью существования $PbCO_3$ в очень слабокислых растворах выше pH=6, однако выделение углекислого газа значительно смещает равновесие в сторону образования продуктов и препятствует протеканию обратной реакции. А повышение температуры раствора уксусной кислоты выше 60 °С значительно повышает давление ее паров над раствором, что может привести к перерасходу уксусной кислоты в процессе выщелачивания свинца из обезмеженного шлама [173].

Таблица 22 – Результаты термодинамических расчетов выщелачивания карбонатных форм свинца раствором уксусной кислоты при различных температурах

Параметр	Реакция 58			Реакция 59		
t, °С	25	40	60	25	40	60
$\Delta G°_T$, кДж/моль	5,03	4,74	4,34	-13,47	-13,23	-12,91
Ka	0,13	0,16	0,21	229,62	161,30	105,83

Химический состав обезмеженного шлама ЭРВМ представлен в таблице 23.

Таблица 23 – Химический состав обезмеженного шлама ЭРВМ *(шлам-2)*

Элемент	Pb	Ba	Sn	Ag	Cu	Sb	SiO_2	Прочие
Содержание, % масс.	29,28	18,38	11,45	7,43	1,20	0,55	1,34	30,37

Фазовый состав объекта исследования (*шлам-2*) после удаления меди, в % масс.: 36,53 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, 31,23 $BaSO_4$, 14,54 SnO_2, 7,28 Ag, 1,34 SiO_2, 0,20 AgCl и 8,87 Прочие.

Выполнено математическое планирование эксперимента (ПФЭ) по выщелачиванию гидрокаброната свинца из обезмеженного шлама ЭРВМ раствором уксусной кислоты со следующими факторами варьирования:

X_1 – температура выщелачивания, (32,5±7,5) °С;

X_2 – концентрация уксусной кислоты в растворе выщелачивания, (175±125) г/л;

X_3 – продолжительность выщелачивания, (2±1) ч

Интервал варьирования фактора X_1 обусловлен необходимостью минимизации испарения уксусной кислоты из раствора выщелачивания, а нижний уровень фактора X_2 принят на основании ТНК реакции (60) для Ж:Т=4:1 (методика VI).

Матрица планирования эксперимента и показатели извлечения Pb в раствор выщелачивания из обезмеженного шлама ЭРВМ (*шлам-2*) в растворе уксусной кислоты представлены в таблице 24.

Таблица 24 – Матрица планирования эксперимента и результаты исследований по ацетатному выщелачиванию свинца из обезмеженного шлама ЭРВМ (*шлам-2*)

Опыт	Факторы						Извлечение свинца в раствор, %
	X_1 - температура выщелачивания, ˚С		X_2 - концентрация уксусной кислоты в исходном растворе, г/л		X_3 - продолжительность выщелачивания, ч		
	Уровень	Значение	Уровень	Значение	Уровень	Значение	
1	+	40	+	300	+	3	96,72
2	-	25	+	300	+	3	96,72
3	+	40	-	50	+	3	95,47
4	-	25	-	50	+	3	95,57
5	+	40	+	300	-	1	93,92
6	-	25	+	300	-	1	93,24
7	+	40	-	50	-	1	94,02
8	-	25	-	50	-	1	92,47

Для определения влияния факторов X_1, X_2 и X_3 на извлечение в раствор уксусной кислоты в присутствии пероксида водорода при выщелачивании рассчитано уравнение регрессии в формальном виде (60):

$$\eta_{Pb}=94,542+0,267X_1+0,383X_2+1,3514X_3-0,098X_1X_2-0,291X_1X_3+0,216X_2X_3+0,122X_1X_2X_3, \quad (60)$$

где η_{Pb} – извлечение свинца в раствор, %.

Оценка значимости коэффициентов уравнения регрессии в формальном виде была определена по значению доверительного интервала по формуле (26). При уровне значимости α=0,95 и числе степеней свободы 16 критерий Стьюдента равен 2,12, а значение доверительного интервала составляет 0,260 при среднеквадратичном отклонении коэффициентов 0,122, согласно чему статистически значимыми коэффициентами уравнения (60) являются: b_1, b_2; b_3; b_{13}. Значения расчетного и величины табличного критерия Фишера составили 1,576 и 3,239, соответственно, что подтверждает адекватность модели.

Анализ уравнения регрессии (60) показал, что наибольшее влияние на извлечение свинца из $Pb_3(CO_3)_2(OH)$ оказывает продолжительность процесса выщелачивания (b_3=+1,400),

при этом температура выщелачивания и концентрация уксусной кислоты имеют меньшее влияние на показатели извлечения Pb (b_1=+0,276 и b_2=+0,396, соответственно).

Получено уравнение извлечения свинца из обезмеженного шлама ЭРВМ в натуральном виде (61):

$$\eta_{Pb}=87,839+0,113X_1+0,003X_2+2,617X_3-0,039X_1X_3, \quad (61)$$

На рисунках 65-66 представлены поверхности изменения извлечения свинца из обезмеженного шлама ЭРВМ по аммиачно-аммонийному способу (раздел 3.2.2) от концентрации уксусной кислоты в растворе выщелачивания и температуры при Ж:Т = 4:1 и продолжительности процесса 1 и 3 ч, соответственно.

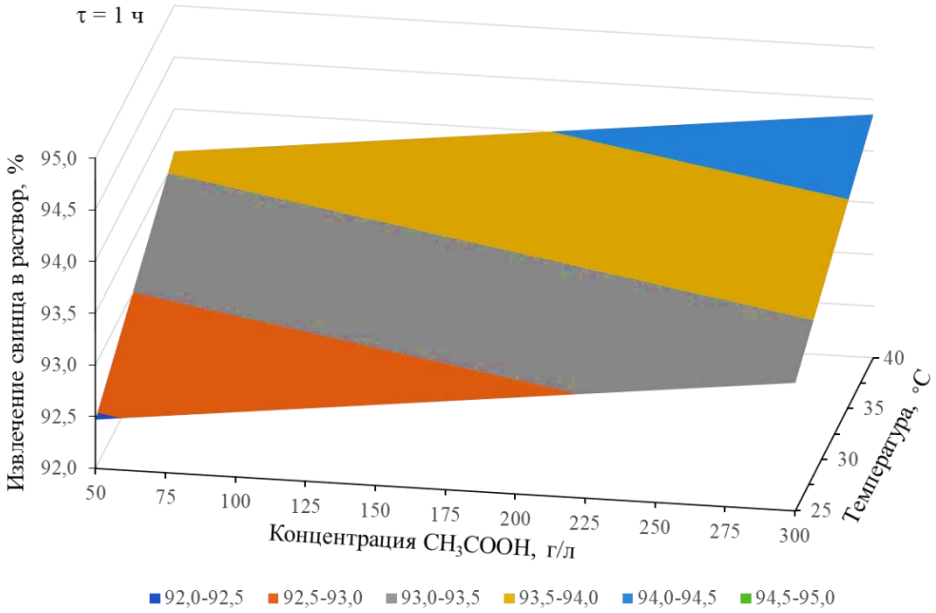


Рисунок 65 – Поверхность изменения извлечения свинца из обезмеженного шлама ЭРВМ по аммиачно-аммонийному способу от режимов выщелачивания свинца уксусной кислотой (Ж:Т = 4:1, τ=1 ч)

Из рисунков 65-66 видно, что извлечение свинца в раствор растет с увеличением концентрации уксусной кислоты в растворе выщелачивания, что может быть следствием возможности образования комплексных ацетатных соединений свинца ($K_1=10^{2,68}$, $K_2=10^{4,08}$, $K_3=10^{6,48}$, $K_4=10^{8,58}$)[35], а температура процесса положительно влияет на извлечение свинца только при продолжительности 1 час, при увеличении продолжительности до 3 часов, повышение температуры практически не сказывается на показатель перехода свинца в раствор выщелачивания. Рост продолжительности с 1 до 3 часов повышает извлечение свинца в раствор выщелачивания приблизительно на 2-3 %.

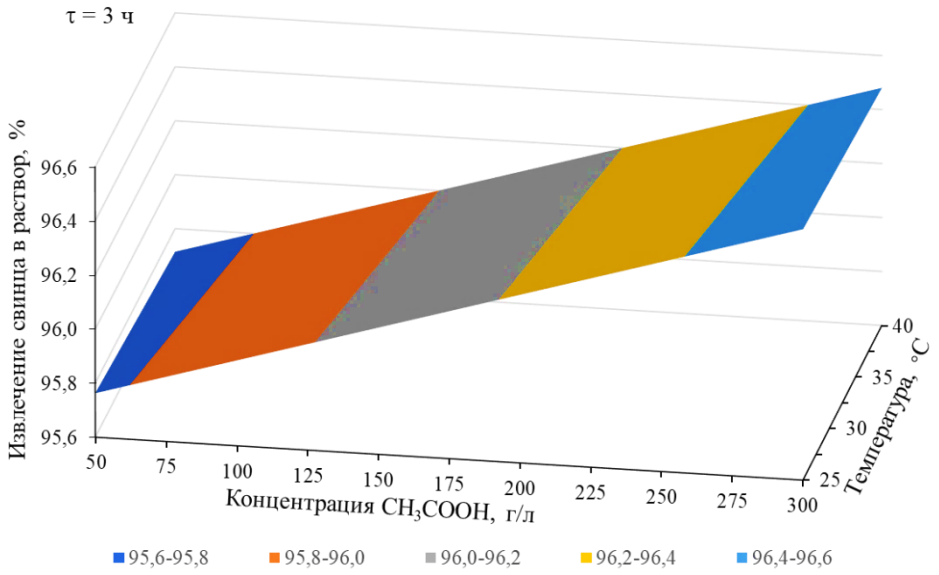


Рисунок 66 – Поверхность изменения извлечения свинца из обезмеженного шлама ЭРВМ по аммиачно-аммонийному способу от режимов выщелачивания свинца уксусной кислотой (Ж:Т = 4:1, τ=3 ч)

В рамках проведенных экспериментов установлено, что извлечение свинца из шлама после аммиачно-аммонийного выщелачивания в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–NH_4HCO_3–H_2O–O_2 предпочтительно проводить в растворе уксусной кислоты не менее 100±20 г/л, без нагрева и продолжительности не менее 1 часа, что обеспечивает переход не менее 93 % свинца в раствор выщелачивания.

Свинец из раствора выщелачивания может быть выделен в товарный продукт в виде нерастворимых солей или электролизом. Раствором соляной кислоты свинец осаждается из раствора в форме хлорида свинца $PbCl_2$, который применяется в производстве свинецорганических соединений [15] и оксогалогенидных стекол [174], но $PbCl_2$ является малорастворимым соединением (растворимость в воде $PbCl_2$ 4,5 г/л при температуре 25 °С [35]), что делает невозможным его полное удаление из раствора. Иодидом калия возможно осаждение PbI_2 (растворимость PbI_2 в воде 0,6 г/л при температуре 25 °С [35]), используемого как пигмент и потенциально для засева облаков – провоцирование осадков (на сегодняшний день ограничено токсичностью соединений свинца) [175], но введение KI и способствует накоплению ионов K^+ в отработанном растворе, что снижает кислотность отработанного раствора и возможность его возврата на стадию выщелачивания свинца из обезмеженного шлама. Перспективным соединением для лазерной техники, акустооптических модуляторов и дефлекторов является молибдат свинца [176-177], который может быть осажден раствором Na_2MoO_4 в слабощелочном растворе до остаточной концентрации свинца < 1 мг/л [35], но данный способ требует подщелачивания раствора ацетата свинца, что

в последствие потребует подкисления отработанного раствора для его возврата на стадию выщелачивания свинца из обезмеженного шлама. Наиболее простым способом выделения свинца из ацетатного раствора является его обработка раствором серной кислоты с получением $PbSO_4$ (S_{PbSO_4}=0,04 г/л [35]), который может быть использован для получения трехосновного сульфата свинца, применяемого для стабилизации поливинилхлорида (ПВХ) [15,178].

Электролиз ацетата свинца не распространен по причине образования пористых осадков, опадающих с катода на дно электролизера [179], а авторами работы [180] было установлено, что катодный осадок кроме металлического свинца содержит оксидные фазы свинца в форме PbO и $Pb(CH_3COO)_2 \cdot PbO$.

В соответствии с вышеописанным предлагается осаждение свинца из раствора проводить раствором серной кислоты ($C_{H_2SO_4}$=275±25 г/л) без нагрева в течение 0,5 ч до остаточной концентрации Pb^{2+} 3±2 г/л для отсутствия сульфат-ионов в фильтрате, который возвращается на стадию выщелачивания свинца из обезмеженного шлама. Технологическая схема узла извлечения свинца из обезмеженного шлама представлена на рисунке 67.

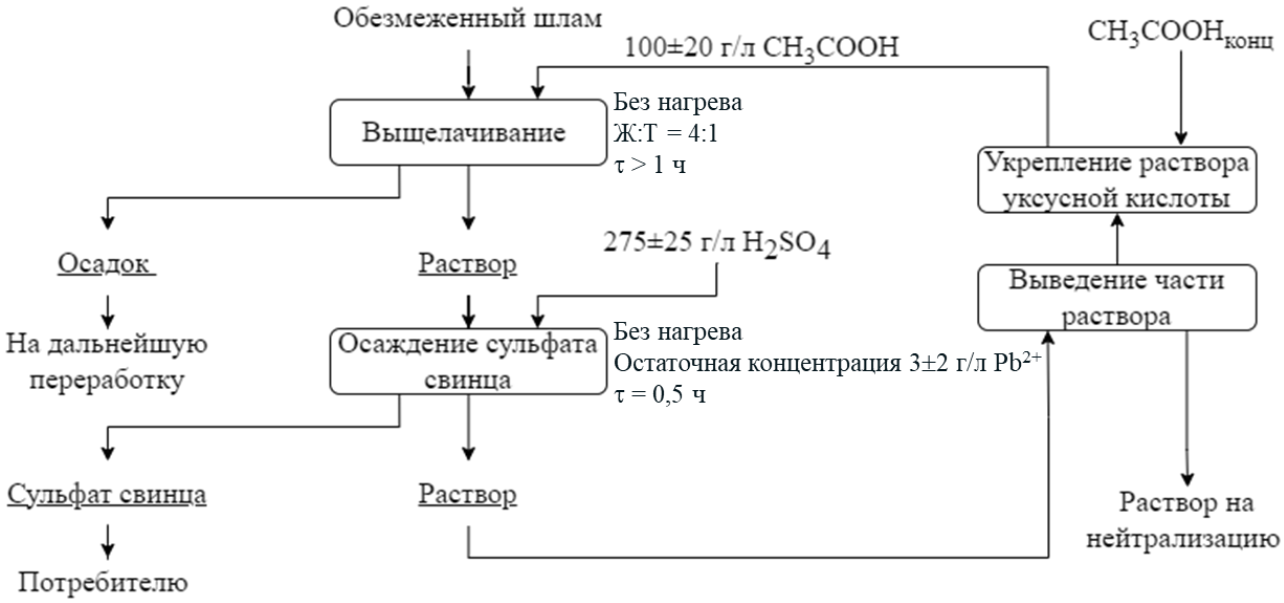


Рисунок 67 – Технологическая схема узла извлечения свинца из обезмеженного шлама аммиачно-аммонийным способом в системе в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–NH_4HCO_3–H_2O–O_2

Состав осажденного сульфата свинца в, % масс.: 99,05 $PbSO_4$, 0,48 $CaSO_4$, 0,28 $BaSO_4$ и 0,19 Прочие. Продукт по содержанию основного компонента (сульфата свинца) соответствует марке Чистый (ч.) ОКП 26 2423 0381 05 ГОСТ 10539-74 (Свинец (II) сернокислый. Технические условия) (таблица 25). По пунктам 2, 3 необходимы

дополнительные исследования. По пунктам 4, 5, 6 полученный образец сульфата свинца полностью соответствует ГОСТ 10539-74.

Таблица 25 – ГОСТ 10539-74. Свинец (II) сернокислый. Технические условия

Наименование показателя	Норма		
	Химически чистый (х.ч.)	Чистый для анализа (ч.д.а.)	Чистый (ч.)
	ОКП 26 2423 0383 03	ОКП 26 2423 0382 04	ОКП 26 2423 0381 05
1. Массовая доля сернокислого свинца (II) $PbSO_4$, %, не менее	99,5	99,5	99,0
2. Массовая доля растворимых в воде веществ, %, не более	0,05	0,10	0,20
3. Массовая доля нерастворимых в растворе уксуснокислого натрия веществ, %, не более	0,05	0,05	0,10
4. Массовая доля нитратов (NO_3), %, не более	0,003	0,010	Не нормируется
5. Массовая доля железа, %, не более	0,001	0,002	0,005
6. Массовая доля хлоридов, %, не более	0,001	0,002	0,005

Выводы по главе 3

1. Разработана методика «Расчет энтальпии образования сложных соединений с учетом долевого вклада энергий связей» с применением концепции электроотрицательности, снижающая ошибку расчета для кристаллогидратов и двойных солей до 1-2 %, по которой рассчитаны энтальпии образования $CuPbSO_4(OH)_2$, $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$, входящих в состав *шлама-1*, с учетом их кристаллической структуры, которые составили -1337 и - 4178 кДж/моль, соответственно, и энтропии 200 и 592 Дж/моль, соответственно. Проведен термодинамический анализ вероятности извлечения в раствор серной кислоты компонентов шлама при низкотемпературном выщелачивании с учетом поправки на теплоту разбавления образования растворов и раствора серной кислоты системах шлам – H_2SO_4–H_2O, шлам – H_2SO_4 –H_2O_2–H_2O. Установлено, что в системе шлам–H_2SO_4–H_2O_2–H_2O термодинамически вероятно перевести в раствор медь, серебро, кроме находящегося в соединении AgCl, в то время как в отсутствии окислителя (H_2O_2) в системе возможен только неполный перевод в раствор меди из $CuPbSO_4(OH)_2$; $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ и Cu_2O.

2. Результаты термодинамического анализа взаимодействий в системе шлам – H_2SO_4 – H_2O_2–H_2O подтверждены экспериментами по выщелачиванию шлама раствором серной кислоты в присутствие пероксида водорода. Извлечения меди и серебра при выщелачивании раствором серной кислоты в течение 0,5 и 1 ч и присутствии пероксида водорода находились на уровне 97,46 и 23,21 %, соответственно. Установлена целесообразность применения предварительной термической обработки шлама для увеличения извлечения серебра в раствор выщелачивания.

3. В рамках исследований было подтверждено положительное влияние предварительной термической обработки – обжига и СВЧ-обработки – на совместное извлечение Cu и Ag в раствор сернокислотного выщелачивания шлама ЭРВМ (*шлам-1*):

– предварительный обжиг в интервале температур с 500 до 800 °С в течение 1 часа обеспечивает извлечение серебра в раствор при последующем сернокислотном выщелачивании на уровне 76,10...84,10 %, что на 52,89...60,89 % выше, чем при прямой гидрометаллургической обработке, но повышение температуры обжига до 800 °С снижает извлечение меди в раствор с 96,40 до 48,30 %, которое связано с конверсией соединений меди в оксид меди (CuO) и повышением его химической пассивности и вероятным образованием новых, нерастворимых в растворах серной кислоты соединений;

– предварительная СВЧ-обработка при прочих равных условиях обеспечила максимальное извлечение меди в раствор выщелачивания серной кислотой на уровне 96,74 % при мощности 300 Вт за 9 минут, а серебра 35,72 % за то же время, но при мощности 530 Вт;

4. Несмотря на высокое извлечение серебра в раствор выщелачивания после обжига, которое составило более 80 % при температуре обжига 600…700 °С, высокие капитальные и эксплуатационные затраты, продолжительность процесса, а также образование в процессе обжига свинецсодержащего барита ($(Pb,Ba)SO_4$) при температурах обжига 500…800 °С, затрудняющее дальнейшее селективное разделение макрокомпонентов Pb и Ba, приводят к поиску альтернативных вариантов предварительного воздействия на шлам, среди которых перспективна СВЧ-обработка, потенциал которой предстоит еще раскрыть после детального изучения механизма процесса. Сернокислотное выщелачивание Cu и Ag из шлама с предварительным окислительным обжигом перспективно для шламов, не содержащих AgCl и $BaSO_4$.

5. Комплексные исследования шлама ЭРВМ (*шлама-2*) выявили повышенное содержание меди – 55,12 %, что подтвердило актуальность работы по поиску эффективного способа обезмеживания шлама ЭРВМ. На основании термодинамического анализа обоснована возможность эффективного и селективного извлечения меди из шламов ЭРВМ без нагрева в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4^+–H_2O–O_2 (pH 9,25…10,00; Ѳ от 1 до 2 моль/моль; χ от 5до 10 % СНК реакции (34) образования $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$] из CuO при полном растворении меди из шлама с получением раствора с концентрацией 1,73 моль/л (110 г/л) меди; Ж:Т=5:1) и попутной конверсии сульфата свинца в гидрокарбонат при расходе HCO_3^- не менее 1,1 моль/моль $PbSO_4$, соответствующему ТНК. Предложен способ контроля

перехода серебра из шлама ЭРВМ в раствор в процессе обезмеживания по показанию окислительно-восстановительного потенциала пульпы.

6. Технологическими исследованиями подтверждена эффективность селективного извлечения меди из шлама ЭРВМ с попутной конверсией сульфата свинца в соль угольной кислоты, а также уточнены режимы низкотемпературного аммиачно-аммонийного выщелачивания, что связано с необходимостью снижения максимальной концентрации $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$] в аммиачно-аммонийном растворе (Ѳ=2 моль/моль, χ=20 % от СНК реакции (34) образования $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$] из CuO, расход HCO_3^- не менее 2 моль/моль $PbSO_4$) и установлены критерии контроля процесса ([$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$]=0,72±0,01 моль/л и ОВП пульпы +260±10 мВ относительно СВЭ (52±10 мВ относительно ХСЭ), обеспечивающих 99,4 %-ное извлечение меди, отсутствие перехода серебра в раствор выщелачивания и попутную конверсию сульфата свинца в гидрокарбонат свинца на не менее 96,2 %.

7. Исследованиями кинетики процесса выщелачивания меди из шлама ЭРВМ определена кажущаяся энергия активации равная 5±0,25 кДж/моль в интервале температур от 15 до 45 ºС и суммарной концентрации буферной системы $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ 1 и 2 моль/л, и порядок по реагенту, который составил при температуре 24±1 ºС 0,24±0,02 и 0,91±0,05. для суммарной концентрации буферной системы $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ более и менее 1,5 моль/л, соответственно. Установлена смена режима выщелачивания с внешнедиффузионного с вероятностью образования гидроксида меди (II) из-за недостатка аммиака в зоне протекания реакции на кинетический с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц при увеличении суммарной концентрации буферной системы $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ с 0,5…1,5 до 1,5…3,5 моль/л при температуре 24±1 ºС и вероятность образования фазы гидроксида меди (II). Определено уравнение формальной кинетики исследованного процесса.

8. Разработан технологический способ извлечения свинца из обезмеженного шлама после аммиачно-аммонийного выщелачивания в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–NH_4HCO_3–H_2O–O_2 раствором уксусной кислоты при C_{CH_3COOH} не менее 100±20 г/л, без нагрева и продолжительности не менее 1 часа, что обеспечивает переход не менее 93 % свинца в раствор выщелачивания.

ГЛАВА 4. ПЕРЕРАБОТКА ОБЕЗМЕЖЕННЫХ ШЛАМОВ ЭРВМ ПОСЛЕ УДАЛЕНИЯ СВИНЦА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Основными составляющими шлама ЭРВМ после обезмеживания и удаления свинца являются сульфат бария и диоксид олова. Например, в работе [181] содержание Ba в еще необезмеженном шламе составляет 22,14 %, а согласно таблице 1 содержание Sn может достигать 12,9 % также в необезмеженном шламе и очевидно, что их содержание в обессвинцованном шламе, после удаления меди и свинца, будет еще больше. Оба соединения являются малореакционноспособными, но диоксид олова вероятнее всего при нахождении под раствором медного электролита подвергается фазовому переходу из α-формы в пассивную β-форму [119].

Сульфат бария не образуется в процессе электролиза вторичной меди, он механически захватывается при разливке анодов, так как изложницы перед разливкой обрабатываются суспензией на основе бария сернокислого аккумуляторного, и при электролизе полностью переходит в анодный шлам [1]. Для вторичной металлургии, как и для первичной, важно комплексное использование сырья, поэтому представляет интерес исследование возможности селективной очистки промпродукта переработки шламов ЭРВМ от $BaSO_4$ с возможностью возврата его в основную технологию производства вторичной меди для выплавки медных анодов, а также с целью концентрирования благородных металлов (БМ) в продукте очистки, чем обеспечит повышение технико-экономических показателей процесса последующей переработки (снижение расхода реагентов, рост удельной производительности оборудования, повышение извлечения БМ и др.).

Барий производится из баритсодержащего сырья ($BaSO_4$), которое встречается в осадочных отложениях и гидротермальных жилах [182]. Известный минерал витерит ($BaCO_3$) сегодня не используется для производства соединений бария. Барит восстанавливают углем до водорастворимого сульфида бария, из которого получают различные его соединения. Основным продуктом производства бария является его сульфат, который используется в бурении нефтяных и газовых скважин для повышения плотности буровых растворов и в качестве белого пигмента, при чем для бурения не требуется получать сульфат бария высокой частоты, достаточно только удалить из баритсодержащей руды кварц для повышения его плотности [182].

Сведения об удалении сульфата бария из шлама ЭРВМ в открытых источниках отсутствуют [1,2,15,17,23,25,33,34]. Известны способы удаления сульфата бария из призабойной зоны пласта буровых скважин нефтегазодобывающей промышленности [183-185]. Обрабатывающий раствор, состоящий из 0,35-28 % Трилона-Б, 0,05-7 % гидроксида

щелочного металла и воды, закачивается в скважину с пластовой температурой 105 °С [185]. Раствор в скважине выдерживается не менее 10 часов, за которые концентрация бария в растворе достигает менее 10 г/л. Из полученного раствора барий осаждают в виде сульфата бария разрушением комплексного соединения с Трилоном Б нейтрализацией до pH 7-8 соляной кислотой. Несмотря на возможность одностадийного извлечения бария из шлама, метод для металлургии ограничен потенциальным высоким расходом обрабатывающего раствора и длительной выдержкой пульпы.

Авторами [186] усовершенствован состав раствора для удаления сульфата бария из призабойной зоны пласта буровых скважин нефтегазодобывающей промышленности. Раствор состава: 3-5 % этилендиамина, 5-10 % нитрилотриуксусной кислоты, 10-30 % монохлоруксусной кислоты и 40-70 % воды; при температуре 45 °С в течение 24 часов позволяет удалять до 91,8 % барита с конечной концентрацией бария в растворе около 11 г/л. Главными недостатками способа является применение гигроскопичной и токсичной монохлоруксусной кислоты, нетипичной для металлургического производства, и потенциально высокий расход раствора для удаления бария из обезмеженного шлама ЭРВМ.

В аналитической химии [187] известен способ перевода малорастворимого сульфата бария ($L_{BaSO_4}=1{,}8\cdot10^{-10}$, $S_{BaSO_4}=3{,}1$ мг/л [35]) в малорастворимый карбонат ($L_{BaCO_3}=4{,}9\cdot10^{-9}$, $S_{BaCO_3}=14{,}0$ мг/л [35]) кипячением в растворе соды до установления равновесия реакции (62):

$$BaSO_4+CO_3^{2-}=BaCO_3+SO_4^{2-} \quad (62)$$

Конверсия $BaSO_4$ в $BaCO_3$ позволяет в последствии выделить его в раствор разрушением карбоната при pH<4, согласно рисунку 35 [121], в отсутствии сульфат-ионов. Недостатком способа является двухстадийность выделения бария из шлама, но он является наиболее оптимальным для удаления сульфата бария из обессвинцованного шлама ЭРВМ (после удаления свинца).

4.1 Конверсия сульфата бария в карбонат

Цель исследования – изучение возможности извлечения сульфата бария из обессвинцованного шлама для концентрирования благородных металлов в шламе.

Задачи исследования:

1. выполнить термодинамический анализ вероятности процесса конверсии сульфата бария в карбонат с определением равновесной концентрации сульфат и карбонат-ионов в растворе и технологических режимов;

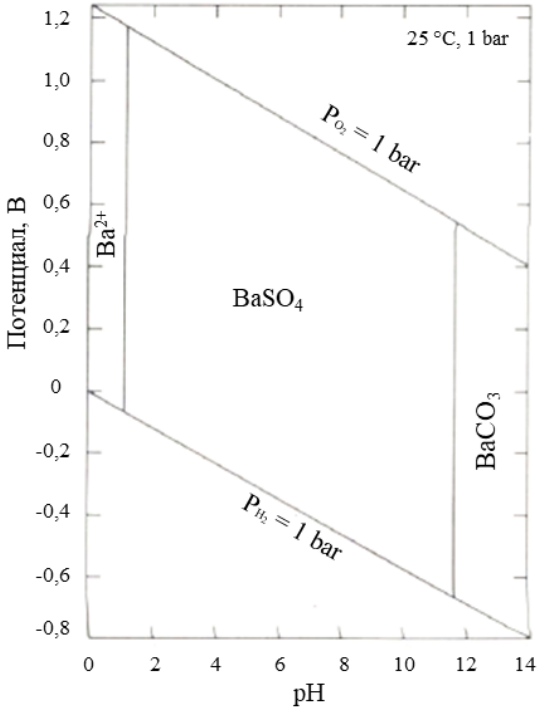
2. апробировать технологические режимы конверсии сульфата бария в карботнат на чистом сульфате бария, содержащем 98,4 % $BaSO_4$;

3. выполнить проверку установленных на чистом сульфате бария режимов конверсии $BaSO_4$ в $BaCO_3$ на обессвинцованном шламе ЭРВМ;

4. разработать технологическое решение восстановления хлорида серебра в процессе конверсии сульфата бария в карбонат в обессвинцованном шламе ЭРВМ.

4.1.1 Термодинамический анализ вероятности конверсии сульфата бария в карбонат

Автором работы [188] разработана диаграмма Пурбе (рисунок 68), согласно которой переход сульфата бария в карбонат лежит в области pH>11,6. Но переход в более щелочную область не является достаточным условием для полной конверсии в $BaCO_3$, так как при pH=11,6 больше 50 % Ba будет находится в форме карбоната, а не сульфата.



t=25 °C, P=1 атм, [Ba]=10^{-6} *моль/л,* [S]=10^{-3} *моль/л,* [C]=10^{-3} *моль/л*

Рисунок 68 – Диаграмма Пурбе системы Ba-S-O-H-C [184]

Константа равновесия реакции (62) равна отношению равновесной мольной концентрации [SO_4^{2-}] к [CO_3^{2-}], что соответствует отношению произведений растворимости сульфата к карбонату бария (63):

$$K_a = \frac{[SO_4^{2-}]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{L_{BaSO_4}}{L_{BaCO_3}} = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-10}}{4{,}9 \cdot 10^{-9}} = 0{,}037 \quad (63)$$

где K_a – константа равновесия реакции (62).

$[SO_4^{2-}]$ – равновесная мольная концентрация сульфат-ионов, моль/л;

$[CO_3^{2-}]$ – равновесная мольная концентрация карбонат-ионов, моль/л;

L_{BaSO_4} – произведение растворимости сульфата бария при 25 ºС;

L_{BaCO_3} – произведение растворимости карбоната бария при 25 ºС.

Но согласно [187] конверсию проводят при кипячении содового раствора. Изменение константы равновесия и расхода Na_2CO_3, согласно ТНК, реакции (62) от температуры представлено на рисунке 69. Видно, что с ростом температуры растет и константа равновесия, что по формуле (63) соответствует отношению равновесных мольных концентраций сульфат и карбонат-ионов, следовательно, при росте температуры расход соды снижается.

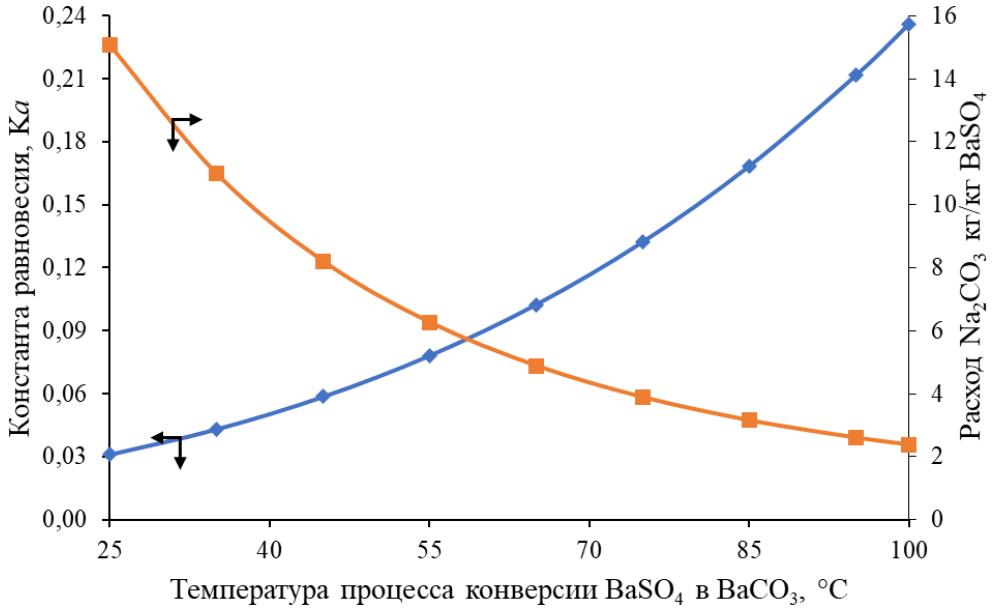


Рисунок 69 – Изменение константы равновесия реакции (62) от температуры процесса конверсии сульфата бария в карбонат

С учетом вышеописанного в разделах 4.1 и 4.1.1 целесообразно проведение ПФЭ с изучением зависимости степени перехода $BaSO_4$ в $BaCO_3$ от концентрации соды в растворе, температуры процесса и его продолжительности.

4.1.2 Конверсия чистого сульфата бария

Объект исследования - барий сернокислый импортный, содержащий 98,4 % $BaSO_4$.

Выбор факторов обусловлен термодинамическим анализом, выполненным в разделе 4.1.1 и требованиями к современным технологиям по ресурсосбережению (методика VII):

X_1 – концентрация соды, (212,5±12,5) г/л;

X_2 – продолжительность конверсии, (2±1) ч;

X_3 – температура процесса, (75±20) °С.

Интервал варьирования фактора X_1 выбран на основании растворимости соды при 20 °С, равной 21,8 г/100 г H_2O [35]. Интервал варьирования фактора X_3 взят на основании проведенного термодинамического анализа (раздел 4.1.1) для минимизации расхода соды на процесс конверсии, который при температуре 55 °С должен составлять не менее 6,27 кг/кг $BaSO_4$, что соответствует Ж:Т≈30:1 для обеих концентраций Na_2CO_3 в исходном растворе по фактору варьирования X_1. Параметр Ж:Т в исследовании принимается постоянным. Для снижения влияния гидролиза Na_2CO_3 раствор конверсии готовили растворением карбоната натрия в щелочном растворе с концентрацией 40 г/л NaOH.

Результаты экспериментов по конверсии сульфата бария представлены в таблице 26.

Таблица 26 – Результаты экспериментов по конверсии сульфата бария

Опыт №	Факторы						Степень конверсии $BaSO_4$ в $BaCO_3$, %
	X_1- концентрация соды, г/л		X_2 - продолжительность конверсии, ч		X_3 - температура конверсии, °С		
	Уровень	Значение	Уровень	Значение	Уровень	Значение	
1	-	200	-	1	-	55	42,92
2	+	225	-	1	-	55	44,38
3	-	200	+	3	-	55	55,75
4	+	225	+	3	-	55	57,50
5	-	200	-	1	+	95	96,71
6	+	225	-	1	+	95	97,31
7	-	200	+	3	+	95	98,48
8	+	225	+	3	+	95	97,79

Для определения влияния факторов X_1, X_2 и X_3 на степень перехода $BaSO_4$ в $BaCO_3$ рассчитано уравнение регрессии в формальном виде (64):

$$\eta_{Ba}=73,565+0,100X_1+3,615X_2+24,023X_3-0,035X_1X_2-0,108X_1X_3-2,813X_2X_3-0,048X_1X_2X_3, \quad (64)$$

где η_{Ba} – степень конверсии сульфата бария в карбонат, %.

Оценка значимости коэффициентов уравнения регрессии в формальном виде была определена по значению доверительного интервала по формуле (26). При уровне значимости α=0,95 и числе степеней свободы 16 критерий Стьюдента равен 2,12, а значение доверительного интервала составляет 0,839 при среднеквадратичном отклонении

коэффициентов 0,396, согласно чему статистически значимыми коэффициентами уравнения (64) являются: b_2; b_3; b_{23}. Значения расчетного и величина табличного критерия Фишера составили 0,040 и 3,007, соответственно, что подтверждает адекватность модели.

Анализ уравнений регрессии (64) показал, что наибольшее влияние на процесс перехода $BaSO_4$ в $BaCO_3$ в раствор оказывает температура (коэффициент уравнения b_3= +24,023), а затем продолжительность обработки (b_2= +3,615). Причем межфакторное взаимодействие (сочетание температуры и продолжительности) имеет негативное влияние на конверсию (b_{23}= -2,813).

В результате получено уравнение регрессии конверсии $BaSO_4$ в $BaCO_3$ в натуральном виде (65):

$$\eta_{Ba}=-44,843+14,162X_2+1,482X_3-0,141X_2X_3, \quad (65)$$

На рисунке 70 представлена поверхность изменения степени перехода чистого сульфата бария в карбонат от продолжительности и температуры процесса конверсии при Ж:Т = 30:1, $C_{Na_2CO_3}$=225 г/л, C_{NaOH}=40 г/л. Видно, что несмотря на термодинамическую вероятность полного замещения сульфатной формы бария карбонатной при температуре 55 °С и Ж:Т=30:1 не происходит. Степень конверсии более 95 % наблюдается при температуре процесса 95 °С и незначительно растет при увеличении продолжительности с 1 до 3 часов.

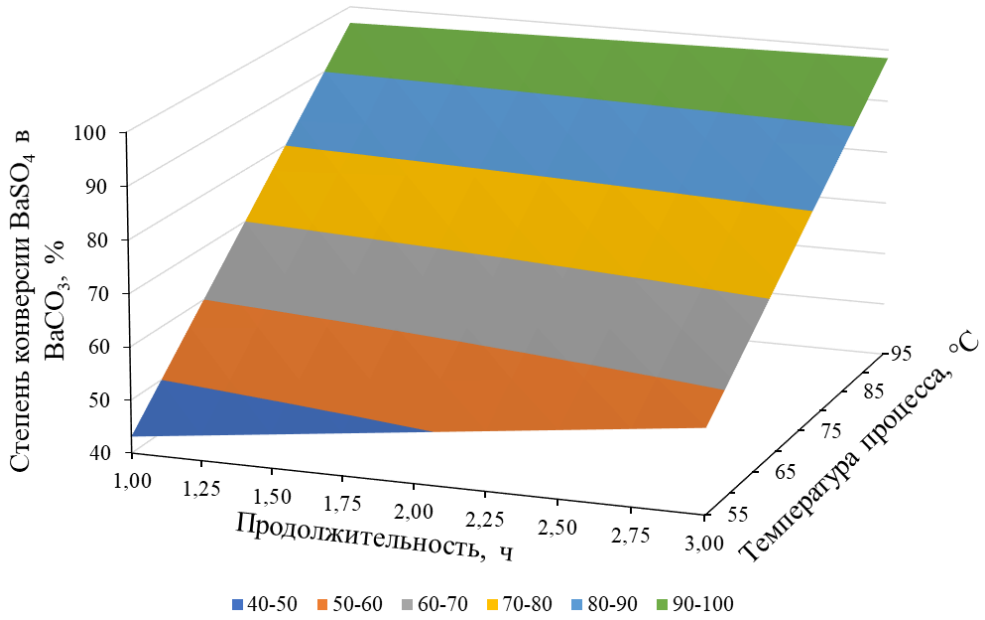


Рисунок 70 – Поверхность изменения степени перехода чистого сульфата бария в карбонат от режимов конверсии (Ж:Т = 30:1, $C_{Na_2CO_3}$=225 г/л, C_{NaOH}=40 г/л)

Согласно рисунку 69 расход Na_2CO_3 кг/кг $BaSO_4$ при температуре процесса 95 °С составляет 2,60, а опыты представленные в таблице 26 проводились при расходе Na_2CO_3 6,00 и 6,75 кг/кг $BaSO_4$ при Ж:Т=30:1 и концентрациях соды 200 и 225 г/л, соответственно. На рисунке 71 представлена зависимость степени конверсии чистого $BaSO_4$ в $BaCO_3$ от расхода Na_2CO_3. Видно, что уменьшение расхода Na_2CO_3 кг/кг $BaSO_4$ с 6,750 до 3,375 снижает степень конверсии сульфата бария в карбонат примерно на 7,5 %, но дальнейшее сокращение расхода Na_2CO_3 способствует резкому спаду величины перехода $BaSO_4$ в $BaCO_3$. Для конверсии не менее 95 % сульфата бария в карбонат расход Na_2CO_3 должен быть не менее 5 кг/кг $BaSO_4$.

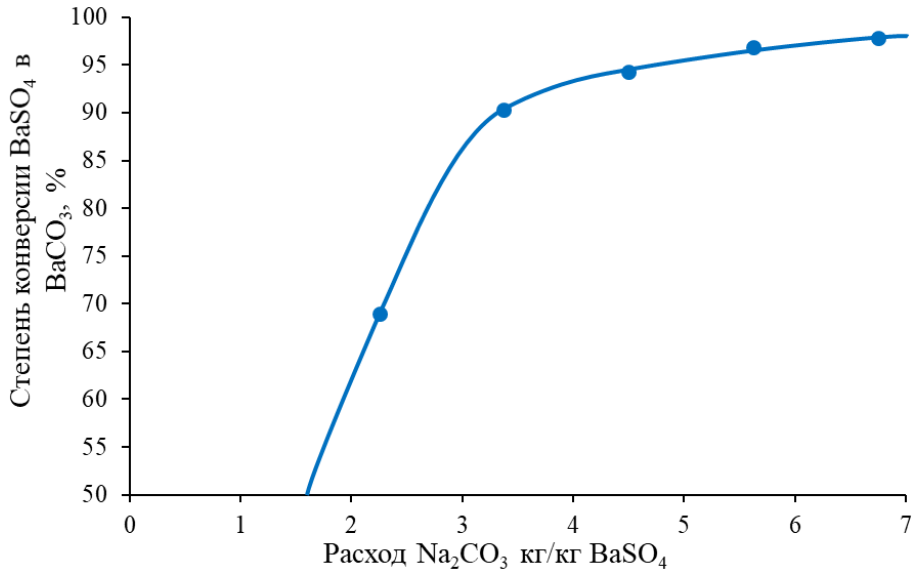


Рисунок 71 – Зависимость степени конверсии чистого $BaSO_4$ в $BaCO_3$ от расхода Na_2CO_3 при режимах: $C_{Na_2CO_3}$=225 г/л, C_{NaOH}=40 г/л, t=95±2 °С и τ=3 ч

В рамках проведенных экспериментов установлено, что конверсию $BaSO_4$ в $BaCO_3$ рационально проводить при следующих режимах: $C_{Na_2CO_3}$=212,5±12,5 г/л, расход Na_2CO_3 не менее 5 кг/кг $BaSO_4$, t=95±2 °С и τ=3 ч, обеспечивающих переход не менее 95 % сульфата бария в карбонат. Данные режимы были опробованы на обессвинцованном шламе ЭРВМ.

4.1.3 Конверсия $BaSO_4$ в $BaCO_3$ в шламе ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu,Pb)

Объект исследования – обессвинцованный шлам ЭРВМ (*шлам-2*). Химический состав объекта исследования представлен в таблице 27.

Таблица 27 – Химический состав обессвинцованного шлама ЭРВМ

Элемент	Ba	Sn	Ag	Au	Cu	Pb	Sb	SiO_2	Прочие
Содержание, % масс.	30,23	20,16	11,83	0,02	0,63	1,10	0,83	4,14	31,06

Фазовый состав объекта исследования после удаления меди и свинца, в % масс.: 51,37 $BaSO_4$, 25,59 SnO_2, 11,34 Ag, 4,14 SiO_2, 0,65 AgCl и 4,35 Прочие.

Для исследования конверсии $BaSO_4$ в $BaCO_3$ в обессвинцованном шламе ЭРВМ были проведены технологические исследования при следующих режимах (методика VIII): $C_{Na_2CO_3}$=225 г/л; t=95±2 °C; продолжительность 3 часа при расходе Na_2CO_3 от 3,75 до 6,75 кг/кг $BaSO_4$ и концентрации NaOH в растворе от 0 до 40 г/л. Зависимость величины степени конверсии сульфата бария в карбонат от расхода Na_2CO_3 кг/кг $BaSO_4$ представлена на рисунке 72.

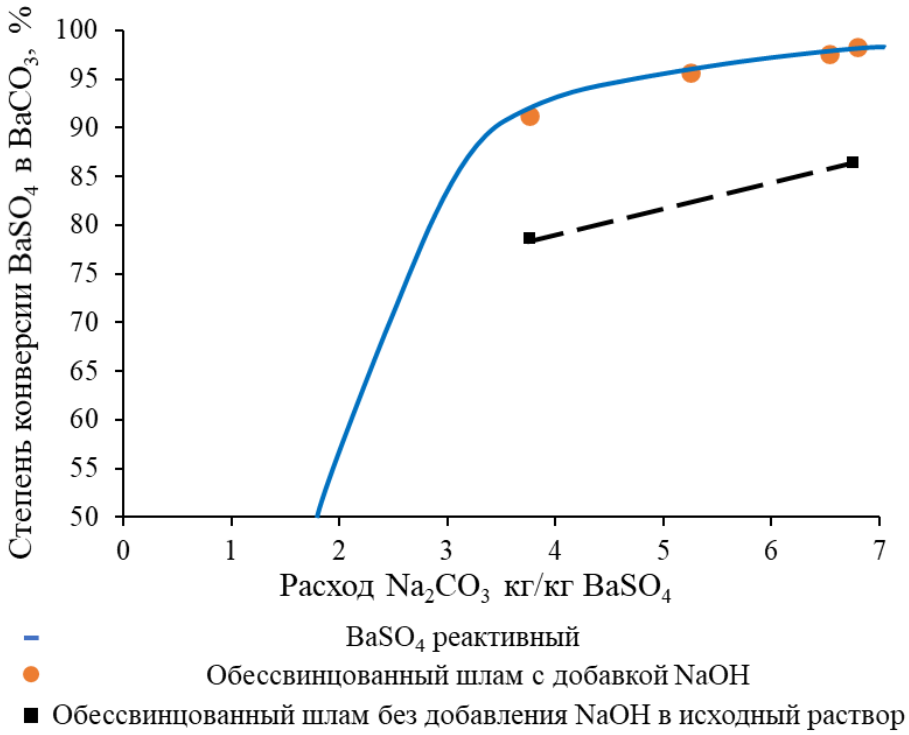


Рисунок 72 – Зависимость степени конверсии $BaSO_4$ в $BaCO_3$ в обессвинцованном шламе ЭРВМ от расхода Na_2CO_3 ($C_{Na_2CO_3}$=225 г/л, C_{NaOH}=0…40 г/л, t=95±2 °C и τ=3 ч)

Из рисунка 72 видно, что результаты экспериментов на обессвинцованном шламе при изменении расхода Na_2CO_3 кг/кг $BaSO_4$ коррелируют с зависимостью степени конверсии сульфата бария в карбонат, полученной на чистом сульфате бария (раздел 4.1.2). Отсутствие щелочи в исходном конверсирующем растворе негативно сказывается на процесс, снижая его эффективность на 20 %, что может быть связано с расходом Na_2CO_3 на побочные реакции с соединениями олова, кремния и сурьмы, а также попутное превращение остаточного свинца в его гидрокарбонат. Установлено, что в процессе конверсии $BaSO_4$ в $BaCO_3$ извлечение олова,

кремния и сурьмы в раствор составили в %: от 0, 60 и 40 до 10, 70 и 55, соответственно; а величина попутного перехода свинца в гидрокарбонат – от 50 до 65 %. Полученный раствор конверсии отправляется на водоочистку, где данные металлы будут осаждены в кек (рисунок 73).

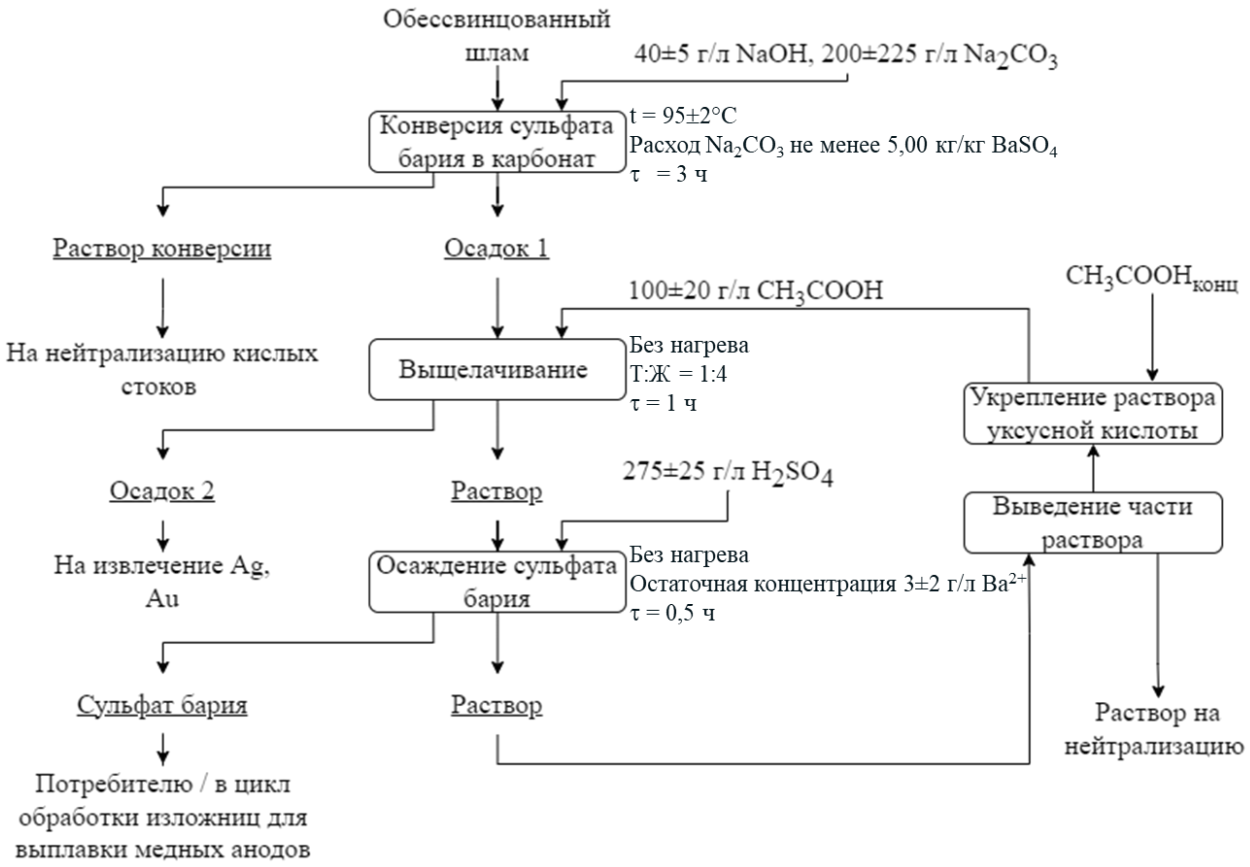


Рисунок 73 – Технологическая схема узла извлечения бария из обессвинцованного шлама

Извлечение карбоната бария из обессвинцованного шлама ЭРВМ может быть осуществлено аналогично извлечению свинца, описанного в разделе 3.3: раствором уксусной кислоты не менее 100±20 г/л, без нагрева и продолжительности не менее 1 часа, с последующим осаждением бария из раствора в виде $BaSO_4$ раствором серной кислоты ($C_{H_2SO_4}$=275±25 г/л) без нагрева в течение 0,5 ч до остаточной концентрации Ba^{2+} 3±2 г/л для отсутствия сульфат-ионов в фильтрате, который возвращается на стадию выщелачивания карбоната бария из обессвинцованного конверсированного шлама. Технологическая схема узла извлечения бария из обессвинцованого шлама представлена на рисунке 72.

Состав осажденного сульфата бария в, % масс.: 95,68 $BaSO_4$; 2,03 $PbSO_4$; 0,41 $CaSO_4$; 0,20 $SrSO_4$; 0,32 AgCl и 1,37 Прочие.

Потери серебра в виде хлорида с сульфатом бария вызваны растворимостью AgCl, которая растет от 1,9 до 21 мг/л при повышении температуры от 25 до 100 °C [35,44]. Для

исключения потерь серебра с сульфатом бария целесообразно рассмотрение возможности проведения предварительного или попутного восстановления хлорида серебра до металла.

4.2 Восстановление хлорида серебра при конверсии $BaSO_4$ в $BaCO_3$ в шламе ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu,Pb)

Серебро в шламе ЭРВМ (см. п. 1.2) находится преимущественно в металлическом состоянии и в форме хлорида серебра, обладающего низкой растворимостью (S_{AgCl} = 1,9 мг/л [35]). Для повышения последующего извлечения серебра выщелачиванием раствором азотной кислоты в присутствии окислителя и без него необходимо провести восстановление хлорида серебра.

Известен способ восстановления хлорида серебра в солянокислой среде (C_{HCl}=30-40 г/л) при нагреве паром порошками менее благородных металлов: Zn, Fe или Cu [2,189-191]. Кроме невозможности совмещения способа восстановления хлорида серебра с процессом конверсии $BaSO_4$ в $BaCO_3$ в обессвинцованном шламе ЭРВМ из-за разных сред по величине pH, процесс обладает следующими недостатками:

– применение дорогостоящих металлических порошков;

– возможное выделение водорода при протекании процесса с последующим образованием гремучего газа;

– необходимость высокой степени контакта AgCl-металл, которую невозможно обеспечить при переработке обезмеженного медеэлектролитного шлама, а не чистого хлорида серебра.

Авторами [192] разработан метод сульфитно-аммонийного выщелачивания хлорида серебра при Ж:Т=12:1, $C_{Na_2SO_3}$ = 300 г/л и C_{NH_4OH} = 60 г/л, обеспечивающий полный переход хлорида серебра в раствор в течение 30 минут. Полученный раствор выдерживается при температуре 95 °С с введением в систему едкого натрия (расход 1,19-3,57 моль на моль Ag) в течение 1-2 часов с последующим осаждением металлического порошка серебра гидроксиламином сернокислым (расход 0,05-0,18 моль на моль Ag) в течение 30 минут для протекания реакции восстановления (66):

$$2Na_3[Ag(SO_3)_3]+(NH_3OH)_2SO_4+4NaOH=2Ag\downarrow+N_2\uparrow+4Na_2SO_3+Na_2SO_4+6H_2O \quad (66)$$

Данная технология обладает следующими недостатками:

– многостадийность;

– высокая стоимость восстановителя $(NH_3OH)_2SO_4$;

– энергоемкость в связи с продолжительным нагревом раствора при восстановлении;

– потери серебра с раствором после осаждения, концентрация Ag в которых может достигать 81 мг/л;

– невозможность совместного проведения процесса при конверсионной обработке сульфата бария в обессвинцованном шламе.

Известно применение формальдегида (1 моль HCHO на 1 моль AgCl) в щелочной среде (3 моль NaOH на 1 моль AgCl) [193]. Но формальдегид является высокотоксичным и воспламеняющимся реагентом, что нежелательно для металлургического производства [194,195].

В работе [196] описана технология восстановления хлорида серебра сахаром в спиртовом растворе. AgCl загружается в 15-20 % спиртовой раствор, разогревается до температуры 50-70 °С, по достижении которой к пульпе приливается 70-90 % раствор сахара по химической реакции (67):

$$118AgCl+2C_{12}H_{22}O_{11}+37H_2O=118Ag+118HCl+14CO_2+9CO+C \quad (67)$$

Максимальная растворимость сахара в воде при температуре 100 °С составляет 487,2 г на 100 г воды, что соответствует 82,97 % раствору сахара, 70 %-ный раствор может быть получен при температуре не менее 40 °С [197], что создает дополнительные энергозатраты на нагрев данного раствора при его хранении, а также способствует загрязнению твердого продукта углем и образованию угарного газа, согласно реакции (67).

Восстановительные свойства сахара обусловлены тем, что при его растворении происходит гидролиз на D-фруктозу и D-глюкозу, которая является восстановителем за счет наличия альдегидной группы [198,199]. D-глюкоза (декстроза) считается доступным и безопасным восстановителем. Известны способы восстановления хлорида серебра при pH>7 декстрозой [2,193,200], которое проводят раствором 0,59 моль/л NaOH и 0,06 моль/л $C_6H_{12}O_6$ при Ж:Т=10:1 и температуре не менее 38 °С. В работе [200] отмечается, что с ростом температуры процесса увеличивается скорость реакции (68):

$$AgCl+0,5C_6H_{12}O_6+1,5OH^-=Ag+0,5C_6H_{11}O_7^-+Cl^-+H_2O \quad (68)$$

Энтальпия и энтропия глюконат-иона в открытых источниках отсутствует, известна энергия Гиббса (-1128,3 кДж/моль [197]). ΔG^0_{298} ($C_6H_{12}O_{6\ р\text{-}р}$) по справочным данным [198] составляет -915 кДж/моль, тогда энергия Гиббса реакции (68) и константа равновесия равны -129,15 кДж/моль и $4,46\cdot10^{22}$, соответственно.

Было установлено по методике IX, что восстановление хлорида серебра декстрозой в обессвинцованном шламе при конверсии $BaSO_4$ в $BaCO_3$ описывается зависимостью (69):

$$y = (1 - \exp[-20 \cdot x^3]) \cdot 100\% \quad (69)$$

где x – Расход D-глюкозы, моль на 1 моль AgCl;

y – Степень восстановления AgCl, %

Результаты исследования по восстановлению хлорида серебра в обессвинцованном шламе при конверсии сульфата бария в карбонат и расчета по формуле (69) представлены в таблице 28 и на рисунке 74.

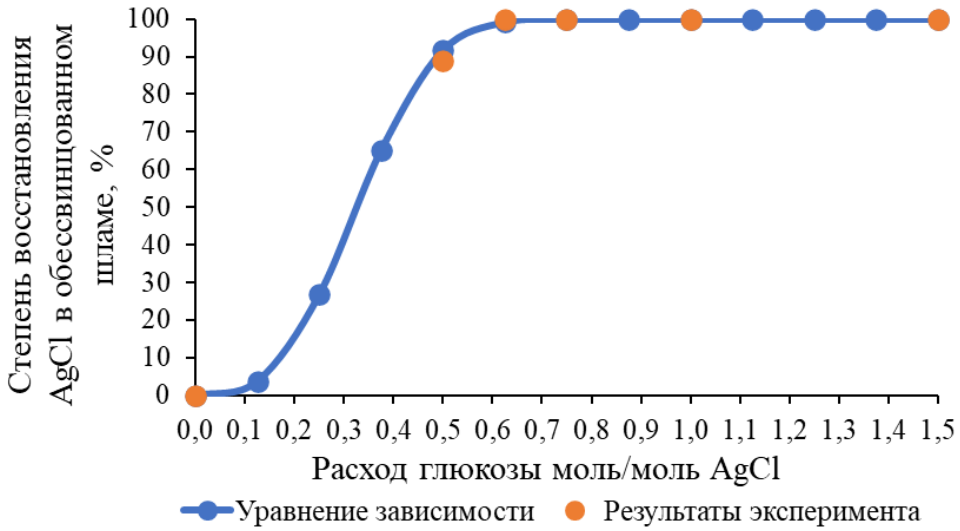


Рисунок 74 – Результаты исследования по восстановлению хлорида серебра в обессвинцованном шламе при конверсии сульфата бария в карбонат ($C_{Na_2CO_3}$=225 г/л, C_{NaOH}=40 г/л, t=95 °C и τ=3 ч) и расчета по уравнению (69)

Таблица 28 – Результаты исследования по восстановлению хлорида серебра в обессвинцованном шламе при конверсии сульфата бария в карбонат и расчета по уравнению (69)

Расход D-глюкозы, моль на 1 моль AgCl	Степень восстановления AgCl, %	Степень восстановления AgCl по формуле (69), %	Относительная ошибка формулы (69), %
0	0,00	0,00	0,00
0,5	88,83	91,79	3,33
0,625	99,99	99,24	0,75
0,75	99,99	99,98	0,01
1	99,99	99,99	0,01
1,5	99,99	100,00	0,01

Согласно проведенным исследования по восстановлению хлорида серебра в обессвинцованном шламе при конверсии сульфата бария в карбонат установлен оптимальный расход D-глюкозы для восстановления не менее 99 % AgCl в обессвинцованном шламе, который составляет 0,6 моль/моль AgCl и полностью протекает за время конверсионной

обработки шлама содо-щелочным раствором. Новизна технологического решения восстановления хлорида серебра в шламе подтверждена приоритетом на изобретение № 2024104106 от 19.02.2024 (Приложение В).

Состав осажденного сульфата бария при попутном восстановлении AgCl в процессе конверсии в, % масс.: 95,99 $BaSO_4$; 2,04 $PbSO_4$; 0,41 $CaSO_4$; 0,20 $SrSO_4$ и 1,38 Прочие.

Выводы по главе 4

1. На основании термодинамического анализа обоснована возможность конверсии сульфата бария в карбонат при температуре не менее 55 ºС и расходе Na_2CO_3 не менее 6,27 кг/кг $BaSO_4$.

2. Технологическими исследованиями подтверждена эффективность конверсии чистого $BaSO_4$ в $BaCO_3$ при концентрации карбоната натрия не менее 200 г/л в щелочном растворе (C_{NaOH}=40 г/л), расходе Na_2CO_3 не менее 5 кг/кг $BaSO_4$, температуре процесса 95±2 °С и продолжительности 3 ч, что обеспечивает переход не менее 95 % сульфата бария в карбонат.

3. Экспериментами по конверсии $BaSO_4$ в $BaCO_3$ в обессвинцованном шламе электрорафинирования вторичной меди подтверждена эффективности технологических режимов, установленных на чистом сульфате бария. Установлена высокая степень корреляции по конверсии $BaSO_4$ в $BaCO_3$ в присутствии 40 г/л гидроксида натрия в растворе конверсии, снижающего влияние примесей олова, кремения и сурьмы на процесс.

4. Определен расход D-глюкозы для попутного восстановления не менее 99 % хлорида серебра в металлическое серебро в процессе конверсии сульфата бария в карбонат, составляющего не менее 0,6 моль/моль AgCl. Выведена зависимость степени восстановления хлорида серебра в обессвинцованном шламе от расхода D-глюкозы.

ГЛАВА 5. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ИЗ ШЛАМА ЭРВМ ПОСЛЕ УДАЛЕНИЯ МАКРОКОМПОНЕНТОВ

На основании результатов исследований, приведенных в главе 4, установлена возможность получения обогащенного по БМ шлама ЭРВМ состава, в % масс.: 50,63 SnO_2; 25,70 Ag; 3,53 SiO_2; 0,05 Au и 20,09 Прочие (Приложение А). Химический состав обогащенного шлама представлен в таблице 29.

Таблица 29 – Химический состав обогащенного шлама ЭРВМ

Элемент	Sn	Ag	Au	Cu	Pb	Ba	Sb	SiO_2	Прочие
Содержание, % масс.	39,87	25,70	0,05	0,62	1,04	2,73	1,01	3,53	25,45

Ранее в работе упоминалось, что диоксид олова малореакционноспособен [119], поэтому более целесообразно рассмотрение возможности выделения благородных металлов в селективные продукты с получением оловянного концентрата в качестве остатка от переработки.

Основным способом выщелачивания серебра из серебросодержащих продуктов является их обработка разбавленной или концентрированной азотной кислотой в интервале температур 60-90 ºС [2,203,204]. Растворение серебра в разбавленной и концентрированной азотной кислоте протекает по реакциям (70-71), соответственно:

$$3Ag+4HNO_{3(разб.)} = 3AgNO_3+2H_2O+NO\uparrow \quad (70)$$

$$Ag+2HNO_{3(конц.)} = AgNO_3+H_2O+NO_2\uparrow \quad (71)$$

Главный недостаток способа азотнокислотного растворения серебра – выделение вредных оксидов азота (нитрозных газов). Сокращение выделения в газовую фазу оксидов азота может быть достигнуто введением в процесс растворения серебра дополнительных окислителей, потенциал которых выше потенциала серебра и азотной кислоты, например, пероксида водорода [58,205,206,207]. Тогда реакция (70) преобразуется в реакцию (72):

$$Ag+HNO_{3(разб.)}+0,5H_2O_2 = AgNO_3+H_2O \quad (72)$$

Но, если предварительно шлам не подвергался восстановительной обработке согласно п. 4.3., то часть серебра находится в форме AgCl, который при азотнокислотном растворении останется в осадке, тем самым снизив извлечение серебра в раствор выщелачивания. В таком случае целесообразно все серебро перевести в хлорид серебра при

попутном растворении золота из шлама, что может быть достигнуто применением царско-водочного выщелачивания или солянокислотного с пероксидом водорода [2,25,55,58,204,205].

Царсководочное выщелачивание и солянокислотное с пероксидом водорода проводят при температурах не более 80-90 ºС, Ж:Т не менее 3:1 и продолжительности не менее 2 часов в царской водке (смесь азотной и соляной кислоты в объемном соотношении 1:3) или растворе, содержащем 4 моль/л HCl и 2 моль/л H_2O_2, соответственно.

Из осадка выщелачивания золота хлорид серебра может быть извлечен способом тиосульфатного выщелачивания без нагрева при концентрациях тиосульфата натрия и аммиака не менее 0,6 и 1,0 моль/л и продолжительности до 8 часов [87,210] по реакциям (73-74):

$$AgCl+2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2]+NaCl \quad (73)$$

$$AgCl+3Na_2S_2O_3 = Na_5[Ag(S_2O_3)_3]+NaCl \quad (74)$$

Растворение хлорида серебра в растворе тиосульфата натрия возможно, так как константа нестойкости комплексного соединения дитиосульфоаргентата натрия ($K_{нест}=10^{-13}$) на три порядка ниже, чем произведение растворимости хлорида серебра ($L_{AgCl}=1,8\cdot10^{-10}$) [35].

В соответствии с вышеописанным рационально рассмотрение переработки обессвинцованного шлама и обогащенного по БМ шлама и сравнить их особенности.

Цель исследования – определение наиболее эффективный способ извлечения благородных металлов из обессинцованного/обогащенного по БМ шлама ЭРВМ.

Задачи исследования:

1. определить извлечение золота и серебра из обессвинцованного и обогащенного по БМ шлама ЭРВМ;

2. провести кинетические исследований по извлечению металлического серебра в раствор выщелачивания.

5.1 Извлечение благородных металлов из шлама ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu, Pb)

Объект исследования – шлама ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu, Pb) (*шлам-1*). Химический состав представлен в таблице 27 (раздел 4.1.3).

Технологическое исследование степени выщелачивания золота из обесвинцованного шлама с попутным перевода металлического серебра в хлорид (методика Х) проводилось в

царской водке (объемное соотношение кислот HNO_3:HCl=1:3) при Ж:Т=4:1, t=75±2,5 ºС и продолжительности 40 минут.

Установлено, что при выщелачивании обессвинцованного шлама ЭРВМ царской водкой позволяет извлечь в раствор до 77,5 % Au, но при этом в раствор переходит до 5 % Ag, что связано с повышенной растворимостью хлорида серебра в концентрированных хлоридных растворах [35,58]. Кроме благородных металлов в растворе также обнаружены сурьма, мышьяк, селен и теллур, извлечения в раствор выщелачивания которых составили 65, 73, 83 и 99 %, соответственно.

Осаждение благородных металлов из раствора осуществлялось пиросульфитом натрия при 40…60 ºС до достижения ОВП пульпы менее 350 мВ относительно СВЭ с предварительной денитрацией раствора для удаления остаточной азотной кислоты сульфаминовой кислотой до окончания газовыделения (75):

$$HNO_3+NH_2SO_3H = N_2O\uparrow+H_2SO_4+H_2O \quad (75)$$

При осаждении золота из раствора после денитрации происходит соосаждение серебра, селена и теллура, вследствие чего содержание золота в осадке (концентрате БМ) не превышает 2 %.

Осадок царсководочного выщелачивания, содержащий хлорид серебра, подвергался тиосульфатному выщелачиванию раствором, содержащим 0,6 моль/л $Na_2S_2O_3$ и 1 моль/л $NH_3\cdot H_2O$ при Ж:Т=4:1, без нагрева и продолжительности 0,5 ч.

Установлено извлечение более 99,5 % серебра из осадка царсководочного выщелачивания при остаточном содержание серебра в осадке тиосульфатного выщелачивания менее 0,005 %. Серебро из раствора осаждалось в виде сульфида ($L_{Ag_2S}=7{,}2\cdot10^{-50}$) [35] с получением богатого по серебру продукта (более 85 %), что также позволяет регенерировать тиосульфат натрия в растворе для его возврата на стадию выщелачивания хлорида серебра.

Состав осадка тиосульфатного выщелачивания в, % масс.: 59,71 $BaSO_4$; 29,75 SnO_2; 4,81 SiO_2 и 5,73 Прочие (Приложение А). Продукт по содержанию олова соответствует марке оловянного концентрата КОЗ-2 по ГОСТ 59138-2020 [211,212]. Но концентраты данного качества требуют доводки обогащением для возможности прямой его плавки на черновое олово.

Данный способ позволяет достичь высокого извлечения благородных металлов в более кондиционные промпродукты (на уровне 77,5 % золота и не менее 99,5 % серебра), но получаемый оловянный концентрат требует дополнительной обработки для получения богатого концентрата пригодного для плавки на черновое олово.

В связи с вышеописанным для улучшения качества получаемого оловянного концентрата необходимо проводить конверсию сульфата бария с последующим его извлечением и попутным восстановлением хлорида серебра в пульпе конверсии согласно главе 4.

5.2 Извлечение благородных металлов из шлама ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu, Pb, Ba)

Объект исследования – шлама ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu, Pb, Ba) (*шлам-2*). Химический состав представлен в таблице 29.

Исследование степени выщелачивания серебра (методика XI) из обогащенного по БМ шлама в азотной кислоте (объемное соотношение HNO_3:H_2O=1:4) выполнено при Ж:Т=4:1, t=75±2,5 ºС и продолжительности 30 минут [209].

Установлено, что данным способом обеспечивается извлечение 97 % серебра из обогащенного по БМ шлама ЭРВМ с получением осадка, содержащего 1,12 % Ag. При этом происходит изменение цвета обогащенного по БМ шлама от черного перед процессом до бежевого по его окончании. Неполное извлечение серебра может быть связано с наличием в составе шлама селена, теллура, сурьмы и мышьяка, которые могут образовывать с серебром малорастворимые соединения: Ag_2Se, Ag_2Te, $AgSbS_2$, Ag_3SbS_3, Ag_3AsS_3 [2,19,28-32,35,41,173,214]. Например, автор работы [215] указывает, что β-Ag_2Se растворяется в горячей азотной кислоте при ОВП не менее 1,0-1,2 В, а α-модификация только в царской водке, также в статье [216] заявляется, что при растворении Ag_2Se в азотной кислоте часть серебра образует малорастворимое соединение селенита серебра Ag_2SeO_3 ($L_{Ag_2SeO_3}=3{,}1\cdot10^{-16}$) [35], однако в статье [217] утверждается, что Ag_2SeO_3 растворим в азотной кислоте. При растворении Ag_2Te может образовываться нестабильная и малорастворимая теллуристая кислота H_2TeO_3, которая пассивирует поверхность теллурида серебра и ограничивает реакцию окисления Ag_2Te [218], также в работе [219] видна тенденция, что повышение pH раствора выше 0 способствует лучшем переходу теллура в раствор, но дальнейшее увеличение pH может привести к образованию диоксида теллура TeO_2 (рисунок 5). Окислительное выщелачивание серебра из тиоантимоната серебра Ag_3SbS_3 может сопровождаться образованием на поверхности зерен пленки оксида сурьмы Sb_2O_3, препятствующей дальнейшему растворению [210]. А применение более сильных окислителей, например, озона способствует образованию нерастворимого антимоната серебра состава $Ag_xSb_2O_y$ (x=0,51±0,04 и y=6,08±0,43) [220].

Введение пероксида водорода в систему выщелачивания для исключения выделения нитрозных газов способствует и снижению расхода азотной кислоты, но пероксид водорода может подвергаться каталитическому разложению на поверхности тонкодисперсных материалов [154,221-224]. В таблице 30 представлен гранулометрический состав обогащенного по БМ шлама ЭРВМ, согласно которому более 80 % частиц шлама имеет крупность менее 16,5 мкм.

Таблица 30 – Интегральный гранулометрический состав обогащенного по БМ шлама ЭРВМ

Образец	Доля частиц с диаметром равным и меньшим, %	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Обогащенный по БМ шлам	Диаметр частиц, мкм	1,12	2,00	2,97	4,16	5,83	8,52	11,9	16,5	23,1	600

Изучение особенностей и определение параметров процесса азотнокислотного растворения в присутствии пероксида водорода, обеспечивающих высокое извлечение серебра в раствор и минимизирующих выделение оксидов азота, может быть выполнено проведением исследований кинетических характеристик извлечения серебра из обогащенного по БМ шлама ЭРВМ (см. главу 5.2.1).

Осаждение серебра из раствора азотнокислотного выщелачивания проводилось аскорбиновой кислотой, способной восстанавливать серебро в кислых средах, (расход 0,82±0,02 кг/кг Ag) при температуре 65±5 ºС с получением осадка, содержащего 99 % Ag, по реакции (76) [225]:

$$Ag^{+}+0{,}5C_6H_8O_6=Ag+0{,}5C_6H_6O_6+H^{+} \quad (76)$$

Состав осадка азотнокислотного выщелачивания в присутствии пероксида водорода, в % масс.: 73,91 SnO_2; 6,21 SiO_2, 0,07 Au и 19,91 Прочие, в которые входит 1,12 Ag, так как рефлексы его химических соединений не могут быть идентифицированы на дифрактограмме. Данный осадок подвергался солянокислотному выщелачиванию в присутствии пероксида водорода при: 1 моль/л HCl и 1 моль/л H_2O_2 при Ж:Т=4:1, t=75±2,5 ºС и продолжительности 0,5 ч.

Установлено извлечение более 93,4 % золота из осадка азотнокислотного выщелачивания в присутствии пероксида водорода, при этом золото в осадке солянокислотного выщелачивания не обнаружено. Золото из раствора выщелачивания осаждается пиросульфитом натрия при 40…60 ºС до достижения ОВП пульпы менее 350 мВ относительно СВЭ с получением концентрата, содержащего от 25 до 50 % Au с примесями Ag, Se, Te, Sn и Pb (рисунок 74).

Состав осадка солянокислотного выщелачивания в присутствии пероксида водорода, в % масс.: 73,79 SnO_2; 6,19 SiO_2; 1,37 AgCl и 18,65 Прочие. Продукт по содержанию олова соответствует марке оловянного концентрата КО-2 по ГОСТ 59138-2020 [207,208]. С целью повышения качества оловянного концентрата и дополнительного извлечения серебра осадок солянокислотного выщелачивания подвергался тиосульфатному выщелачиванию раствором, содержащим 0,6 моль/л $Na_2S_2O_3$ и 1 моль/л $NH_3 \cdot H_2O$ при Ж:Т=4:1, без нагрева и продолжительности 0,5 ч.

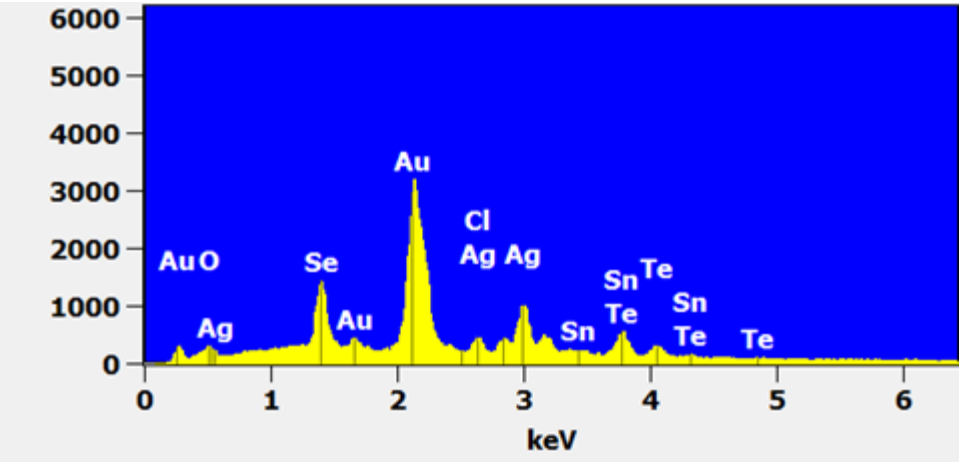


Рисунок 75 –Дифрактограмма концентрата БМ

Установлено извлечение более 90 % серебра из осадка солянокислотного выщелачивания, проведенного в присутствии пероксида водорода при остаточном содержании серебра в осадке тиосульфатного выщелачивания 0,10 %.

Состав осадка тиосульфатного выщелачивания, в % масс.: 76,35 SnO_2; 6,44 SiO_2; 0,10 Ag; 17,10 Прочие. Продукт по содержанию олова соответствует марке оловянного концентрата КО-1 по ГОСТ 59138-2020 [211,212].

В результате извлечение серебра из обогащенного по БМ шлама в раствор азотнокислотного выщелачивания, концентрат БМ и раствор тиосульфатного выщелачивания составляет 97,03; 0,34 и 2,39 %, соответственно.

5.3 Кинетические исследования извлечения металлического серебра из шлама ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu,Pb, Ba)

Оценка термодинамических и кинетических характеристик металлургических и химико-металлургических процессов способствует не только обоснованию режимов их проведения, но и создает возможность их математического моделирования для разработки схемы автоматического управления [149]. Изучение кинетики выщелачивания необходимо

для определения механизма металлургического и химико-металлургического, лимитирующей стадии и обоснования технологических режимов проведения процесса; и в том числе определяет пути возможной интенсификации процесса, его управления и автоматизации [135].

Оценка режима азотнокислотного выщелачивания металлического серебра из обогащенного по БМ шлама ЭРВМ в присутствии пероксида водорода проводилась по методике XII для определения энергии активации процесса и порядков по реагенту, которые определяют характер взаимодействия компонентов в системе.

Уравнение формальной кинетики исследуемого процесса выщелачивания меди из шлама в раствор имеет вид (77):

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot C_{HNO_3}^{n_1} \cdot C_{H_2O_2}^{n_2} \cdot S\,, \qquad (77)$$

где C_{HNO_3} – концентрация азотной кислоты в растворе в момент времени τ;

$C_{H_2O_2}$ – концентрация пероксида водорода в растворе в момент времени τ;

n_1 – порядок по реагенту для азотной кислоты;

n_2 – порядок по реагенту для пероксида водорода;

S – площадь поверхности частиц обогащенного по БМ шлама, дм^2/г.

Согласно реакции (72) для растворения 1 моль серебра СНК азотной кислоты и пероксида водорода составляют 1 и 0,5 моль, соответственно. Энергия Гиббса реакции (72) равна -100,8 кДж/моль, а константа равновесия – $3{,}6 \cdot 10^{16}$. Это позволяет утверждать, что ТНК≈СНК, поэтому энергия активации процесса определена при C_{HNO_3}= 1 моль/л для получения раствора, соответствующему pH 0,50±0,25, и $C_{H_2O_2}$=0,55 моль/л, равной 10 % избытку относительно азотной кислоты для предотвращения выделения нитрозных газов. На рисунке 76 представлена зависимость извлечения серебра в азотнокислый раствор из обогащенного по БМ шлама ЭРВМ от продолжительности выщелачивания при изменении температуры процесса от 25 до 85 °С. Увеличение температуры положительно влияет на скорость протекания процесса, но при температуре 85 ºС после 20 минут наблюдается резкий рост извлечения серебра с образованием нитрозных газов, что свидетельствует о полном разложении пероксида водорода и начале протекания реакций (70-71).

На рисунке 77 представлена зависимость ln(dα/dτ) от 1/Т для азотнокислотного выщелачивания серебра из обогащенного по БМ шлама ЭРВМ при изменении температуры от 25 до 85 °С при: Ж:Т=100:1; C_{HNO_3}= 1 моль/л; $C_{H_2O_2}$=0,55 моль/л.

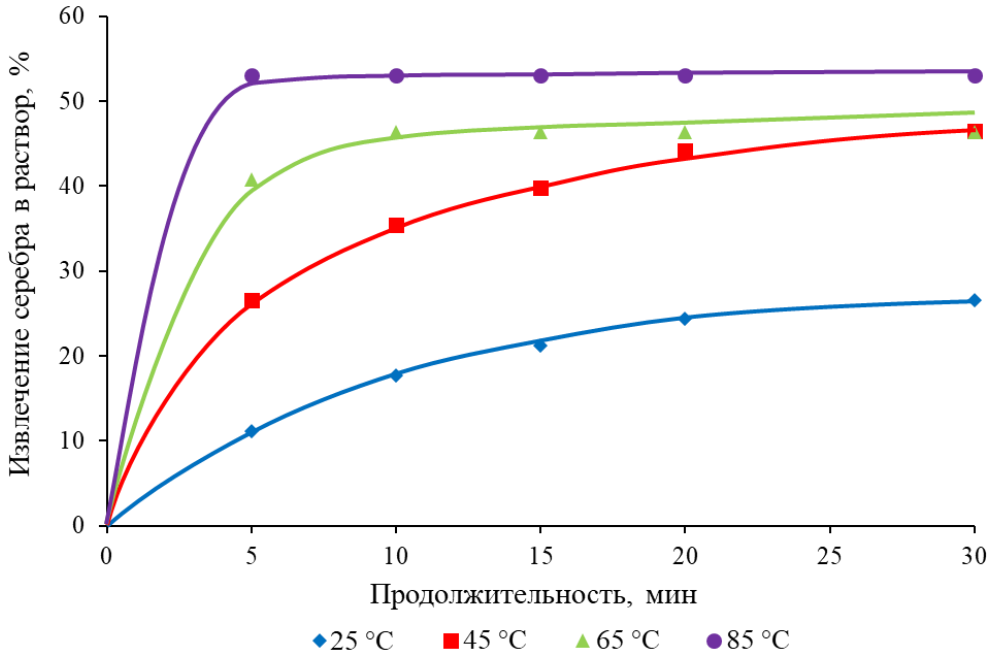


Рисунок 76 – Зависимость извлечения серебра в азотнокислый раствор из обогащенного по БМ шлама ЭРВМ от продолжительности выщелачивания при изменении температуры процесса от 25 до 85 °С (Ж:Т=100:1; C_{HNO_3}=1 моль/л, $C_{H_2O_2}$=0,55 моль/л)

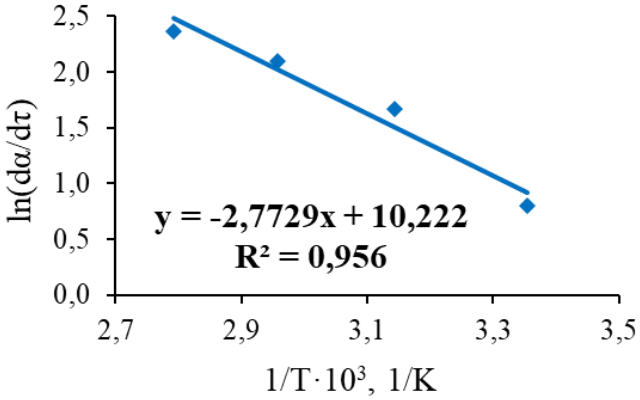


Рисунок 77 – Зависимость ln(dα/dτ) от 1/T процесса азотнокислотного растворения серебра из обогащенного по БМ шлама в присутствии пероксида водорода (Ж:Т=100:1; C_{HNO_3}=1 моль/л; $C_{H_2O_2}$=0,55 моль/л)

Из рисунка 77 видно, что при C_{HNO_3}=1 моль/л; $C_{H_2O_2}$=0,55 моль/л кажущаяся энергия активации процесса составила 23±1,1 кДж/моль.

Определение порядка по реагенту для азотной кислоты и пероксида водорода выполнено при Ж:Т=100:1; t=65±1 ºС в интервале концентраций 1…4 и 0,55…2,20 моль/л, соответственно. На рисунке 78 представлена зависимость извлечения серебра в азотнокислый раствор из обогащенного по БМ шлама ЭРВМ от продолжительности выщелачивания при изменении концентрации пероксида водорода от 0,55 до 2,20 моль/л.

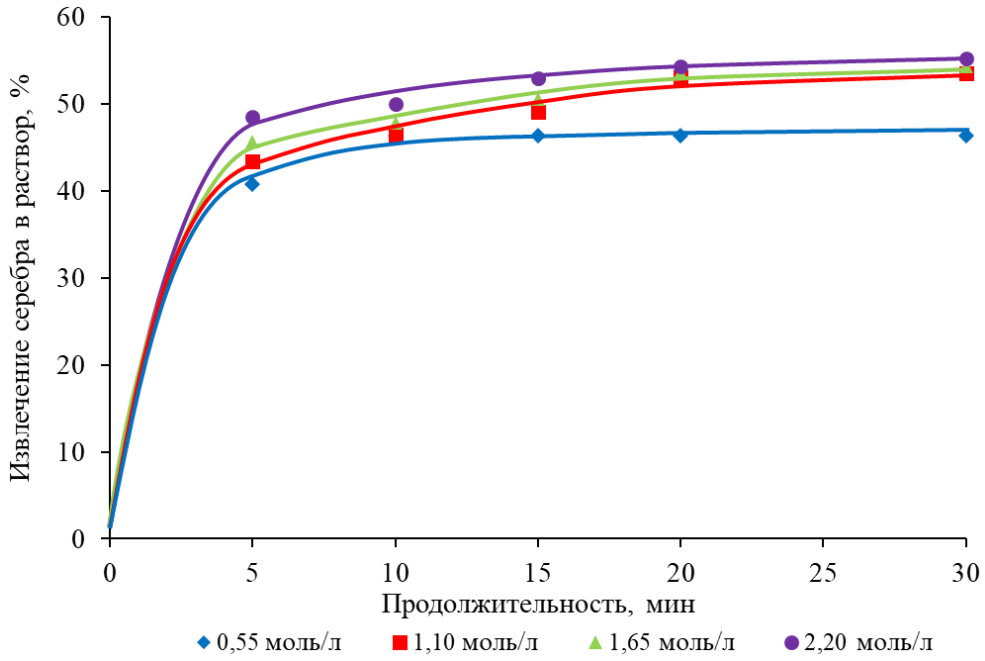


Рисунок 78 – Зависимость извлечения серебра в азотнокислый раствор из обогащенного по БМ шлама ЭРВМ от продолжительности выщелачивания при изменении при концентрации пероксида водорода от 0,55 до 2,20 моль/л (Ж:Т=100:1; *t*=65±1 ºС; C_{HNO_3}= 1 моль/л)

Из рисунка 78 видно, что повышение концентрации пероксида водорода с 0,55 до 2,20 моль/л не оказывает существенного влияния на извлечение серебра в раствор азотнокислого выщелачивания. Результаты исследования представлены на рисунке 79 в виде зависимости $\ln(d\alpha/d\tau)$ – $\ln C_{H_2O_2}$ процесса азотнокислотного выщелачивания серебра из обогащенного по БМ шлама при изменении концентрации пероксида водорода от 0,55 до 2,20 моль/л при концентрации азотной кислоты 1 моль/л и температуре процесса *t*=65±1 ºС. Согласно рисунку 79 порядок по реагенту для пероксида водорода составил 0,12±0,02.

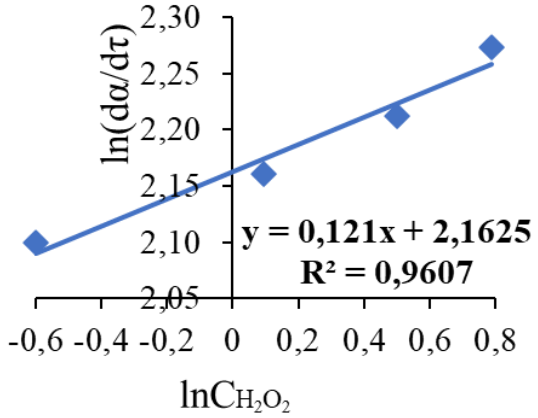


Рисунок 79 – Зависимость $\ln(d\alpha/d\tau)$ от $\ln C_{H_2O_2}$ для процесса азотнокислотного выщелачивания серебра из обогащенного по БМ шлама (Ж:Т=100:1; *t*=65±1 ºС; C_{HNO_3}= 1 моль/л)

На рисунке 80 представлена зависимость извлечения серебра в азотнокислый раствор из обогащенного по БМ шлама ЭРВМ от продолжительности выщелачивания при изменении концентрации азотной кислоты от 1 до 4 моль/л.

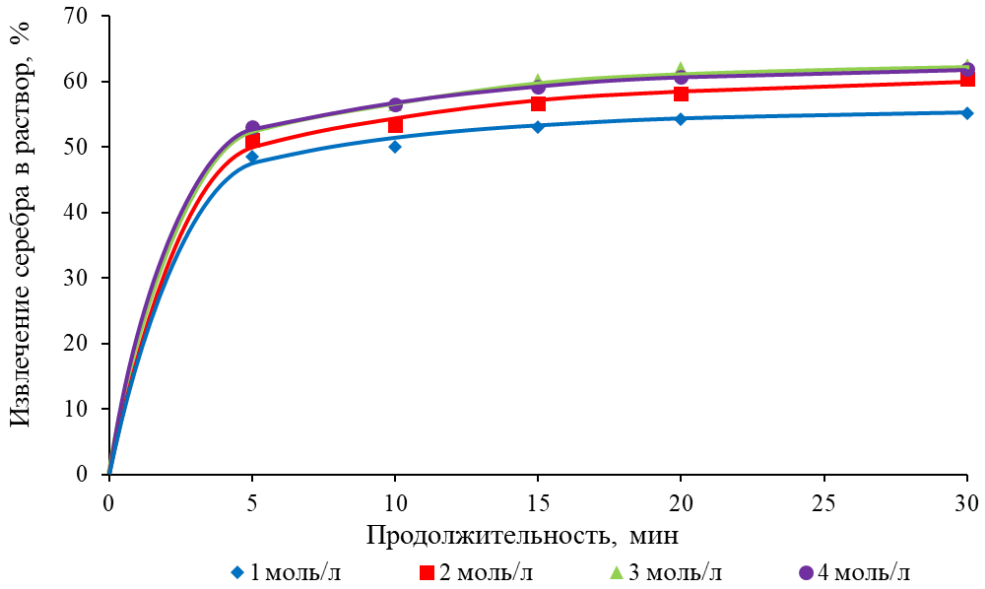


Рисунок 80 – Зависимость извлечения серебра в азотнокислый раствор из обогащенного по БМ шлама ЭРВМ от продолжительности выщелачивания при изменении при концентрации азотной кислоты от 1 до 4 моль/л (Ж:Т=100:1; *t*=65±1 ºС; $C_{H_2O_2}$=2,20 моль/л)

Согласно рисунку 80 повышение концентрации азотной кислоты с 1 до 4 моль/л в растворе азотнокислотного выщелачивания серебра практически не влияет на извлечение серебра в раствор. Порядок по реагенту для азотной кислоты определен по углу наклона зависимости $\ln(d\alpha/d\tau)$ – $\ln C_{HNO_3}$ процесса азотнокислотного выщелачивания серебра из обогащенного по БМ шлама при изменении концентрации азотной кислоты от 1 до 4 моль/л при концентрации пероксида водорода 2,20 моль/л и температуре процесса *t*=65±1 ºС (рисунок 81). Согласно рисунку 81 порядок по реагенту для азотной кислоты равен 0,07±0,01.

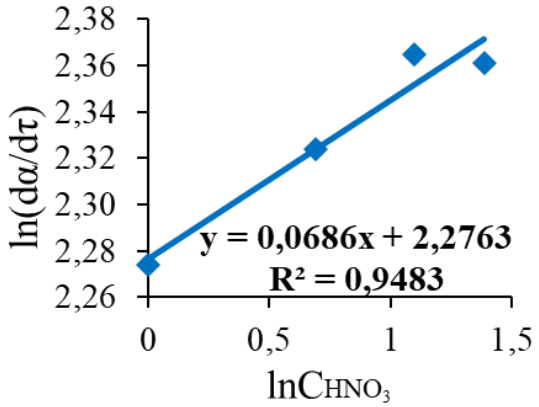


Рисунок 81 – Зависимость $\ln(d\alpha/d\tau)$ от $\ln C_{HNO_3}$ для процесса азотнокислотного выщелачивания серебра из обогащенного по БМ шлама (Ж:Т=100:1; *t*=65±1 ºС; $C_{H_2O_2}$=2,20 моль/л)

Согласно полученным результатам кинетических исследований кажущаяся энергия активации составила 23±1,1 кДж/моль, а порядки по реагенту 0,07±0,01 и 0,12±0,02 для азотной кислоты и пероксида водорода, соответственно, что указывает на протекание процесса азотнокислотного выщелачивания серебра из обогащенного по БМ шлама ЭРВМ в кинетическом режиме с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц. С целью уточнения проведены дополнительные кинетические исследования по выщелачиванию в системе шлам–HNO_3–H_2O_2–H_2O при изменении температуры процесса от 25 до 85 °С и концентрациях азотной кислоты и пероксида водорода 1,5 и 1,65 моль/л, соответственно (рисунок 82). Результаты исследования представлены на в виде зависимости $\ln(d\alpha/d\tau) - 1/T$ процесса азотнокислотного выщелачивания серебра из обогащенного по БМ шлама на рисунке 83.

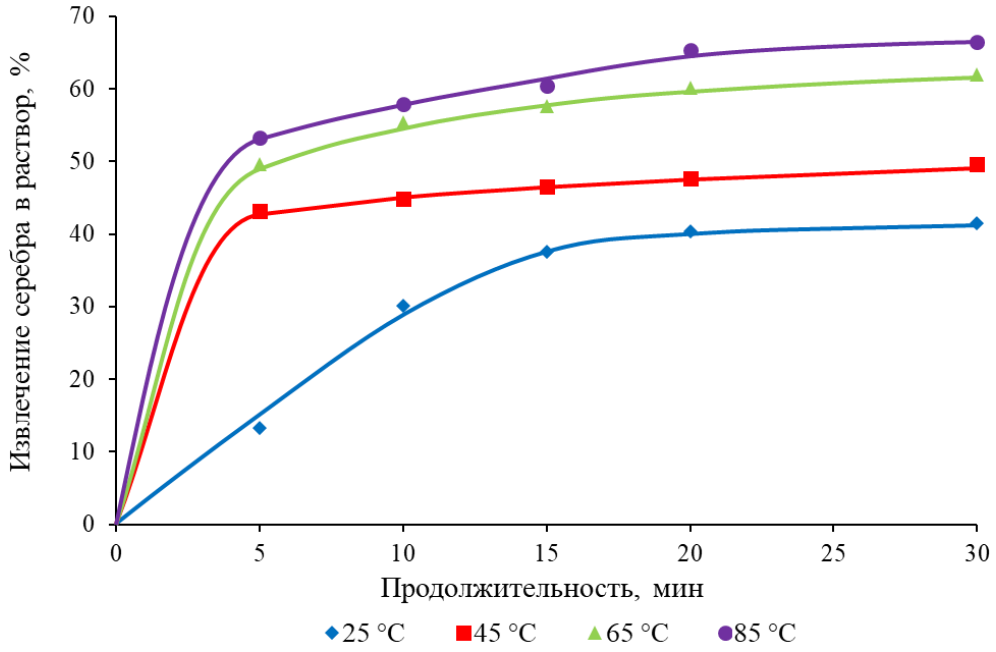


Рисунок 82 – Зависимость извлечения серебра в азотнокислый раствор из обогащенного по БМ шлама ЭРВМ от продолжительности выщелачивания при изменении температуры процесса от 25 до 85 °С (Ж:Т=100:1; C_{HNO_3}=1,5 моль/л, $C_{H_2O_2}$=1,65 моль/л)

Из рисунка 82 видно, что повышение температуры процесса азотнокислотного выщелачивания серебра в присутствии пероксида водорода значительно увеличивает скорость перехода серебра в раствор, но при дальнейшем повышении температуры скорость выщелачивания растет незначительно.

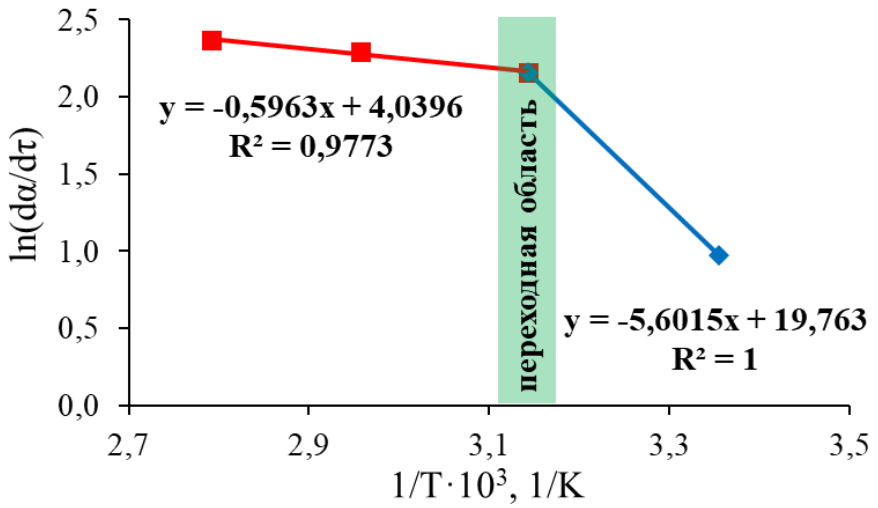


Рисунок 83 – Зависимость ln(dα/dτ) от 1/T процесса азотнокислтного растворения серебра из обогащенного по БМ шлама в присутствии пероксида водорода (Ж:Т=100:1; C_{HNO_3}=1,5 моль/л; $C_{H_2O_2}$=1,65 моль/л)

Характер зависимости на рисунке 83 свидетельствует о смене режима выщелачивания при температуре процесса 45 °С. Это указывает, что при температуре процесса менее 45 °С реализуется кинетический режим протекания процесса с кажущейся энергией активации 46,5±4,5 кДж/моль, а при увеличении температуры процесса более 45 °С переходит в кинетический с лимитированием его скорости адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц с величиной кажущейся энергии активации 5,0±0,25 кДж/моль.

Выполнено сравнение энергии активации процесса азотнокислотного выщелачивания в присутствии пероксида водорода и без. Известно, что растворение чистого серебра, серебра из серебряно-золотых сплавов и рентгеновских отходов лимитируется химической реакцией с энергией активации 50,8 кДж/моль [226,227]. Проведены кинетические исследования азотнокислотного выщелачивания серебра при изменении температуры от 25 до 85 °С и концентрации азотной кислоты 1,5 моль/л с получением зависимости извлечения серебра в азотнокислый раствор из обогащенного по БМ шлама ЭРВМ от продолжительности (рисунок 84) и зависимости ln(dα/dτ) от 1/T (рисунок 85).

Согласно рисунку 84 подтверждено положительное влияние увеличения температуры процесса азотнокислотного выщелачивания на извлечение серебра в раствор. Из рисунка 85 установлено, что энергия активации процесса составила 42,6±2,1 кДж/моль, что на 16 % меньше, чем в работе [226], но подтверждает протекание процесса в кинетической области.

В результате кинетических исследований обнаружено, что введение пероксида водорода при азотнокислотном выщелачивании серебра из обогащенного по БМ шлама способствует переходу от кинетического режима к кинетическому с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц при температуре процесса более 45 °С.

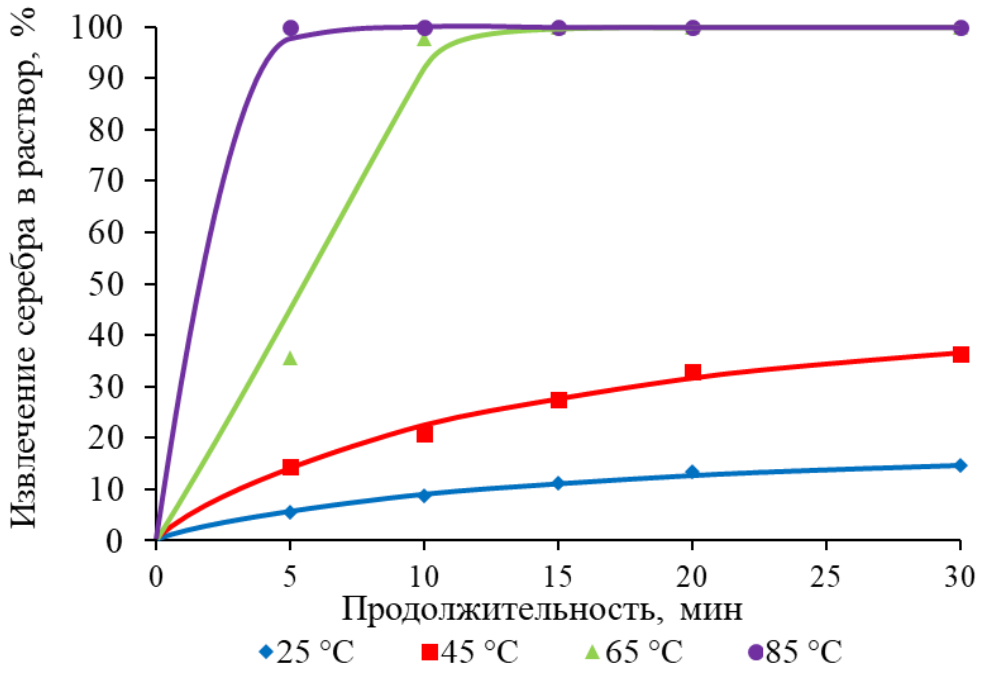


Рисунок 84 – Зависимость извлечения серебра в азотнокислый раствор из обогащенного по БМ шлама ЭРВМ от продолжительности выщелачивания при изменении температуры процесса от 25 до 85 °С (Ж:Т=100:1; C_{HNO_3}=1,5 моль/л)

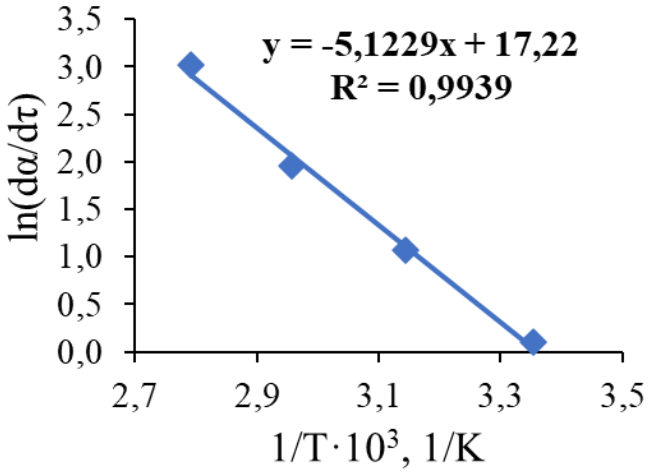


Рисунок 85 – Зависимость ln(dα/dτ) от 1/Т процесса азотнокислотного растворения серебра из обогащенного по БМ шлама (Ж:Т=100:1; C_{HNO_3}=1,5 моль/л)

В открытых литературных источниках отсутствуют сведения о нахождении кинетических параметров для азотнокислотного растворения серебра в присутствии пероксида водорода. Например, в работе [154] построена зависимость извлечения серебра из предварительно обогащенных кислородно-деполяризованных катодов, содержащих политетрафторэтилен и никель в интервале температур 25…85 °С, но значение энергии активации не определено, так как оно принимает отрицательные значения.

Авторами статьи [228] установлено значение энергии активации процесса окислительного растворения серебра в системе Ag–CH_3COOH–H_2O_2–H_2O, где окислителем также является пероксид водорода, равное 28,8 кДж/моль в интервале температур выщелачивания 40…61,1 ºС, а порядок по реагенту для пероксида водорода составил 0,73 и -6,96 для концентраций H_2O_2 в интервалах 0,75…2,00 и 2,00…3,00 моль/л, соответственно. Более высокие значения энергии активации процесса и порядка по реагенту могут быть следствием выщелачивания серебра в системе, где образуется малорастворимый ацетат серебра ($L_{AgCH_3COO} = 4{,}4 \cdot 10^{-3}$) [35].

По результатам кинетических исследований определены технологические режимы азотнокислотного выщелачивания серебра в присутствии пероксида водорода: Ж:Т=4:1, C_{HNO_3}=1,5 моль/л; $C_{H_2O_2}$=1,65 моль/л, температура от 45 до 65 ºС, но для минимизации разложения пероксида водорода в системе целесообразно постепенно дозировать раствор, содержащий азотную кислоту и пероксид водорода в систему выщелачивания. Поэтому принято, что технологические режимы преобразуются следующим образом (методика XIII): Ж:Т=2:1, в качестве жидкой фазы применяется дистиллированная вода, температура процесса от 45 до 65 ºС; в пульпу выщелачивания дозируется раствор C_{HNO_3}=3 моль/л; $C_{H_2O_2}$=3,30 моль/л, со скоростью 2 л/ч на кг шлама до достижения Ж:Т=4:1 в пульпе выщелачивания.

Проведены технологические исследования приведенного режима азотнокислотного выщелачивания в присутствии пероксида водорода при температурах 45 и 65 ºС. Установлено, что извлечение серебра при температурах 45 и 65 ºС составляет 51,5 и 53,7 %, соответственно, и отмечается заметное снижение интенсивности взаимодействия реагентов и шлама при добавлении половины от необходимого объема, т.е. при достижении Ж:Т=3:1, что свидетельствует об осложнении протекания технологического процесса. Рентгенофазовый анализ осадков установил наличие в составе сульфида серебра Ag_2S и серебросодержащего тетраэдрита $(Ag,Cu,Fe)_{12}(Sb,As)_4S_{13}$. Химический состав осадка азотнокислотного выщелачивания в присутствии пероксида водорода при температуре 65 ºС представлен в таблице 31.

Таблица 31 – Химический состав осадка азотнокислотного выщелачивания в присутствии пероксида водорода при температуре 65 ºС

Элемент	Sn	Ag	Au	Cu	Pb	Ba	Sb	SiO_2	Прочие
Содержание, % масс.	46,09	14,70	0,07	0,56	0,36	3,20	1,51	4,70	28,81

Фазовый состав осадка азотнокислотного выщелачивания в присутствии пероксида водорода при температуре 65 ºС, в % масс: 58,52 SnO_2; 14,84 Ag_2S; 4,70 SiO_2; 2,00 $(Ag,Cu,Fe)_{12}(Sb,As)_4S_{13}$; 0,07 Au и 19,87 Прочие. Установлено, что около 5 % серебра находится в неидентифицированной фазе (Приложение А). Скорректированный фазовый

состав обогащенного по БМ шлама ЭРВМ состава, представленного в начале главы 5, в % масс.: 50,63 SnO_2; 13,41 Ag; 12,40 Ag_2S; 3,53 SiO_2; 1,67 $(Ag,Cu,Fe)_{12}(Sb,As)_4S_{13}$; 0,05 Au и 18,31 Прочие. В обогащенном по БМ шламе 52,2; 42,0; 3,4 и 2,4 % серебра распределено между металлическим серебром; Ag_2S; $(Ag,Cu,Fe)_{12}(Sb,As)_4S_{13}$ и Прочими, соответственно.

Образование сульфида серебра в процессе переработки вторичной меди маловероятно, возможный источник его поступления в шлам электрорафинирования вторичной меди является совместная переработка электролизом анодов из первичной и вторичной меди, тогда анодные шламы могут содержать Ag_2S от долей до десятков процессов, что потребует его разрушения. Варианты возможного разрушения сульфида серебра в шламе рассмотрены в Приложении Г.

Согласно вероятным взаимодействиям в системе шлам–HNO_3–H_2O_2–H_2O возможно растворение серебра по реакциям (70-72), разложение пероксида водорода и окисление оксидов азота по реакциям (78-79) [154]:

$$NO+1{,}5H_2O_2=HNO_3+H_2O \quad (78)$$

$$NO_2+0{,}5H_2O_2=HNO_3 \quad (79)$$

Из рисунков 76, 78 видно, что извлечение серебра в раствор не превышает долю металлического серебра в составе обогащенного по БМ шлама, а для рисунков 80, 82 отмечается превышение извлечения серебра относительно доли металлического серебра. Вероятно, растворение сульфида серебра происходит при взаимодействии с азотной кислотой без участия пероксида водорода, что подтверждается кинетическими исследованиями растворения серебра в системе шлам–HNO_3–H_2O (рисунок 84).

На основании вышеизложенного на рисунке 86 приведены результаты математической обработки данных исследования по кинетике выщелачивания серебра из обогащенного по БМ шлама электрорафинирования вторичной меди при β=0,80 по уравнению (80):

$$(1-\alpha)^{1-\beta} = 1-(1-\beta)\cdot k\cdot e^{\frac{-E_a}{R\cdot T}}\cdot S_0\cdot(C_{HNO_3}-\nu_1\cdot G_0\cdot\alpha)^{n_1}\cdot(C_{H_2O_2}-\nu_2\cdot G_0\cdot\alpha)^{n_2}\cdot\tau \quad (80)$$

где S_0 – исходная удельная поверхность частиц, дм^2/г;

β – порядок по твердому;

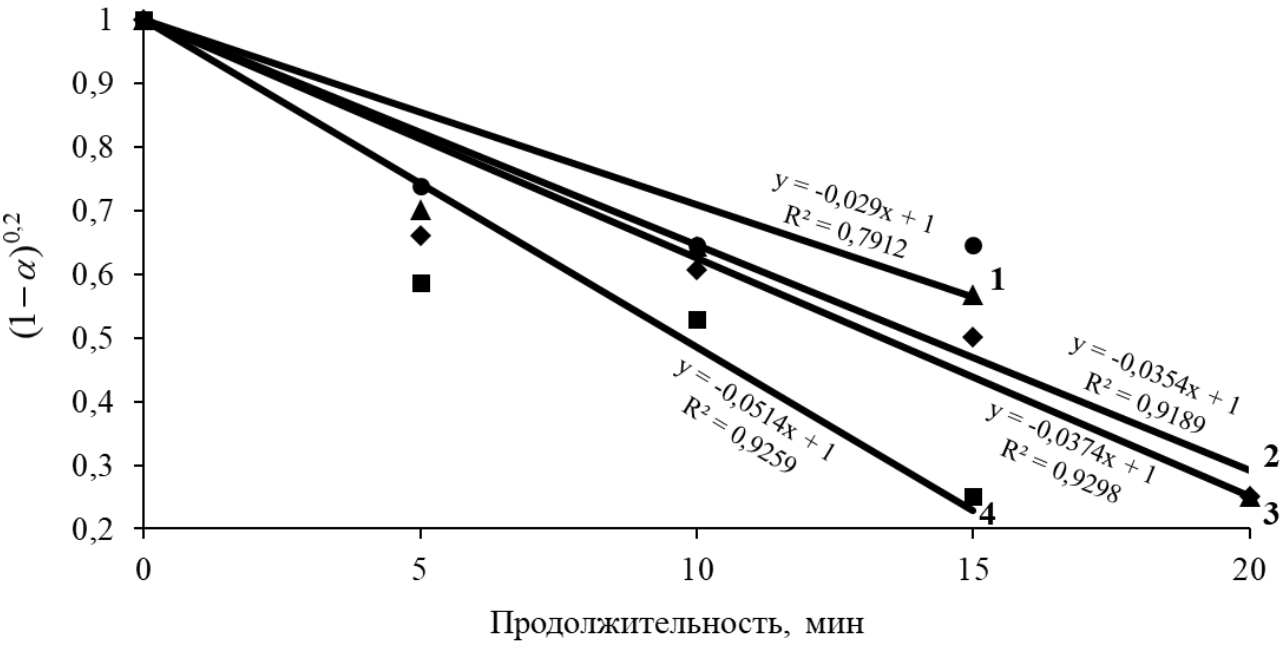
n_1 – порядок по реагенту для буферной системы HNO_3 равный 0,07;

n_1 – порядок по реагенту для буферной системы H_2O_2 равный 0,12;

G_0 – масса серебра в обогащенном по БМ шламе;

v_1 – изменение концентрации азотной кислоты, соответствующее переходу в раствор единицы массы выщелачиваемого серебра из шлама, которое для исследуемой системы составило 0,09 моль/(л·г);

v_2 – изменение концентрации пероксида водорода, соответствующее переходу в раствор единицы массы выщелачиваемого серебра из шлама, которое для исследуемой системы составило 0,04 моль/(л·г).



1 – $C_{H_2O_2}$ = 0,55 моль/л; 2 – $C_{H_2O_2}$= 1,10 моль/л;
3 – $C_{H_2O_2}$ = 1,65 моль/л; 4 – $C_{H_2O_2}$ = 2,20 моль/л;

Рисунок 86 – Зависимость $(1-\alpha)^{(1-\beta)}$ от продолжительности азотнокислотного выщелачивания серебра из обогащенного по БМ шлама в присутствии пероксида водорода при β=0,80 и изменении $C_{H_2O_2}$ от 0,55 до 2,20 моль/л (Ж:Т=100:1; *t*=65±1 ºС; C_{HNO_3}=1,5 моль/л)

Уравнение (80) получено при интегрировании уравнения (77) с учетом изменения площади поверхности частиц металлического серебра в процессе выщелачивания в виде степенной функции: $S=S_0\cdot(1-\alpha)^{\beta}$ [149]. Из рисунка 86 видно, что при β=0,80 достигаются высокие значения линейной аппроксимации (>0,90) в интервале концентрации пероксида водорода от 1,10 до 2,20 моль/л. Для концентрации пероксида водорода 0,55 моль/л значение линейной аппроксимации составляет 0,8, что может быть следствием разложения H_2O_2. Постоянный множитель равен 0,0063±0,0002, тогда кинетическую зависимость азотнокислотного выщелачивания серебра из обогащенного по БМ шлама ЭРВМ в присутствии пероксида водорода от продолжительности можно описать уравнениями (81) и (82) при температуре процесса менее 45 и более 45 °С, соответственно:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 0,0063 \cdot e^{\frac{-46500}{R \cdot T}} (C_{HNO_3} - 0,09 \cdot G_0 \cdot \alpha)^{0,07} \cdot (C_{H_2O_2} - 0,04 \cdot G_0 \cdot \alpha)^{0,12} \cdot S_0 \cdot (1-\alpha)^{0,80} \quad (81)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 0,0063 \cdot e^{\frac{-5000}{R \cdot T}} (C_{HNO_3} - 0,09 \cdot G_0 \cdot \alpha)^{0,07} \cdot (C_{H_2O_2} - 0,04 \cdot G_0 \cdot \alpha)^{0,12} \cdot S_0 \cdot (1-\alpha)^{0,80} \quad (82)$$

На основании проведенных кинетических исследований установлена смена режима выщелачивания с кинетического на кинетический с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц при увеличении температуры более 45 ºС; определено уравнение формальной кинетики исследованного процесса.

Выводы по главе 5

1. Технологическими исследованиями подтверждена возможность извлечения золота и серебра до 77,5 % и более 99 % из обессвинцованного шлама последовательными операциями царсководочного (объемное соотношение кислот HNO_3:HCl 1:3; Ж:Т=4:1; t=75±2,5 ºС; продолжительность 40 минут) и тиосульфатного выщелачивания ($C_{Na_2S_2O_3}$=0,6 моль/л; $C_{NH_3 \cdot H_2O}$=1 моль/л; Ж:Т=4:1; без нагрева; продолжительность 0,5 ч). Осадок двухстадийной обработки содержит около 30 % SnO_2, что по ГОСТ 59138-2020 соответствует марке оловянного концентрата КОЗ-2. Апробированы способы извлечения благородных металлов из растворов выщелачивания: восстановительная обработка царсководочного раствора при 40…60 ºС до достижения ОВП ≤ 350 мВ относительно СВЭ с предварительной его денитрацией с получением концентрата БМ, содержащего не более 2 % золота; осаждение Ag_2S из тиосульфатного раствора сульфидом натрия для получения серебряного продукта, содержащего не менее 85 % Ag.

Выполнена технологическая проверка возможности извлечения серебра и золота из обогащенного по БМ шлама кислотно-тиосульфатной обработкой, включающая азотнокислотное выщелачивание серебра (объемное соотношение HNO_3:H_2O 1:4; Ж:Т=4:1; t=75±2,5 ºС; продолжительность не менее 1 ч), обеспечивающее извлечение серебра в раствор на 97 %, с последующим осаждением серебра аскорбиновой кислотой (t=65±5 ºС; расход аскорбиновой кислоты 0,82±0,02 кг/кг Ag) с получение чернового серебра, содержащего 99 % Ag; солянокислотное выщелачивание осадка предыдущей стадии (C_{HCl}=1 моль/л; $C_{H_2O_2}$=1 моль/л; Ж:Т=4:1; t=75±2,5 ºС; продолжительность 0,5 ч) для извлечения не менее 93,4 % Au в раствор с последующей восстановительной обработкой царсководочного раствора при 40…60 ºС до достижения ОВП ≤ 350 мВ относительно для получения концентрата БМ, содержащего от 25 до 50 % Au; тиосульфатное выщелачивание осадка предыдущей стадии для

повышения качества получаемого оловянного концентрата и дополнительного извлечения не менее 90 % серебра ($C_{Na_2S_2O_3}$=0,6 моль/л; $C_{NH_3 \cdot H_2O}$=1 моль/л; Ж:Т=4:1; без нагрева; продолжительность 0,5 ч).

2. Исследованиями кинетики процесса выщелачивания металлического серебра из обогащенного по БМ шлама ЭРВМ определены кажущаяся энергия активации и порядок процесса по реагенту в интервале температур 25…85 ºС и концентраций HNO_3 и H_2O_2 1…4 и 0,55…2,20 моль/л, соответственно, при Ж:Т=100:1. Кажущаяся энергия активации процесса составила 46,5±4,5 и 5,0±0,25 кДж/моль в интервалах температур 25…45 и 45…85 С, соответственно. Порядки по реагенту при температуре 65 ºС равны 0,07±0,01 и 0,12±0,02 для HNO_3 и H_2O_2, соответственно. Установлена смена режима выщелачивания с кинетического на кинетический с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц при увеличении температуры процесса более 45 °С Определено уравнение формальной кинетики исследованного процесса. Установлены наиболее энергоэффективные технологические режимы извлечения металлического серебра из обогащенного по БМ шлама (C_{HNO_3}=1,5 моль/л; $C_{H_2O_2}$=1,65 моль/л; Ж:Т=4:1, t=45…65 °С; продолжительность 1 ч).

ГЛАВА 6. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА КОМПЛЕКСНОЙ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМОВ ЭРВМ

В данной главе предложена принципиальная схема комплексной гидрометаллургической переработки шламов ЭРВМ (рисунок 87), обеспечивающая гибкость технологического решения в зависимости от требований к продуктам схемы (таблица 32):

модуль 1 – аммиачно-аммонийное и ацетатное выщелачивание: 1) аммиачно-аммонийное выщелачивание ($[NH_3 \cdot H_2O]/[NH_4^+]$ =2 моль/моль; 20 % избыток от СНК реакции образования $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ из оксида меди CuO; расходе HCO_3^- не менее 2 моль/моль $PbSO_4$; без нагрева, $v_{воздух}$ = 95±2 л/ч; до ОВП пульпы +260±10 мВ при относительно СВЭ); 2) ацетатное выщелачивание свинца ($C_{CH_3COOH} \geq 100\pm20$ г/л; без нагрева; $\tau \geq 1$ часа); 3) осаждение сульфата свинца до остаточной концентрации 3±2 г/л Pb раствором серной кислоты ($C_{H_2SO_4}$=275±25 г/л);

модуль 2 – царсководочно-тиосульфатная обработка: 1) царсководочное выщелачивание (объемное соотношение кислот HNO_3:HCl=1:3; Ж:Т=4:1; t=75±2,5 ºС; τ=40 мин); 2) тиосульфатное выщелачивание ($C_{Na_2S_2O_3}$=0,6 моль/л; $C_{NH_3 \cdot H_2O}$=1 моль/л; Ж:Т=4:1; без нагрева, τ=0,5 ч); 3) денитрация раствора царсководочного выщелачивания сульфаминовой кислотой (t=40…60 ºС) до окончания газовыделения и осаждение концентрата БМ пиросульфитом натрия (t=40…60 ºС; до ОВП≤350 мВ относительно СВЭ); 4) осаждение Ag из раствора тиосульфатного выщелачивания Na_2S до остаточной концентрации Ag 3±2 г/л;

модуль 3 – карбонатно-ацетатное выщелачивание: 1) конверсия сульфата бария (C_{NaOH}=40±5 г/л; $C_{Na_2CO_3}$=212,5±12,5 г/л; t=95±2 °С; τ=3 часа; и расходе Na_2CO_3 не менее 5 кг/кг $BaSO_4$); 2) ацетатное выщелачивание бария ($C_{CH_3COOH} \geq 100\pm20$ г/л; без нагрева; τ≥1 часа); 3) осаждение сульфата бария до остаточной концентрации 3±2 г/л Ba раствором серной кислоты ($C_{H_2SO_4}$=275±25 г/л);

модуль 4 – кислотно-тиосульфатная обработка: 1) азотнокислотное выщелачивание серебра (C_{HNO_3}=1,5 моль/л; $C_{H_2O_2}$=1,65 моль/л; Ж:Т=4:1, t=45…65 °С; τ≥1 ч); 2) солянокислотное выщелачивание (C_{HCl}=1 моль/л; $C_{H_2O_2}$=1 моль/л; Ж:Т=4:1; t=75±2,5 ºС; τ=0,5 ч); 3) тиосульфатное выщелачивание ($C_{Na_2S_2O_3}$=0,6 моль/л; $C_{NH_3 \cdot H_2O}$=1 моль/л; Ж:Т=4:1; без нагрева, τ=0,5 ч) 4) осаждение серебра из раствора азотнокислотного выщелачивания (t=65±5 ºС; расход аскорбиновой кислоты 0,82±0,02 кг/кг Ag); 5) осаждение концентрата БМ пиросульфитом натрия (t 40…60 ºС, до ОВП≤350 мВ относительно СВЭ); 6) осаждение серебра из раствора тиосульфатного выщелачивания Na_2S до остаточной концентрации Ag 3±2 г/л.

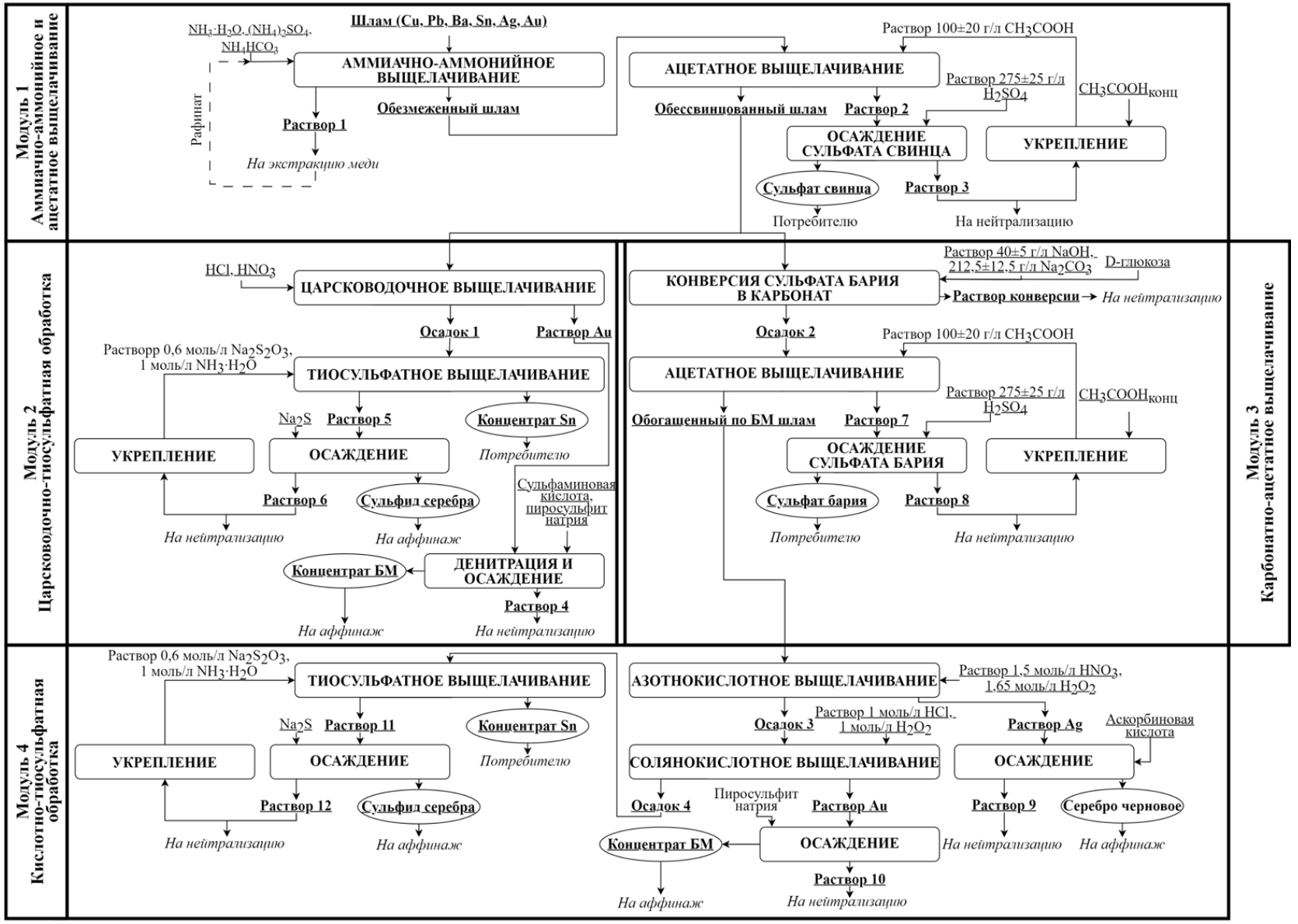


Рисунок 87 – Принципиальная технологическая схема комплексной гидрометаллургической переработки шламов ЭРВМ

Таблица 32 – Показатели принципиальной технологической схемы комплексной гидрометаллургической переработки шламов ЭРВМ

Назначение	МП	Характеристика выводимого из схемы промпродукта (продукта) / извлечение, %	Конц. БМ, %
Модуль 1: Аммиачно-аммонийное и ацетатное выщелачивание			
Удаление Cu	–	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$=0,72±0,01 моль/л / извлечение меди не менее 99,4 %, степень конверсии $PbSO_4$ в $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ не менее 96 %	от 140 до 330
Удаление Pb		Извлечение свинца не менее 99,4 % / получение $PbSO_4$, соответствующий марке «Ч» ГОСТ 10539-74	от 130 до 170
Модуль 2: Царсководочно-тиосульфатная обработка			
Извлечение Au	1	Содержание золота в концентрате БМ от 0,168 до 1,77 % / извлечение золота и серебра в концентрат БМ на уровне 77,5 и 5,0 %, соответственно	от 1400 до 8000 по Au
Извлечение Ag		Сульфид серебра, содержащий от 85 % Ag; концентрат Sn, в % масс.: 59,71 $BaSO_4$; 29,75 SnO_2; 4,81 SiO_2 и 5,73 Прочие / извлечение до 99,9 % Ag	от 600 до 700 по Ag
Модуль 3: Карбонатно-ацетатное выщелачивание			
Конверсия Ba	1	Степень конверсии $BaSO_4$ в $BaCO_3$ не менее 95 %; восстановление не менее 99 % AgCl в металлическое Ag	от 200 до 250
Удаление Ba		Состав осажденного сульфата бария в, % масс.: 95,99 $BaSO_4$, 2,04 $PbSO_4$, 0,41 $CaSO_4$, 0,20 $SrSO_4$ и 1,38 Прочие	
Модуль 4: Кислотно-тиосульфатная обработка			
Извлечение Ag	3	Черновое серебро (не менее 99 % Ag) / извлечение не менее 97 % Ag	от 300 до 500 по Ag
Извлечение Au		Содержание золота в концентрате БМ от 25 до 50 % / извлечение золота в концентрат БМ не менее 93 %	от 33000 до 67500 по Au
Повышение качества концентрата Sn		Сульфид серебра, содержащий от 85 % Ag; концентрат Sn, в % масс.: 76,35 SnO_2; 6,44 SiO_2, 17,20 Прочие / извлечение до 90 % Ag	От 5500 до 9500 по Ag
Примечание: МП – модуль предшественника; Конц. БМ – концентрирование благородных металлов от предыдущего продукта переработки			

Требуемая глубина переработки шлама ЭРВМ определяет выбор модуля и их комбинации, так реализация *модуля 1* обеспечивает селективное извлечение Cu и Pb не менее 99 и 93 %, соответственно, в растворы выщелачиваний и повышение содержания Ag и БМ в шламе обезмеживания до 11 и 0,2 %, соответственно, а комбинация:

– *модулей 1-2* способствует получению из обезмеженного шлама *модуля 1* концентратов БМ и олова с содержанием Au и SnO_2 в них до 1,77 и 29,75 %, соответственно, а также сульфида серебра;

– *модулей 1-3* направлена на селективное извлечение Cu, Pb и Ba для рецикла сульфата бария и повышение содержания Ag и БМ в твердых продуктах до 25,7 и 0,05 %, соответственно;

– *модулей 1-3-4* обеспечивает извлечение макрокомпонентов Cu, Pb и Ba из шлама ЭРВМ с получением растворов меди пригодных для возврата в основное медное производство после экстракционной обработки, чистого сульфата свинца по ГОСТ 10539-74, сульфата бария для возврата в основное медное производство на разливку медных анодов, концентрата БМ с содержанием золота до 50 %, серебряного продукта с содержанием серебра до 99 % и оловянного концентрата качества КО-1 по ГОСТ 59138-2020.

Разработанная модульная технологическая схема шлама ЭРВМ позволяет селективно извлекать медь; свинец и серебро на 95,0-96,0; 93,0-96,0; 95,0-99,5 %, соответственно, а золото

на не менее 77-78 % в концентрат БМ и получать на выходе оловянный концентрат различного качества с извлечением в него олова на уровне 89-91 % в зависимости от компоновки модулей.

Вариант гидрометаллургической технологии переработки шлама ЭРВМ, включающий ацетатное выщелачивание обезмеженного шлама с последующей его царсководочно-тиосульфатной обработкой, входящих в состав *модулей 1 и 2*, прошел успешную апробацию на экспериментальном предприятии ООО «ЛИТ» и обеспечил сквозное извлечение свинца; серебра; золота в готовую продукцию на 93-96; 95-96; 77-78 %, соответственно, что подтверждено актом укрупненных лабораторных испытаний (Приложение Д). Новизна технологического решения переработки шламов ЭРВМ подтверждена приоритетом на изобретение № 2024119722 от 12.07.2024 (Приложение В).

Укрупненные лабораторные испытания гидрометаллургической переработки шламов ЭРВМ по схеме *модулей 1-2* подтвердили универсальность технологического решения и возможность селективного извлечения свинца (93,28…96,25 %) на первом этапе переработки с последующим получением сульфата свинца качества, по предварительной оценке соответствующего марке «Ч» ГОСТ 10539-74. Выход продукта составил 34,5-36,0 %; царсководочное выщелачивание осадка ацетатного выщелачивания на втором этапе и последующее осаждение из растворов выщелачивания концентрата благородных металлов (БМ) обеспечило извлечение золота в концентрат БМ на уровне 77,11…77,47 %, выход концентрата БМ 0,4…4,0 %. Содержание целевых компонентов в концентрате БМ, в % масс.: 0,168…1,770 Au; 3,620…5,420 Ag; на третьем этапе тиосульфатное выщелачивание осадка царсководочного выщелачивания обеспечило 99,92 %-ное извлечение серебра из обезмеженного шлама. При этом выход осадка (соединений Sn, Ba и др.) составил 55,70 %, а содержание компонентов в нем, в % масс.: менее 0,001 Au; менее 0,005 Ag; 40,300 Ba; 20,720 Sn; 9,200 S и др.

Выводы по главе 6

1. Разработана принципиальная энерго- и ресурсосберегающая модульная технологическая схема гидрометаллургического извлечения макрокомпонентов из шлама ЭРВМ с получением концентратов БМ и олова, включающая: атмосферное аммиачно-аммонийное выщелачивание Cu из шлама и ацетатное выщелачивание Pb (*модуль 1*); царсководочно-тиосульфатную обработку (*модуль 2*) или карбонатно-ацетатное выщелачивание Ba (*модуль 3*) с последующей кислотно-тиосульфатной обработкой (*модуль 4*). Реализация *модуля 1* обеспечивает селективное извлечение Cu и Pb не менее 99 и 93 %, соответственно, в растворы выщелачивания и повышение содержания Ag и БМ в

обезмеженных шламах до 11 и 0,2 %, т.е. в 1,8-5,6 раз. Требуемая глубина переработки шлама ЭРВМ определяет выбор комбинации *модулей 1-2, 1-3* или *1-3-4* и соответствующее этому сквозное извлечение меди не менее 99 %, свинца и бария в продукты сульфат свинца и сульфат бария на 93-96 и 95 %, соответственно; серебра в серебросодержащие продукты и концентрат БМ на уровне 95,0-99,5 и 0,3-5,0 %, соответственно; золота в концентрат БМ не менее 77-78 %; олова в концентрат Sn на 89-91 %.

2. Разработана модульная технология гидрометаллургической переработки шламов ЭРВМ с концентрированием золота и серебра от 25 до 7500 и от 15 до 42 раз, соответственно.

3. Предприятием ООО «ЛИТ» подтверждена эффективность комбинации *модулей 1 и 2* для переработки шламов ЭРВМ, что подтверждено актом укрупненных лабораторных испытаний (Приложение Д).

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Установлены особенности шламов ЭРВМ: низкая концентрация халькогенов (Se, Te) – менее 0,5 %, содержание Sn и Ba превышает в 10-100 и 2-5 раз их содержание в шламах электрорафинирования первичной меди, наличие фаз $CuPbSO_4(OH)_2$, $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ и $Cu_4(OH)_6SO_4$, которые в совокупности определили нецелесообразность применения капиталоемкого сернокислотного автоклавного обезмеживания и необходимость проведения исследований по атмосферному сернокислотному выщелачиванию меди с введением пероксида водорода для интенсификации процесса ее окисления и аммиачно-аммонийному выщелачиванию, характеризующегося автокаталитическим механизмом растворения металлической меди. Для последующего термодинамического обоснования выбора эффективного способа переработки шламов ЭРВМ рассчитаны, отсутствующие в открытых источниках, значения ΔH^0_{298} сложных соединений по разработанной методике «Расчет энтальпии образования сложных соединений с учетом долевого вклада энергий связей» с применением концепции электроотрицательности, снижающей ошибку расчета для кристаллогидратов и двойных солей до 1-2 %, которые составили для $CuPbSO_4(OH)_2$, $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ -1337 и -4178 кДж/моль, соответственно.

2. Технологическими исследованиями подтверждены результаты термодинамического анализа о вероятности совместного извлечения в раствор Cu (на 97 %) и Ag (23 %) в системе шлам–H_2SO_4–H_2O_2–H_2O без нагрева. Установлено увеличение извлечения Ag (на 52,89...60,89 %) в раствор при сернокислотном выщелачивании шлама ЭРВМ после окислительного обжига (500-800 °С), что обусловлено наличием в шламе фаз – $CuPbSO_4(OH)_2$ и $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$, участвующих при окислительном обжиге в формировании $AgCu_2(SO_4)_2(OH) \cdot H_2O$ и Ag_2SO_4, растворимых в серной кислоте. Присутствие в объекте исследования AgCl, а также повышенное содержание $BaSO_4$ (более 13%) определили нецелесообразность сернокислотного выщелачивания в присутствии H_2O_2 шлама ЭРВМ после обжига из-за неполного извлечения Ag в раствор; низкой скорости фильтрации пульп; трудности селективного разделения макрокомпонентов Pb и Ba при последующей переработке по причине образования свинецсодержащего барита $(Pb,Ba)SO_4$ при обжиге.

3. На основании комплексных исследований для системы шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4^+–H_2O–O_2 обоснована возможность эффективного и селективного извлечения Cu из шламов в интервале pH 9,25…10,00; определены оптимальные технологические режимы выщелачивания (($[NH_3 \cdot H_2O]/[NH_4^+]$=2 моль/моль; 20 % избыток реагента от СНК реакции образования $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$из оксида меди CuO; расходе HCO_3^- не менее 2 моль/моль $PbSO_4$; до ОВП пульпы +260±10 мВ, обеспечивающие извлечение Cu в раствор не менее 99 %,

отсутствие перехода Ag в раствор и конверсию не менее 95 % $PbSO_4$ в $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ без нагрева, а также критерий селективного извлечения Cu из шлама ЭРВМ, определяемый величиной ОВП в интервале +245±10...280±10 мВ относительно стандартного водородного электрода при $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]_{своб}}$ 1,00; 0,75 и 0,50 моль/л, соответственно. Установлена смена режима выщелачивания с кинетического с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц на диффузионный при снижении $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ менее 1,5 моль/л, что сопровождается снижением скорости процесса и способствует более селективному извлечению Cu, так как обеспечивается более точное достижение требуемого ОВП пульпы, исключающее переход Ag в раствор.

4. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность селективного извлечения макрокомпонентов Pb (не менее 93 %) и Ba (на 95 %) из обезмеженного шлама ЭРВМ с получением сульфата свинца (марки Ч по ГОСТ 10539-74) и сульфата бария с попутным восстановлением серебра не менее чем на 99 % из его хлорида для полного извлечения Ag при последующем азотнокислотном выщелачивании.

5. На основании кинетических исследований азотнокислотного выщелачивания Ag из шламов ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu, Pb, Ba) в присутствии H_2O_2 для подавления выделения нитрозных газов установлена смена режима выщелачивания с кинетического на кинетический с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц при увеличении температуры более 45 ºС при C_{HNO_3}=1,5 моль/л; $C_{H_2O_2}$=1,65 моль/л. Определено уравнение формальной кинетики процесса и рекомендованы режимы азотнокислотного выщелачивания Ag из шламов ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu, Pb, Ba) в присутствии H_2O_2: Ж:Т=4:1; C_{HNO_3}=1,5 моль/л; $C_{H_2O_2}$=1,65 моль/л, температура от 45 до 65 ºС.

6. Разработана и апробирована в укрупнено-лабораторном масштабе принципиальная технологическая схема комплексной гидрометаллургической переработки шламов ЭРВМ, включающая: атмосферное аммиачно-аммонийное выщелачивание Cu из шлама и ацетатное выщелачивание Pb (*модуль 1*); царсководочно-тиосульфатную обработку (*модуль 2*) или карбонатно-ацетатное выщелачивание Ba (*модуль 3*) с последующей кислотно-тиосульфатной обработкой (*модуль 4*). Требуемая глубина переработки шлама ЭРВМ определяет для реализации выбор *модуля 1* или комбинации *модулей 1-2, 1-3, 1-3-4* и обеспечивает соответствующее выбору сквозное извлечение Cu 99 %, Pb и Ba в продукты сульфат свинца и сульфат бария на 93-96 и 95 %, соответственно; Ag в серебросодержащие продукты и концентрат БМ на уровне 95,0-99,5 и 0,3-5,0 %, соответственно; Au в концентрат БМ не менее 77-78 %; Sn на 89-91 % в концентрат КОЗ-2 или КО-1 по ГОСТ 59138-2020.

Разработанный способ позволяет снизить энергоемкость переработки шламов по сравнению с традиционным способом, включающим автоклавное сернокислотное обезмеживание с последующей плавкой обезмеженного шлама на сплав Доре; сократить экологическую нагрузку на окружающую среду из-за отсутствия испарений Pb при переработке, а также повысить глубину его переработки по Pb и Sn с 0 до 93-96 и 89-91 %, соответственно.

Список литературы

1. **Ванюков, А.В.** Комплексная переработка медного и никелевого сырья / А.В. Ванюков, Н.И. Уткин – Челябинск, Металлургия, Челябинское отделение, 1988. – 432 с.

2. **Мастюгин, С.А.** Шламы электролитического рафинирования меди / С.А. Мастюгин, Н.А. Волкова, С.С. Набойченко, М.А. Ласточкина Екатеринбург: УрФУ, 2013. – 258 с.

3. International Copper Study group (Monthly Press Release): [сайт]. - Lisbon, 2024 – URL: https://icsg.org/press-releases/ (дата публикации: 22.07.2024). – Текст. Изображение: электронные.

4. International Copper Study group (Copper Forecast): [сайт]. - Lisbon, 2024 – URL: https://icsg.org/press-releases/ (дата публикации: 29.04.2024). – Текст. Изображение: электронные.

5. International Copper Study group (World Copper Factbook): [сайт]. - Lisbon, 2023 – URL: https://icsg.org/copper-factbook/ (дата публикации: 2023). – Текст. Изображение: электронные.

6. The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions. World Outlook special Report. – France: IEA, 2021. – p. 284.

7. Copper Market Analysis: The Pathway for Copper to 2030. – RFC Ambrian, 2022. – 30 p.

8. International Copper Study group (Press Release | Yearbook 2023): [сайт]. – Lisbon, 2023 – URL: https://icsg.org/press-releases/# (дата публикации: 29.12.2023). – Текст. Изображение: электронные.

9. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2021 году». - М.: ФГБУ «ВИМС», ФГБУ «ЦНИГРИ», ФГБУ «ВНИГНИ», ФГБУ «Гидроспецэкология», 2022. – 623 с.

10. Норникель. Годовой отчет 2023: [сайт]. – Москва, 2024 –URL: https://nornickel.ru/investors/reports-and-results/annual-reports/ (дата публикации 28.06.2024). – Текст. Изображение: электронные.

11. **Hunt, A.J.** The importance of elemental sustainability and critical element recovery / A.J. Hunt, A.S. Matharu, A.H. King, J.H. Clark// Green Chem. – 2015 –Vol. 17, P. 1949-1950.

12. Рынок медных ломов (вторичной меди). – Metal Research, 2023. – 71 с.

13. **Wang, C.** Mapping the structural evolution in the global scrap copper trade network / C. Wang, X. Huang, M.K. Lim, M.-L. Tseng, P. Ghadimi // Journal of Cleaner Production – 2020 – Vol. 275, 122934.

14. **Емельянов, А.А.** Анализ прогнозных ресурсов медного лома в РФ / А.А. Емельянов, Д.С. Воронов, Р.А. Долженко, А.В. Душин // Проблемы прогнозирования. – 2018 – №2 – С. 88-98.

15. **Habashi, F.** Handbook of extractive metallurgy. Vol. II: Primary metals, secondary metals, light metals / F. Habashi – Weinheim - 1997.

16. **Баймаков, Ю.В.** Электролиз в гидрометаллургии. / Ю.В. Баймаков, А.И. Журин – М.: Металлургиздат, 1963. – 616 с.

17. **Schlesinger, M.E.** Extractive metallurgy of copper. Sixth edition / M.E. Schlesinger, K.C. Sole, W.G. Davenport, G.R.F Alvear Flores – Amsterdam: Elsevier Ltd, 2022 - p. 572.

18. **Mahmoudi, A.** Tellurium, from copper anode slime to high purity product: a review paper / A. Mahmoudi, S. Shakibania, M. Mokmeli, F. Rashchi // Metallurgical and Materials Transaction B – 2020 – Vol. 51 – P. 2555-2575.

19. **Dong, Z.** Comprehensive recoveries of selenium, copper, gold, silver and lead from a copper anode slime with a clean and economical hydrometallurgical process / Z. Dong, T. Jiang, B. Xu, J. Yang, Y. Chen, Q. Li, Y. Yang // Chemical Engineering Journal – 2020 – Vol. 393, 124762.

20. **Muchova, L.** End-of-waste criteria for copper and copper alloy scrap: Technical Proposals / L. Muchova, P. Eder, A. Villanueva Krzyzaniak // Joint Research Centre, 2011 – p. 114

21. **Park, H.S.** A novel process of extracting precious metals from waste printed circuit boards: Utilization of gold concentrate as a fluxing material / H.S. Park, Y.J. Kim // Journal of Hazardous Materials – 2019 – Vol. 365 – P. 659-664

22. **Khaliq, A.** Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective / A. Khliq, M.A. Rhamdhani, G. Brooks, S. Masood // Resources – 2014 – Vol. 3 – P. 152-179.

23. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 3-2019 «Производство меди» / М.: Бюро НДТ, 2019. – 314 с.

24. **Кичанов М.** Безотходная электротехника. / М. Кичанов // Государственное управление ресурсами. – 2020. – № 3: Природа и технологии. – С. 130-135.

25. **Adams, M.D.** Advances in gold ore processing / M.D. Adams – Amsterdam: Elsevier Ltd, 2005 – P. 1028.

26. **Tesfaye F.** Improving urban mining practices for optimal recovery of resources from e-waste. / F. Tesfaye, D. Lindberg, J. Hamuyuni, P. Taskinen, L. Hupa // Minerals Engineering – 2017 – Vol. 111 – P. 209-221

27. **Cui, H.** Literature Review of the Hydrometallurgical Recycling of Printed Circuit Boards (PCBs) / H. Cui, C.G. Anderson // Journal of Advanced Chemical Engineering – 2016 – Vol. 6, Iss. 1 – P. 11.

28. **Rao, S.** Pressure leaching of selenium and tellurium from scrap copper anode slimes in sulfuric acid-oxygen media. /S. Rao, Y. Liu, D. Wang, H. Cao, W. Zhu, R. Yang, L. Duan, Z. Liu // Journal of Cleaner Production – 2021 – Vol. 278, 123989.

29. **Ляпищев, Ю.Б.** Современное состояние переработки электролитных шламов медного производства/ Ю.Б. Ляпищев // Записки Горного института. –2006. – № 2, Т.167 – С. 245-247.

30. **Мастюгин, С.А.** Переработка медеэлектролитных шламов: эволюция технологии. / С.А. Мастюгин, С.С. Набойченко // Известия вузов. Цветная металлургия. –2012 – № 5 – С. 15-21.

31. **Петров, Г.В.** Современное состояние и технологические перспективы переработки медеэлектролитных шламов / Г.В. Петров, А.М. Беленький, Ю.В. Андреев, В.Н. Ковалев // Труды СПбГТУ. – 2009 – № 510 – С.70-73.

32. **Cooper, W.C.** The treatment of copper refinery anode slimes / W.C. Copper // JOM – 1990 – Vol. 42 – P. 45-49.

33. **Котляр, Ю.**А. Металлургия благородных металлов: учебник. В 2-х кн. Кн. 2 / Ю.А. Котляр, М.А. Меретуков, Л.С. Стрижко – М.: «МИСИС», Изд. дом «Руда и Металлы», 2005 – 392 с.

34. **Масленицкий И.Н.** Металлургия благородных металлов. Учебник для вузов / И.Н. Масленицкий, Л.В Чугаев, В.Ф. Борбат, М.В. Никитин, Л.С. Стрижко – М.: Металлургия, 1987, 432 с.

35. **Лидин, Р.А.** Константы неорганических веществ: справочник / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. – М.: Дрофа, 2008. – 685 с.

36. **Zhen, T.** Selective recovery of valuable metals (Se, Te, Cu) from the selenium distillation residue by sulfuric acid oxidative leaching / T. Zhen, H. Luo, G. Zha, B. Yang, W. Jiang, B. Xu // Journal of Sustainable Metallurgy – 2022 – Vol. 8 – P. 1191-1203.

37. **Hoffman J.** Process and engineering considerations in the pressure. Leaching of copper refinery slimes / J. Hoffman // EPD Congress 2000 – Nashville, TN, USA – P. 397-410.

38. **Шевелев, Д.В.** Испытания автоклавного сернокислотного выщелачивания медеэлектролитных шламов / Д.В. Шевелев, С.С. Набойченко, Ю.В. Кирьянов // Цветные металлы. – 1991 – № 2 – С. 24-26.

39. **Мельников, Ю.Т.** Гидрометаллургические технологии переработки шламов электрорафинирования меди и никеля / Ю.Т Мельников, Е.Д. Кравцова, Д.О. Криницын //. Цветные металлы – 2017 № 5 – С. 44–49.

40. **Лебедь, А.С.** Производство селена и теллура. / А.Б. Лебедь, С.С. Набойченко, В.А. Шунин – Екатеринбург: УрФУ, 2015. – 112 с.

41. **Грейвер, Т.Н.** Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования / Т.Н. Грейвер, И.Г. Зайцева, В.М. Косовер М. Металлургия, 1977 – 296 с.

42. **Lobanov, V.G.** Theory of copper-electrolyte slimes decoppering in the presence of hydrogen peroxide / V.G. Lobanov, K.D. Naumov, A.A. Korolev // Materials Science Forum – 2019 – Vol. 946 – P. 585-590

43. **Ma, Z.** Ultra fast microwave-assisted leaching for the recovery of copper and tellurium from copper anode slime / Z. Ma, H. Yang, S. Huang, Y. Lu, L. Xiong // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials – 2015 – Vol. 22, №6 – P. 582-588.

44. **Коган, В.Б.** Справочник по растворимости. Том 1. Бинарные системы. Кн.1 / В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров – Ленинград: АН СССР, 1961. – 960 с.

45. **Мардарь, И.И.** Изучение процессов обезмеживания селенистых медных цементатов в кислой среде / И.И. Мардарь, Г.В. Петров // Науковедение – 2015 – Том 7, №2 – С. 1-15.

46. **Manzano, C.** High zT in electrodeposited silver selenide films: from pourbaix diagram to a Flexible Thermoelectric module // C. Manzano, C. Llorente del Olmo, O. Caballer-Calero, M. Martin-Gonzalez // Sustainable Energy & Fuels – 2021 – Vol.5 –P. 4597-4605.

47. **Li, X.** Extraction of selenium from copper anode slimes in a sealed leaching system / X. Li, H. Yang, Z. Jin, L. Tong, F. Xiao, G. Chen // Russ. J. Non-ferrous Metals – 2017 – Vol. 58 – P. 357-364.

48. **Li, X.** Transformation of Selenium-Containing Phases in Copper Anode Slimes During Leaching / X. Li, H. Yang, Z. Jin, G. Chen, L. Tong // JOM – 2017 – Vol. 69 – P. 1932-1938.

49. **Abdollahy, M.** Optimized Leaching Conditions for Selenium from Sar-Cheshmeh Copper Anode Slimes / M. Abdollahy, S.Z. Shafaei // Iran. J. Chem. & Chem. Eng. – 2004 – Vol. 2, №2 – P. 101-108

50. **Беленький, А.М.** Азотнокислое выщелачивание медеэлектролитных шламов / А.М. Беленький, Г.В. Петров, А.Я. Бодуэн, А.С. Куколевский // Записки Горного института. – 2006. –Т.169 –С. 53-56.

51. **Мухортова, Л.И.** Переработка вторичных медных отходов / Л.И. Мухортова, О.Е. Насакин, А.В. Еремин, И.В. Глушков // Экология и промышленность России – 2021 – Том 25, № 5 – С. 28-31.

52. **Xiao, L.** Enhanced selective recovery of selenium from anode slime using MnO_2 in dilute H_2SO_4 solution as oxidant / L. Xiao, Y. Wang, Y. Yu, G. Fu, Y. Liu, Z. Sun, S. Ye // Journal of Cleaner Production – 2019 – Vol. 209 – P. 494-504.

53. **Hoffman, J.E.** The wet chlorination of electrolytic refinery slimes / J.E. Hoffman // JOM – 1990 – Vol. 42, №8 – P. 50-54.

54. **Rodliyah, I.** Effect of oxidizing agents in extracting gold from anode slime / I. Rodliyah, N. Saleh, N. Ardha, Z. Mubarok // Indonesian Mining Journal – 2013 – Vol. 16, №3 – P. 154-161.

55. **Xing, W.D.** Leaching of gold and silver from anode slime with a mixture of hydrochloric acid and oxidizing agents / W.D. Xing, M.S. Lee // Geosystem Engineering – 2017 – Vol. 20, №4 – P. 216-223.

56. **Мастюгин, С.А.** Научное обоснование и разработка технологии комплексной переработки медеэлектролитных шламов [Текст]: дисс… докт. тех. наук: 05.16.02: защищена 12.12.2014 / Мастюгин Сергей Аркадьевич. – Екатеринбург., 2014. – 322 с.

57. **Lui, G.** Recovery of scattered and precious metals from copper anode slime by hydrometallurgy: A review / G. Lui, Y. Wu, A. Tang, D. Pan, B. Li // Hydrometallurgy – 2020 – Vol. 197 – 105460.

58. **Habashi, F.** Handbook of extractive metallurgy. Vol. III: Precious metals, refractory metals, scattered metals, radioactive metals, rare earth metals / F. Habashi – Weinheim - 1997.

59. **Коган, В.Б.** Справочник по растворимости. Том 3. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами. Кн.3 / В.Б. Коган, С.К. Огородников, В.В. Кафаров – Ленинград: АН СССР, 1970. – 1218 с.

60. **Набойченко С.С.** Гидрометаллургия меди. / С.С. Набойченко, В.И. Смирнов – М: Металлургия, 1974. – 272 с.

61. **Набойченко, С.С.** Переработка медьсодержащих лома и отходов с комплексным извлечением цветных металлов / С.С. Набойченко, С.В. Карелов, С.В. Мамяченков, И.В. Заузолков – М.: ЦНИИЦМЭИ – 1990 – 27 с.

62. **Худяков, И.Ф.** Технология вторичных цветных металлов / И.Ф. Худяков, А.П. Дорошкевич, С.Э. Кляйн, И.Т. Гульдин, Б.А. Фомин – М.: Металлургия, 1981. – 280 с.

63. **Radmehr, V.** Ammonia leaching: a new approach of copper industry in hydrometallurgical processes / V. Radmehr, S.M.J. Koleini, M.R. Khalesi, M.R. Tavakoli Mohammadi // J. Inst. Eng. India Ser. D – 2013 – Vol. 94 – P. 95-104

64. **Chemuta, B.C.** Glycine as a lixiviant for the leaching of low grade copper-gold ores [Текст]: diss… Doctor of Philosophy / Bennson Chemuta Tanda. – Western Australian School of Mines, Curtin University, 2017 – P. 306

65. **Bingol, D.** Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching / D. Bingol, M. Canbazoglu, S. Aydogan // Hydrometallurgy – 2004 – Vol.76 – P. 55-62.

66. **Mishra, D.** Leaching of roast-reduced manganese modules in HN_3-$(NH_4)_2CO_3$ medium / D. Mishra, R.R. Shivastava, K.K. Sahu, T.B. Singh, R.K. Jana // Hydrometallurgy – 2011 – Vol. 109 – P.215-220.

67. **Tan, K.G.** Ammonia leach process for the treatment of copper refinery slimes containing high lead and low nickel / K.G. Tan, P. L. Bedard // Canadian Metallurgical Quarterly – 1989 – Vol. 28, №3 – P. 199-210.

68. **Железнова, А.Н.** Низкотемпературное окисление меди в процессе механохимической активации в паро-аммиачно-кислородной среде / А.Н. Железнова, А.А. Ильин, А.П. Ильин, Н.Н. Смирнов, Ю.М. Комаров // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология – 2013 – Том. 56, №4 – С. 43-47.

69. **Meng, X.** The principles and applications of ammonia leaching of metals—A review / X. Meng, K.N. Han // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review – 1996 – Vol. 16 – P. 23-61.

70. **Uchida, S.** The kinetics of dissolution of copper and iron in aqueous cupric ammine solutions // ISIJ International – 1996 – Vol.36 – P.522-527.

71. **Wang, J.** Impacts of pH and ammonia on the leaching of Cu(II) and Cd(II) from coal fly ash / J. Wang, H. Ban, X. Teng, H. Wang, K. Ladwig // Chemosphere – 2006 – Vol. 64 – P. 1892-1898.

72. **Xinghui, M.** Study on Ag oxidative leaching kinetics in ammoniacal solution (Chinese) / M. Xinghui, K. Jiajun // Acta Metallurgica Sinica – 1987 – Vol. 23, №2 – P. B68-B75.

73. **Meng, X.** A kinetic model for dissolution of metals – The role f heterogeneous reaction and mass transfer / X. Meng, K.N. Han // Mining, Metallurgy & Exploration – 1993 – Vol. 10 – P. 128-134.

74. **Meng, X.** The leaching behavior of palladium in ammoniacal solutions with oxygen / X. Meng, K.N. Han // Mining, Metallurgy & Exploration – 1998 – Vol. 15 – P. 36-40.

75. **Dawson, R.J.** Recovery of platinum group metals from secondary materials. I. Palladium dissolution in iodide solutions / R.J. Dawson, G.H. Kelsall // Journal of Applied Electrochemistry – 2007 – Vol. 37 – P. 3-14.

76. **Муксинова, Д.А.** Экстракция меди(II) N′,N′-диизобутил-пара-третбутилбензогидразидом / Д.А. Муксинова, В.Ю. Гусев, А.В. Радушев // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2013 – №1 – С. 50-53

77. **Лолейт, С.И.** Современные проблемы металлургии и материаловедения благородных металлов: учеб. пособие / С.И. Лолейт, М.А. Меретуков, Л.С. Стрижко и др. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2012. – 196с.

78. **Шариков, Ю.В.** Разработка экологически безопасного метода экстракции золота из упорных руд с использованием раствора тиосульфата натрия в качестве экстрагента / Ю.В. Шариков, И. Турунен // Записки Горного института – 2015 – № 215 – С. 83-90.

79. **Topcu, M,A.** High efficiency copper recovery from anode slime with 1-butyl-3-methyl imidazolium chloride by hybrid Taguchi/Box–Behnken optimization method / M.A. Topcu, A. Rusen, S.A. Yidizek // Journal of Industrial and Engineering chemistry – 2023 – Vol.120 – P.261-270.

80. **Воинков, Р.С.** Комплексная переработка хвостов флотации медеэлектролитных шламов [Текст]: дисс… канд. тех. наук: 05.16.02: защищена 25.12.2015 / Воинков Роман Сергеевич. – Екатеринбург., 2015. – 128 с.

81. **Способ кондиционирования свинецсодержащего материала перед плавкой** [Текст]: пат. 2131473 Рос. Федерация: МПК С22В 7/00 / Хафизов, Т.М., Волынчук, А.В., Плеханов К.А. Шевелева Л.Д.; заявитель и патентообладатель Открытое Акционерное Общество "Уралэлектромедь" – № 98110626/02; заявл. 04.06.1998; опубл. 10.06.1999 – 8 с.

82. **Способ перераработки медеэлектролитных шламов** [Текст]: пат. 2109823 Рос. Федерация: МПК С22В 7/00 / Шалаева Т.С., Южанин А.В., Кремко, Е.Г., Плеханов, К.А., Козицын, А.А.; заявитель и патентообладатель Открытое Акционерное Общество "Уралэлектромедь" – № 97101966/02; заявл. 10.02.1997; опубл. 27.04.1998 – 14 с.

83. **Способ перераработки медеэлектролитного шлама** [Текст]: пат. 2618050 Рос. Федерация: МПК С22В 7/00, С22В 15/00, С22В 13/00, С22В 30/02, С22В 3/12 / Королев А.А., Крестьянинов А.Т., Мастюгин С.А., Волкова Н.А., Лобанов В.Г., Гибадуллин Т.З., Воинков Р.С., Хафизов А.Т.; заявитель и патентообладатель Открытое Акционерное Общество "Уралэлектромедь" – № 2015152444; заявл. 07.12.2015; опубл. 02.05.2017, Бюл. № 13 – 6 с.

84. **Сергеева, Ю.Ф.** Комплексная переработка тонких пылей медеплавильного производства ОАО «СУМЗ» [Текст]: автореф. дисс… канд. тех. наук: 05.16.02/ Сергеева Юлия Федоровна. - Екатеринбург, 2013. – 23 с.

85. **Separative treatment of anode slime** [Text]: pat. 4283224 US. Int. Cl. C22B 11/04, C22B 11/04, C22B 25/00 / M.L. Stewart, G. Bremen.; Assignee Southwire Company – app. No. 146883; filled 05.05.1980; published 11.08.1981 – p. 6

86. **Hydrometallurgical process for the recovery of tellurum from high lead bearing copper refinery anode slime** [Text]: pat. 9630844 B2 US. Int Cl. C22B 3/04, C25B 1/00 / T. Subbaiah, B.K. Mishra, M.K. Ghosh, K. Sanjay, N. Bhattacharay, C.K. Sarangi, B. Dash, A.R. Sheik – app. No 14/464598; filled 19.08.2014; published 25.04.2017 – p. 10

87. **Xu, B.** Thiosulfate leaching of Au, Ag and Pd from a high Sn, Pb and Sb bearing decopperized anode slime / B. Xu, Y. Yang, Q. Li, W. Yin, T. Jiang, G. Li // Hydrometallurgy – 2016 – Vol. 164 – P.278-287.

88. **Huang, H.** The Eh-pH Diagram and Its Advances / H. Huang // Metals – 2016 – Vol. 6, Iss. 1 – 23.

89. **Chen, Y.** Conversion of lead chloride into lead carbonate in ammonium bicarbonate solution / Y. Chen, Y. Yongming, H. Xue, S. Yang // Hydrometallurgy – 2017 – Vol. 173 – P. 43-49.

90. **Gong, Y.** The conversion of lead sulphate to lead carbonate in sodium carbonate media / Y. Gong, J.E. Dutrizac, T.T. Chen // Hydrometallurgy – 1992 – Vol. 28 – P. 399-421.

91. **ГОСТ Р 58144–2018**. Вода дистиллированная. Технические условия [Текст]. – Введ. 2018-05-29. М.: Российский институт стандартизации, 2022. – 17 с.

92. **Адлер, Ю.П.** Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский – М.: Наука, 1976. – 280 с.

93. **Соколовская, И.Ю.** Полный факторный эксперимент. Методические указания для самостоятельной работы студентов / И.Ю. Соколовская. – Новосибирск: НГАВТ, 2010. – 36 с.

94. **Peng, Z.** Microwave-assisted metallurgy / Z. Peng, J.-Y. Hwang // International Materials Reviews –2015 – №1, Vol. 60 – P. 30–63.

95. **ГОСТ 29227-91.** Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования [Текст]. – Введ. 1994-01-01. М.: Стандартинформ, 2008. – 11 с.

96. **ГОСТ 1770-74**. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия. – Введ. 1976-01-01. М.: Стандартинформ, 2006. – 22 с.

97. **ГОСТ 29251-91**. Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования. – Введ. 1994-01-01. М.: Стандартинформ, 2008. – 15 с.

98. **Файнберг, С.Ю.** Анализ руд цветных металлов. 2-е изд., исправ. и доп. / С.Ю. Файнберг – М.: Металлургиздат, 1953. – 832 с.

99. **Инструкция № 77-Х.** Йодометрическое определение меди в медных рудах и минералах. – Введ. 1968-07-01. М.: ВИМС, 1968. – 14 с.

100. **Пятницкий, И.В.** Аналитическая химия серебра / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан. – М.: Наука, 1975. – 264 с.

101. **Коростелев, П.П.** Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии. Справочник / П.П. Коростелев. – М.: Металлургия, 1985. – 320 с.

102. **Крешков, А.П.** Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1971, – 456 с.

103. **Пршибил, Р**. Комплексоны в химическом анализе. 2-е изд., перераб. и расшир. / Р. Пршибил. – М.: Изд. Иностранной литературы, 1960. – 580 с.

104.**Зуев, В.В.** Зависимость энтальпии образования из окислов сложных кристаллов от разности электроотрицательности катионов / В.В. Зуев // Геохимия –1986 – №8 –С. 1160-1169.

105.**Выдыш, С.О.** Расчет энтальпии образования сложных соединений с учетом долевого вклада энергий связей. / С.О. Выдыш, Е.В. Богатырева, Ф. Мельник, А.И. Карташева / Обогащение руд – 2024 – № 2 – С. 20-26.

106.**Schofield, P.F.** Proton location and hydrogen bonding in the hydrous lead copper sulfates linarite, $PbCu(SO_4)(OH)_2$, and caledonite, $Pb_5Cu_2(SO_4)_3CO_3(OH)_6$ / P.F. Schofield; C.C. Wilson; K.S. Knight, C.A. Kirk // The Canadian Mineralogist –2009 –№3, Vol. 49 –P. 649-662.

107.**Pekov, I.V.** Kobyashevite, $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$, a new devilline-group mineral from the Vishnevye Mountains, South Urals, Russia / I.V. Pekov, N.V. Zubkova, V.O. Yapaskurt, D.I. Belakovskiy, N.V. Chukanov, A.V. Kasatkin, A.M. Kuznetsov, D.Y. Puscharovsky // Mineralogy and Petrology –2013 – Vol.107 –P. 201-210.

108.**Куликов, Б.Ф.** Минералогический справочник технолога-обогатителя / Б.Ф. Куликов, В.В. Зуев, И.А. Вайншенкер, Г.А. Митенков – Л.: Недра, 1985. – 264 с.

109.**Акимов, А.М.** Технология урана: учебник / А.М. Акимов, А.А. Пименова, Н.И Ковалев, В.Н. Григорьева –Севастополь: СНУ ЯЭиП, 2011. – 296 с.

110.**Равдель, А.А.** Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель, А.М. Пономарева. – СПб.: «Иван Федоров», 2003. – 240 с.

111.**Чекмарев, А. М.** Сольвометаллургия - перспективное направление металлургии редких и цветных металлов / А. М. Чекмарев – М.: ЗАО "Издательство Атомэнергоиздат", 2004. – 189 с.

112.**Amankwah, R. K**. Microwave heating of gold ores for enhanced grindability and cyanide amenability / R.K. Amankwah, G. Ofori-Sarpong// Minerals Engineering. – 2010 –Vol. 24 – P. 541–544.

113.**Ратникова, Н.С.** Повышение эффективности извлечения золота и серебра из пиритовых концентратов методом СВЧ-технологий /Н.С. Ратникова, П.В. Панкратьев //Вестник МГТУ им. Г.И. Носова – 2018 – №. 4, т. 17 – С. 4-9.

114.**Guo, Z.** Microwave roasting characteristics of cuprous chloride residue from zinc hydrometallurgy. / Z. Guo, F. Li, Q. Zhang, G. Su, J. Chang, H. Zhou // Crystals –2022 –№. 1, Vol. 12, 116.

115.**Gupta, M.** Microwaves and metals / M. Gupta, W.W Leong – Wiley, 2007. – P. 228.

116.**Walkiewicz, J.W.** Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds. / J.W. Walkiewicz, G. Kazonich, and S.L McGill // Minerals and Metallurgical Processing –1988 – Vol. 5 – P. 39–42.

117.**Levas, M.** The Application of Microwave Energy in Mineral Processing – a Review. / M. Levas, M. Kovacova, A. Zubrik, M. Kovacova, S. Dolinska // Acta Montanistica Slovaca – 2011 – № 2, Vol. 16 – P. 137-148.

118.**Zeng, H.** Hg/Se/$PbSO_4$ Recovery by microwave-intensified HgSe pyrolysis from toxic acid mud. / H. Zeng, P. Liu, Y. Hong, K. Yang, L. Zhang // Metals –2022 – Vol. 12 – 1038.

119.**Лидин, Р.А.** Реакции неорганических веществ: справочник / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Дрофа, 2007. – 637 с

120.**Zittlau, A.H.** Thermodynamics of the basic copper sulfates antlerite, posnjakite, and brochantite / A.H. Zittlau, Q. Shi, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, J. Majzlan // Geochemistry – 2013 – №1 – Vol. 73 – P. 39-50.

121.**Fioravante, I.A.** Films formed on carbon steel in sweet environments - A review / I.A. Fioravante, R.S. Nunes, H.A. Acciari, E.N. Codaro // Journal of the Brazilian Chemical Society – 2019 – Vol. 30, №7 – P. 1341-1349.

122.**Langmuir, D.** Issue paper on the environmental chemistry of metals / D. Langmuir, P. Chrostowski, B. Vigneault, R. Chaney – USA: Lexington, ERG – 2004 – P. 104.

123.**Глинка, Н.Л.** Общая химия: Учебное пособие для вузов. – 27-е изд., стереотипное / Н.Л. Глинка – Л.: Химия, 1988. – 704 с.

124.**Raymond, B.** Chemical amendment of dairy cattle slurry for the control of phosphorus in runoff from grassland [Text] thesis for degree of Doctor of Philosophy / Brennan Raymond. – Ireland, Galway, 2015. – P. 199.

125.**Лурье, Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. Изд. четв., перераб. и доп. / Ю.Ю. Лурье. – М.: Издательство «Химия», 1971. – 456 с.

126.**Вострикова, Н.М.** Химия металлов: учебное пособие/ Н.М. Вострикова, Г.Т. Королев – Красноярск: СФУ, 2012. – 177 с.

127.**Гинзбург, С.**И. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева, Н.В. Федоренко, В.И. Шленская, Н.К. Бельский – М.: Наука, 1972. – 613 с.

128.**Moog, H.C.** Thermodynamic Database for Pb and its compounds - Data Selection / H.C. Moog // THEREDA journal – 2022 – Vol. 02, Iss. 1 – P. 1-29.

129.**Бисенгалиева, М.Р.** Определение положения водородных атомов основного карбоната свинца гидроцеруссита квантово-химическими методами и моделирование его колебательных спектров / М.Р. Бисенгалиева // Журнал структурной химии – 2009 – №2 – С. 357-361.

130.**Mercy, M.A.** Gibbs energies of formation for hydrocerussite [$Pb(OH)_2 \cdot (PbCO_3)_2(s)$] and hydrozincite {$[Zn(OH)_2]_3 \cdot (ZnCO_3)_2(s)$} at 298 K and 1 bar from electrochemical cell

measurements / M.A. Mercy, P.A. Rock, W.H. Casey, M.M. Mokarram // American Mineralogist – 1998 – Vol. 83 – P. 739-745.

131.**Петров, Г.В.** Исследование поведения селенида серебра в водных растворах / Г.В. Петров, А.М. Беленький, А.Я. Бодуэн // Записки Горного Института – 2006 – № 169 – С. 170-172.

132.**Алексеев, В.Н.** Количественный анализ. Изд. четв., перераб. / В.Н. Алексеев – М.: «Химия», 1972. – 504 с.

133.**Набойченко, С.С.** Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С. Набойченко, Л.П. Ни, Я.М. Шнеерсон, Л.В. Чугаев – Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2002 – 940 с.

134.**Перетрутов, А.А.** Имманентные свойства аммиачно-аммонийных водных растворов аммиакатов меди / А.А. Перетрутов, А.М. Петровский, М.Н. Чубенко, П.П. Ким, Н.А. Калачев, Т.В. Литова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований – № 12 – С. 219-224.

135.**Медведев, А.С**. Теория гидрометаллургических процессов: Теория и практика гидрометаллургических процессов, лежащих в основе производства цветных и редких металлов: Учеб. пособие / А.С. Медведев, Е.В. Богатырева – М.:Изд. Дом МИСиС, 2009. – 347 с.

136.**Гройсман, А.Ш.** Растворимость кислорода в растворах электролитов / А.Ш. Гройсман, Н.Е. Хомутов // Успехи химии АН СССР – 1980 – Том. 59, Вып. 8 – С. 1217-1250.

137.**Narita, E.** Solubility of oxygen in aqueous electrolyte solutions / E. Narita, F. Lawson, K.N. Han // Hydrometallurgy – 1983 – Vol. 10 – P. 21-37.

138.**Tromans, D.** Oxygen solubility modelling in ammoniacal leaching solutions: leaching of sulphide concentrates / D. Tromans // Minerals Engineering – 2000 – Vol. 13, №5 – P. 497-515.

139.**Шеуджен, А.Х.** Агрохимия Ч.5 / А.Х. Шеуджен – Краснодар: КубГАУ, 2017 – 860 с.

140.**Wei, L.** Thermodynamic research of leaching copper oxide materials with ammonia-ammonium chloride-water solution / L. Wei, T. Motang, T. Chaobo, H. Jing, Y. Shenghai, Y. Jianguang, C. Yongming // Canadian Metallurgical Quarterly – 2010 – Vol. 49, №2 – P. 131-146.

141.**Рабинович, В.А.** Краткий химический справочник. Изд. 2-е испр. и доп. / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин – Ленинград: Издательство «Химия», 1978 – 392 с.

142.**Способ очистки сульфата натрия от примесей нитрата и/или нитрита натрия** [Текст]: пат. 2633593 Рос. Федерация: МПК C01D 5/16, C01D 5/18 / Мухортов Д.А., Ласкин Б.М., Вознюк О.Н., Блинов И.А., Камбур П.С., Пашкевич Д.С.; заявитель и патентообладатель

Акционерное Общество "Салаватский химический завод" – № 2016117034; заявл. 28.04.2016; опубл. 13.10.2017 – 7 с.

143.Ammonium Chloride Market Size, Share, and Trends 2024 to 2033. – URL: https://www.precedenceresearch.com/ammonium-chloride-market (дата обращения 01.07.2024)

144.Рынок минеральных удобрений. [сайт]. – Москва, 2019 – URL: https://dcenter.hse.ru/data/2019/12/26/1524652323/%D0%A0%D1%8B%D0%BD%D0%BE%D0%BA%20%D0%BC%D0%B8%D0%BD%D0%B5%D1%80%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D1%8B%D1%85%20%D1%83%D0%B4%D0%BE%D0%B1%D1%80%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B9-2019.pdf (дата публикации: 2019 год). – Текст. Изображение: электронные.

145.**Савинков, С.В.** Анализ изменения цен на минеральные удобрения как исходные характеристики организации производств при развитии инженерных иструментов управления российским химическим комплексом / С.В. Савинков, Ю.М. Аверина, О.В. Зверева, С.А. Рублева // Успехи в химии и химической технологии. Том XXXVI – 2022 – №13 – С. 123-125.

146.**Зеленцова, В.В.** Практический курс общей химии: учеб. пособие / В.В. Зеленцов, С.А. Зеленцова, Л.А. Латышева. – М.: МФТИ, 2011. – 300 с.

147.**Терешкин, В.** Травление печатных плат и регенерация травильных растворов / Терешкин В., Фантгоф Ж., Григорьева Л. // Технологии в электронной промышленности – 2007 – №3 – С. 26-29.

148.**Lin, P.** Kinetics and modeling of counter-current leaching of waste random-access memory chips in a Cu-NH_3-SO_4 system utilizing Cu(II) as an oxidizer. / P. Lin, J. Werner, Z.A. Ali, L. Bertuccim, J. Groppo // Materials – 2023 – Vol.16 – 6274

149.**Вольдман, Г.М.** Теория гидрометаллургических процессов. Учеб. пособие для вузов – 4-е изд., перераб. и доп. / Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман – М.: Интермет Инжиниринг, 2003 – 464 с.

150.**Хабаши Ф.** Основы прикладной металлургии. Т.1: Теоретические основы / Ф. Хабаши – М.: Металлургия. – 1975. – 231 с.

151.**Тарганов, И.Е.** Окислительное выщелачивание рения из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов / И.Е. Тарганов, М.А. Солодовников, И.Д. Трошкина // Известия вузов. Цветная металлургия – 2023 – Т. 29 – № 5 – С. 25-33.

152.**Тарганов, И.Е.** Кинетика серно-кислотного выщелачивания никеля из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов / И.Е. Тарганов, , И.Д. Трошкина // Известия вузов. Цветная металлургия – 2021 – Т. 27 – № 4 – С. 24-31.

153.**Kurniawan, K.** Leaching Kinetics of Selenium, Tellurium and Silver from Copper Anode Slime by Sulfuric Acid Leaching in the Presence of Manganese(IV) Oxide and Graphite. / K. Kurniawan, J. Lee, J. Kim, R. Kim, S. Kim // Materials Proceedings – 2021 – Vol.3, №1 – 16.

154.**Schosseler, J.** Kinetic Investigation of Silver Recycling by Leaching from Mechanical Pre-Treated Oxygen-Depolarized Cathodes Containing PTFE and Nickel / J. Schosseler, A. Trentmann, B. Frienrich, K. Hahn, H. Wotruba // Metals – 2019 – Vol. 9, №2 – 187.

155.**Shu, Q.** Phase formation mechanism and kinetics in solid-state synthesis of undoped and calcium-doped lanthanum manganite / Q. Shu, J. Zhang, B. Yan, J. Liu // Materials Research Bulletin – 2009 – Vol. 44 – P. 649-653.

156.**Free, M.L.** Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications. / M.L. Free – NJ, USA: John Wiley & Sons, 2013. – 432 p.

157.**Вольдман, Г.М**. Об использовании уравнения Ерофеева-Колмогорова для описания кинетики гетерогенных процессов / Г.М. Вольдман // Известия вузов. Цветная металлургия – 1973 – Т.6 – С.91-96.

158.**Кляйн, С.Э.** Кинетика окисления металлической меди куприионами в аммиачно-сульфатных растворах / С.Э. Кляйн, С.В. Карелов, Т.А. Чемезова, А.П. Дорошкевич //Известия ВУЗов. Цветная металлургия – 1978 – Т.1 – С.27-31.

159.**Sun, Z.** Electrochemistry during efficient copper recovery from complex electronic waste using ammonia based solutions / Z. Sun, H. Cao, P. Venkatesan, W. Jin, Y. Xiao, J. Sietsma, Y. Yang // Frontiers of Chemical Science and Engineering – 2016 –Vol.11 – P.308-316.

160.**Halpern, J.** Kinetics of the Dissolution of Copper in Aqueous Ammonia / J. Halpern // Journal of The Electrochemical Society – 1953 – Vol. 100, №10 – P. 421-428.

161.**Habashi, F.** Kinetics and mechanism of copper dissolution in aqueous ammonia / F. Habashi // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie – 1963 – Vol. 67, №4 – P. 402-406.

162.**Каковский, И.А.** Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов / И.А. Каковский, С.С. Набойченко – Алма-Ата: Наука, 1986. – 272 с.

163.**Zembura, Z.** A mass transfer model for the autocatalytic dissolution of a rotating copper disc in oxygen saturated ammonia solutions/ Z. Zembura, A. Piotrowski, Z. Kolenda // Journal of Applied Electrochemistry – 1990 – Vol. 20 – P. 365-369.

164.**Ларин, В.И.** Процесс химического растворения меди в аммиачных растворах / В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, М.А. Добриян, В.В. Даценко, С.В. Пшеничная // Вестник Харьковского национального университета – 2006 – Т.731 – С. 230-237.

165.**Lane, R.W.** Kinetics of the Reaction between Copper and Aqueous Ammonia / R.W. Lane, H.J. McDonald // J. Am. Chem. Soc. – 1946 – Vol. 68, №9 – P. 1609-1704.

166.**Ekmekyapar, A.** Dissolution kinetics of an oxidized copper ore in ammonium chloride solution / A. Ekmekyapar, R. Oya, A. Kunkul // Chem. Biochem. Eng. Q. –2003 – Vol.17, №4 – P. 261-266.

167.**Wei, L.** Dissolution kinetics of low grade complex copper ore in ammonia-ammonium chloride solution / L. Wei, M. Tang, C. Tang, J. He, S. Yang, J. Yang // Trans. Nonferous Met. Soc. China – 2010 – Vol. 20 – P. 910-917.

168.**Kunkul, A.** Leaching kinetics of malachite in ammonia solutions / A. Kunkul, M. Muhtar Kocakerim, S. Yapici, A. Demirbag // International Journal of Mineral Processing – 1993 – Vol. 41 – P. 167-182.

169.**Bingol, D.** Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching / D. Bingol, M. Canbazoglu, S. Aydogan // Hydrometallurgy – 2005 – Vol.76 – P.55-62.

170.**Перетрутов, А.А.** Термодинамические и кинетические основы аммиачно-аммонийного извлечения соединений цинка и меди из техногенных / А.А. Перетрутов, Н.В. Ксандров, Т.Б. Гагарина, М.Н. Чубенко, П.П. Ким // Труды Нижегородского государственного технического – 2013 – Т.2 – С.228-236.

171.**Гороновский, И.Т.** Краткий химический справочник / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч – Киев:. Наукова Думка, 1987. – 828 с.

172.**Базорова, Н.Б.** Модификация полипропилена ацетатом свинца и анализ его термических свойств / Н.Б. Базорова, Д.Р. Баханова, Э.Р. Тураев // Universum: технические науки – 2021 – № 6(87) – С. 20-22.

173.**Никольский, Б.П.** Справочник химика. Том 2. Основные свойства неорганических и органических соединений / Б.П. Никольский, В.А. Рабинович – М.: Химия – 1966. – 1071 с.

174.**Бутенков, Д.А.** Синтез и свойства хлор-фтор-силикатных и хлор-фтор-боратных свинцовых стекол, активированных неодимом / Д.А. Бутенков, Д.Н. Шелухина, К.И. Рунина, О.Б. Петрова // Инновационный потенциал развития общества: взгляд молодых ученых: сборник научных статей Всероссийской научной конференции перспективных разработок (1 декабря 2020 года). – Юго-Зап. гос. ун-т. – 2020 – Том. 2 – С.346-349.

175.**Дьяконова, А.Н.** Химические вещества, способные вызвать дождь / А.Н. Дьяконова, Н.А. Волкова // Сборник трудов LVI студенческой научно-практической конференции «Успехи молодежной науки в агропромышленном комплексе» – 2021 – Том. 1 – С. 346-355.

176.**Арутюнян, С.А.** Исследование технологии получения молибдата свинца из молибденитового концентрата / С.А. Арутюнян // Вестник ГИУА Серия “Металлургия, материаловедение, недропользование” – 2012 – Вып. 15, №1 – С. 15-21.

177. **Способ получения молибдата свинца из водных растворов** [Текст]: пат. 2643546 Рос. Федерация: МПК C01G 39/00, C01G 21/00 / Кочкаров Ж.А., Сокурова З.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова" (КБГУ) – № 2016106481; заявл. 24.02.2016; опубл. 02.02.2018, Бюл. № 4 – 7 с.

178.**Способ получения трехосновного сульфата свинца** [Текст]: пат. 239292 СССР: МПК C01G / Бромберг А.В., Беньяш Е.Я., Пупырев А.А., Ушакова Л.И., Булахова В.И., Эпштейн И.П., Быстрова З.П. – № 1108772/23-26; заявл. 21.10.1966; опубл. 18.03.1969, Бюл. № 11 – 1 с.

179.**Snowdon, R.C**. Electrolytic Precipitation of Lead from Acetate Solutions / R.C. Snowdon // J. Phys. Chem. – 1906 – Vol 10 – P. 500-501.

180.**Click, N.** Lead Leaching and Electrowinning in Acetic Acid for Solar Module Recycling / N. Click, R. Adcock, T. Chen // Solar Energy Materials and Solar Cells – 2023 – Vol. 254 – 112260.

181.**Khanlarian, M.** A modified sulfation-roasting-leaching process for recovering Se, Cu, and Ag from copper anode slimes at a lower temperature / M Khanlarian, F. Rashchi, M. Saba // Journal of Environmental Management – 2019 – Vol. 235 – p. 303-309.

182.**Habashi, F.** Handbook of extractive metallurgy. Vol. IV: Ferroalloy metals, alkali metals, alkaline earth metals, authors, name index, subject index / F. Habashi – Weinheim – 1997.

183.**Способ для обработки призабойной зоны пласта** [Текст]: пат. 2581859 Рос. Федерация: МПК C09K 8/528 / Фахретдинов Р.Н.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "ХимСервисИнжиниринг" – № 2015107903/03; заявл. 10.03.2015; опубл. 20.04.2016, Бюл. № 11 – 12 с.

184.**Состав для удаления солеотложений сульфатов бария и кальция и способ его применения** [Текст]: пат. 2758371 Рос. Федерация: МПК C09K 8/528 / Магадова Л.А., Силин М.А., Давыдкина Л.Е, Мухин М.М., Юнусов Т.И.; заявитель и патентообладатель Акционерное Общество Малое Инновационное Предприятие Губкинского Университета "ХимекоСервис" (АО МИПГУ "Химеко-Сервис") – № 2020127420; заявл. 17.08.2020; опубл. 28.10.2021, Бюл. № 31 – 13 с.

185.**Способ обработки призабойной зоны пласта** [Текст]: пат. 2232879 Рос. Федерация: МПК E21B 43/22 / Аюян Г.А., Журавлев С.Р.; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество "Октопус" – № 2003100278/03; заявл. 04.01.2003; опубл. 20.07.2004 – 6 с.

186.**Gamal, H**. A novel low-temperature non-corrosive sulfate/sulfide scale dissolver / H. Gamal, S. Elkatany, D. Al Shehri, M. Bahgat // Sustainability – 2020 – Vol. 12 – 2455.

187.**Пискарева, С.К.** Аналитическая химия: Учеб. для сред. спец. учеб. заведений. 2-е изд., перераб. и доп / С.К. Пискарева, К.М. Барашков, К.М. Ольшанова. – М.: Высш. шк., 1994. – 384 с.

188.**Brookins, D. G.** Eh-pH Diagrams for Geochemistry / D. G. Brookins – Albuquerque, New Mexico: Springer Verlag, 1988.

189.**Бредихин, В.Н.** Благородные металлы / В.Н. Бредихин, В.А. Кожанов, Н.А. Маняк и др. - Донецк: ДонНТУ, 2009. – 525 с.

190.**Cemented silver powder** [Text]: pat. 4753782 US. Int. Cl. B22F 1/00, C01G 5/00 / L.G. Gaudino; GTE Products Corporation – app. No. 45808; filled 27.04.1987; published 28.06.1988 – p. 6.

191.Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 14-2020 «Производство драгоценных металлов» / М.: Бюро НДТ, 2020. – 163 с.

192.**Способ получения серебра из промпродуктов, содержащих хлорид серебра** [Текст]: пат. 2185452 Рос. Федерация: МПК C22B 11/00, C22B 3/04 / Мусин Е.Д., Карпузин А.И., Минеев Г.Г.; Открытое акционерное общество "Иргиредмет" – № 2000123428/02; заявл. 11.09.2000; опубл. 20.07.2002 – 5 с.

193.**Hsu, P.C.** Recovery of silver from waste silver chloride for MEO system / P.C. Hsu, Z. Chiba, B.J. Schumacher, L.C. Murguia, M.G. Adamson – Lawrence Livermore National Laboratory, 1996. – p. 14.

194.**Огородников, С.К.** Формальдегид / С.К. Огородников – Л.: Химия, 1984 – 280 с.

195.**Лазарев, Н.В.** Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, пер. и доп. В трех томах. Том I Органические вещества / Н.В. Лазарев, Э.Н. Левина – Л.: Химия, 1976 – 592 с.

196.**Способ аффинажа серебра** [Текст]: пат. 2535266 Рос. Федерация: МПК C22B 11/00, C22B 3/06, C22B 3/20 / Лобанов В.Г., Лебедь А.Б., Ашихин В.В., Мастюгин С.А., Королев А.А., Маковская О.Ю., Гимгин С.В., Русалев Р.Э. – № 2013114511/02; заявл. 11.09.2013; опубл. 10.10.2014 – 8 с.

197.**Seidell, A**. Solubilities of organic compounds. 3ed., Vol.2. / A. Seidell – New York: D. Van Nostrand Company, 1941 – P. 932.

198.**Зефиров, Н.С.** Химическая энциклопедия. Том 4. / Н.С. Зефиров., Н.Н. Кулов – Научное издательство Большая Российская энциклопедия, Москва, 1995 – 641 с.

199.**Зефиров, Н.С.** Химическая энциклопедия. Том 1. / Н.С. Зефиров., И.Л. Кнунянц, Н.Н. Кулов – Издательство Советская энциклопедия, Москва, 1988 – 625 с.

200.**Garete, A.J.** Eco-Friendly Method of Silver Recovery from Small Scale Mining Waste Solutions / A.J. Garete, T.L. Menor, M.G. Mena // IMPC Eurasia Conference 2019 – Antalya, Turkey – P. 653-662.

201.**Thauer, R.F.** Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria / R.F. Thauer, K. Jungermann, K. Decker // Bacteriological Reviews – 1977 – Vol. 41, №1 – P. 100-180.

202.**Филиппова, В.А.** Общая химия. Учеб.-метод. пособие для студентов 1 курса факультета по подготовке специалистов для зарубежных стран медицинских вузов, обучающихся на русском языке / В.А. Филиппова, А.В. Лысенкова. – Гомель: ГомГМУ, 2016 – 276 с.

203.**Скобелев, Д.О.** Энциклопедия технологий. Эволюция и сравнительный анализ ресурсной эффективности промышленных технологий / Д.О. Скобелев – СПб.: «Реноме», 2019 – 824с.

204.**Wei, D.** Leaching of gold and silver from anode slimes with inorganic reagents / D. Wei, K.W. Lee, M.S. Lee // Journal of Korean Institute of Resources Recycling – 2017 – Vol. 26, №1 – P. 30-36.

205.**Process for making a silver nitrate solution** [Text]: pat. 2067676A1 Canada: CPC C01G-005/000 / Rosato L., Monette S., Blais M. – № 50344/97; appl. 30.04.1992; publ. 31.10.1993 – 9 p.

206.**Полыгалов, С.Э.** К проблеме снижения объёмов вредных выбросов при аффинаже серебра / С.Э. Полыгалов, Е.А. Шадрина, В.Г. Лобанов // Актуальные проблемы развития технических наук. Сборник статей участников XXII Областного конкурса научно-исследовательских работ «Научный Олимп» по направлению «Технические науки». — Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2020. — С. 18-25.

207.**Polygalov, S.E.** To the Problem of Reducing the Amount of Harmful Emissions when Refining Silver / S.E. Polygalov, S.A. Mastugin, E.A. Shadrina // Solid State Phenomena – 2018 – Vol. 284 – P.877-881.

208.**Карпухин, А.И.** Кислотно-солевой аффинаж золота и серебра. / А.И. Карпухин – Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 2003. – 192 с.

209.**Стрижко, Л.С**. Металлургия золота и серебра. Учебное пособие для вузов / Л.С. Стрижко – М.: «МИСИС», 2001. – 336 с.

210.**Xiao, L**. An environmentally friendly process to selectively recover silver from copper anode slime / L. Xiao, Y.L. Wang, Y. Yu, G.Y. Fu, P.W. Han, Z.H.I. Sun, S.F. Ye // Journal of Cleaner Production – 2018 – Vol. 184 – P.708-716.

211.**ГОСТ Р 59138-2020**. Концентрат оловянный. Технические условия [Текст]:. – Введ. 2020-10-29. М.: Стандартинформ, 2020. – 15 с.

212.**Теребенин, А.Н.** Производство олова и методы обезвреживания газообразных, жидких и твердых отходов / А.Н. Теребенин, Б.И. Коган, Г.А. Бунимович – Новосибирск, 1990. – 108 с.

213.**Куколевский, А.С.** Разработка эффективной технологии извлечения серебра из отходов ювелирной промышленности [Текст]: автореф. дисс… канд. тех. наук: 05.16.02/ Антон Сергеевич Куколевский. – Санкт-Петербург, 2009. – 21 с.

214.**Zeng, H.** Leaching behavior of the main metals from copper anode slime during the pretreatment stage of the kaldor furnace smelting process / H. Zeng, F. Liu, S. Zhou, C. Liao, F. Chen, Y. Zeng // Processes – 2022 – Vol. 10 – 2510.

215.**Оболончик, В.**А. Селениды / В.А. Оболончик – М.: «Металлургия» –1972. – 296 с.

216.**Hait, J.** Processing of copper electrorefining anode slime: a review / J. Hait, R.K. Jana, S.K. Sanyal // Trans. Inst. Min. Metall. C – 2009 – Vol. 118, №4 – P. 240-252.

217. **Li, X.J**. Transformation of selenium-containing phases in copper anode slimes during leaching / X.J. Li, H.Y. Yang, Z.N. Jin, G.B. Chen, L.L. Tong // JOM – 2017 – Vol. 69 – P.1932-1938.

218.**Gonzalez-Ibarra A.A.** Electrochemical study of silver telluride (Ag_2Te): anodic and cathodic potential dependent-reactions in alkaline cyanide solutions / A.A. Gonzalez-Ibarra, F. Nava-Alonso, A. Uribe-Salas // Hydrometallurgy – 2019 – Vol. 183 – P.230-239.

219.**Титова, А.Н.** Исследование автоклавной технологии обезмеживания медеэлектролитных шламов / А.Н. Титова, Е.А. Кузас, К.Л. Тимофеев // // Современные технологии производства цветных металлов : материалы Международной научной конференции, посвященной памяти С. С. Набойченко, Екатеринбург, 27 октября 2023 г. — Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2023. — С. 132-137.

220.**Rodriguez-Rodriguez, C.** Pyrargyrite (Ag3SbS3): Silver and antimony dissolution by ozone oxidation in acid media / C. Rodriguez-Rodriguez, F. Nava-Alonso, A. Uribe-Salas, J. Vinals // Hydrometallurgy – 2016 – Vol. 164 – P.15-23.

221.**Способ получения аффинированного серебра** [Текст]: пат. 2280086 Рос. Федерация: МПК C22B 11/00, C22B 3/06, C25C 1/20 / Котухова Г.П., Анисимова Н.Н., Тер-Оганесянц А.К., Хабирова Е.К., Шестакова Р.Д., Дылько Г.Н., Барышев А.А., Горшков В.И.; ОАО «Горно-металлургическая компания «Норильский никель» – № 2004130330/02; заявл. 18.10.2004; опубл. 27.03.2006 – 8 с.

222.**Способ извлечения серебра из шламов** [Текст]: пат. 2312911 Рос. Федерация: МПК C22B 11/00, C22B 3/06 / Шипачев В.А., Горнева Г.А.; Институт неорганической химии им А.В. Николаева Сибирского отделения РАН – № 2006121626/02; заявл. 19.06.2006; опубл. 20.12.2007 – 6 с.

223.**Zhao, X.** Atomic insights into hydrogen peroxide decomposition on the surface of pure and pre-treated silver: a reactive molecular dynamics simulation study / X. Zhao, Y. Feng, B. Zhang, X. Wei // Applied Surface Science – 2024 – Vol. 644 – 158701.

224. **Goszner, K.** The decomposition of hydrogen peroxide on silver-gold alloys / K. Goszner, H. Bischof // Journal of Catalysis – 1974 – Vol. 32 – P.175-182.

225.**Коренман, И.М.** Новые титриметрические методы / И.М. Коренман – М.: Химия. – 176 с.

226.**Martinez, L.L.** Kinetics of the dissolution of pure silver and silver-gold alloys in nitric acid solution / L.L. Martinez, M. Segarra, M. Fernandez, F. Espiell // Metallurgical Transactions B – 1993 – Vol. 24B – P. 827-837.

227.**El-Gawad, H.A.** Silver withdrawal from X-Ray waste via leaching and sorption techniques: Appraisal ideal treatment factors / H.A. El-Gawad, H.A. Zahran // Egyptian Journal of Chemistry – 2023 – Vol. 66, №5 – P. 509-522.

228.**Aydogan, S.** The novelty of silver extraction by leaching in acetic acid with hydrogen peroxide as an organic alternative lixiviant for cyanide / S. Aydogan, M. Motasim, B. Ali // Heliyon – 2024 – Vol.10 – E24784.

229.**Именохоев, И.** Технология СВЧ-Нагрева: потенциал и границы / И. Именохоев, Х. Виндсхаймер, Р. Вайтц, Н. Кинтсель, Х. Линн // Scope. Hoppenstedt Publishing – 2005 – №2 – с. 16.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Результаты рентгенофазового анализа образцов шламов и продуктов их переработки

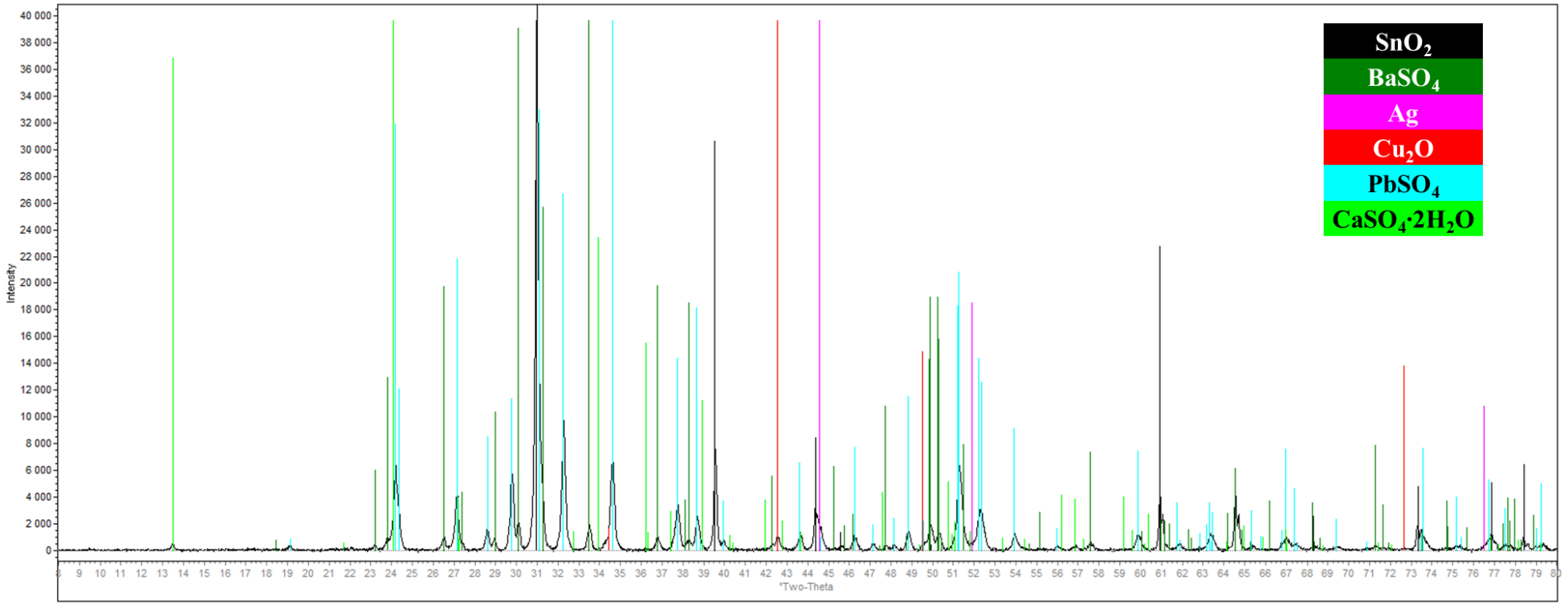


Рисунок А.1 – Дифрактограмма образца шлама ЭРВМ (*шлам-1*)

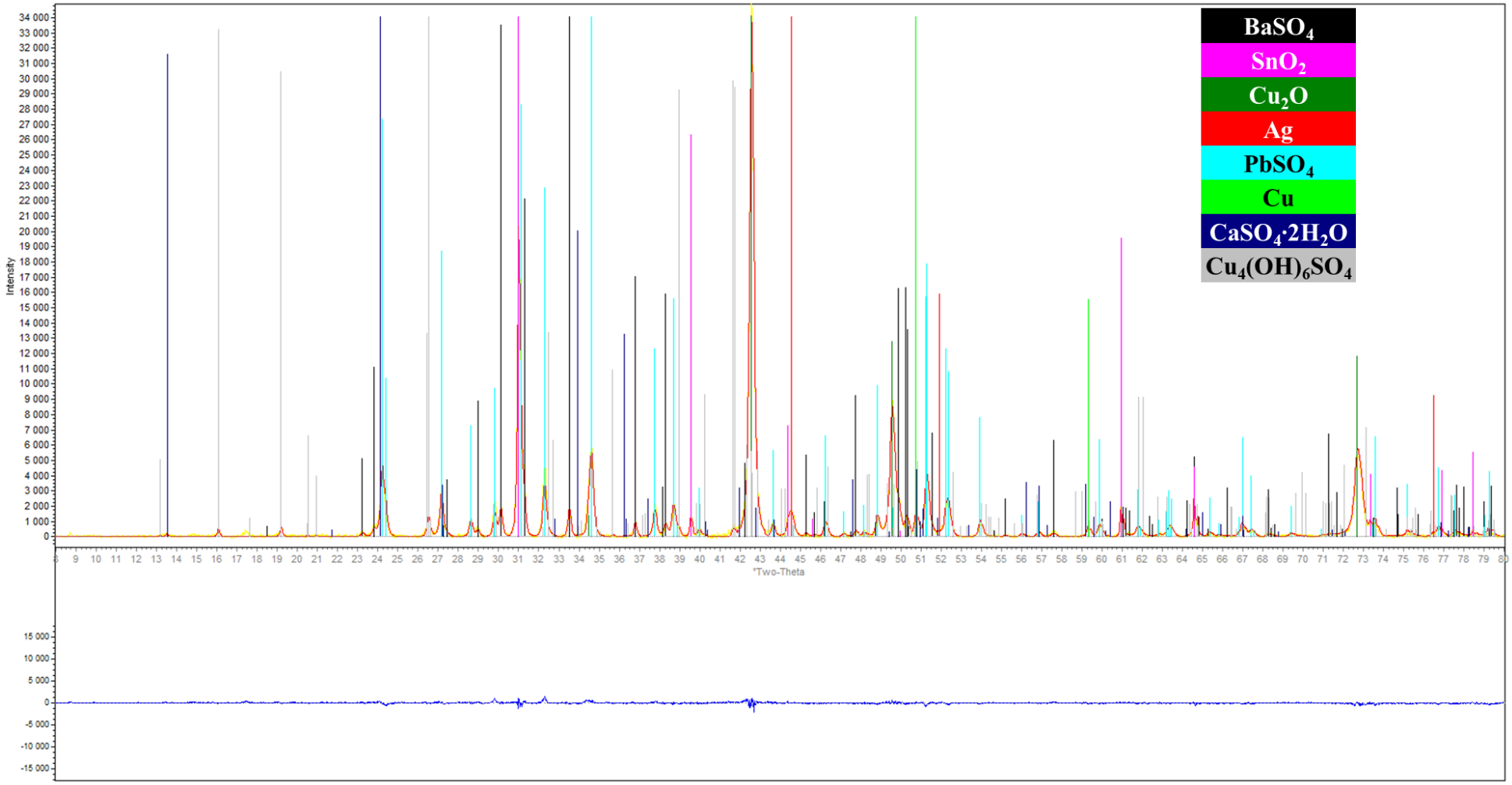


Рисунок А.2 – Дифрактограмма образца шлама ЭРВМ (*шлам-2*)

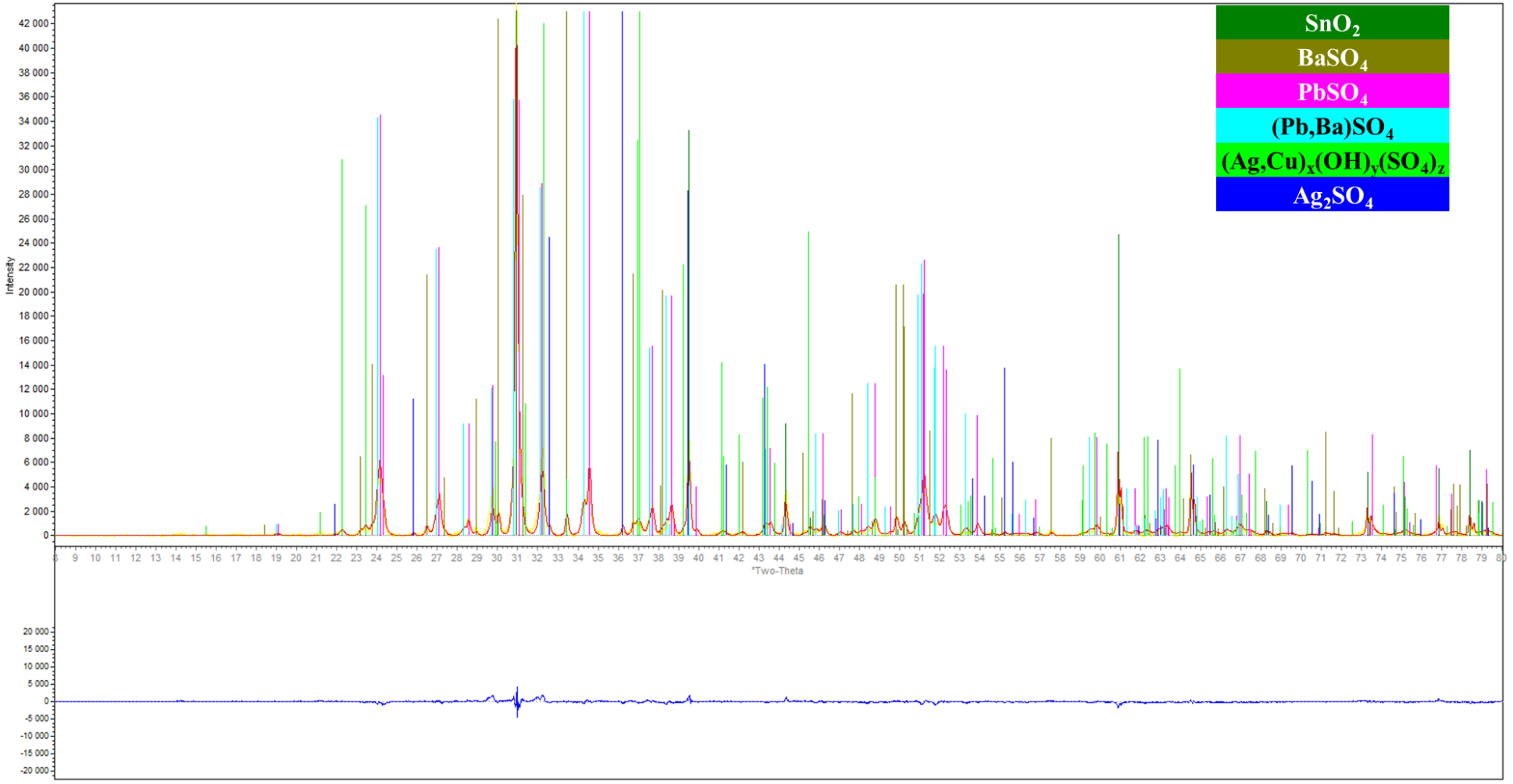


Рисунок А.3 – Дифрактограмма образца огарка шлама ЭРВМ (*шлам-1*) после обжига при 500 ºС

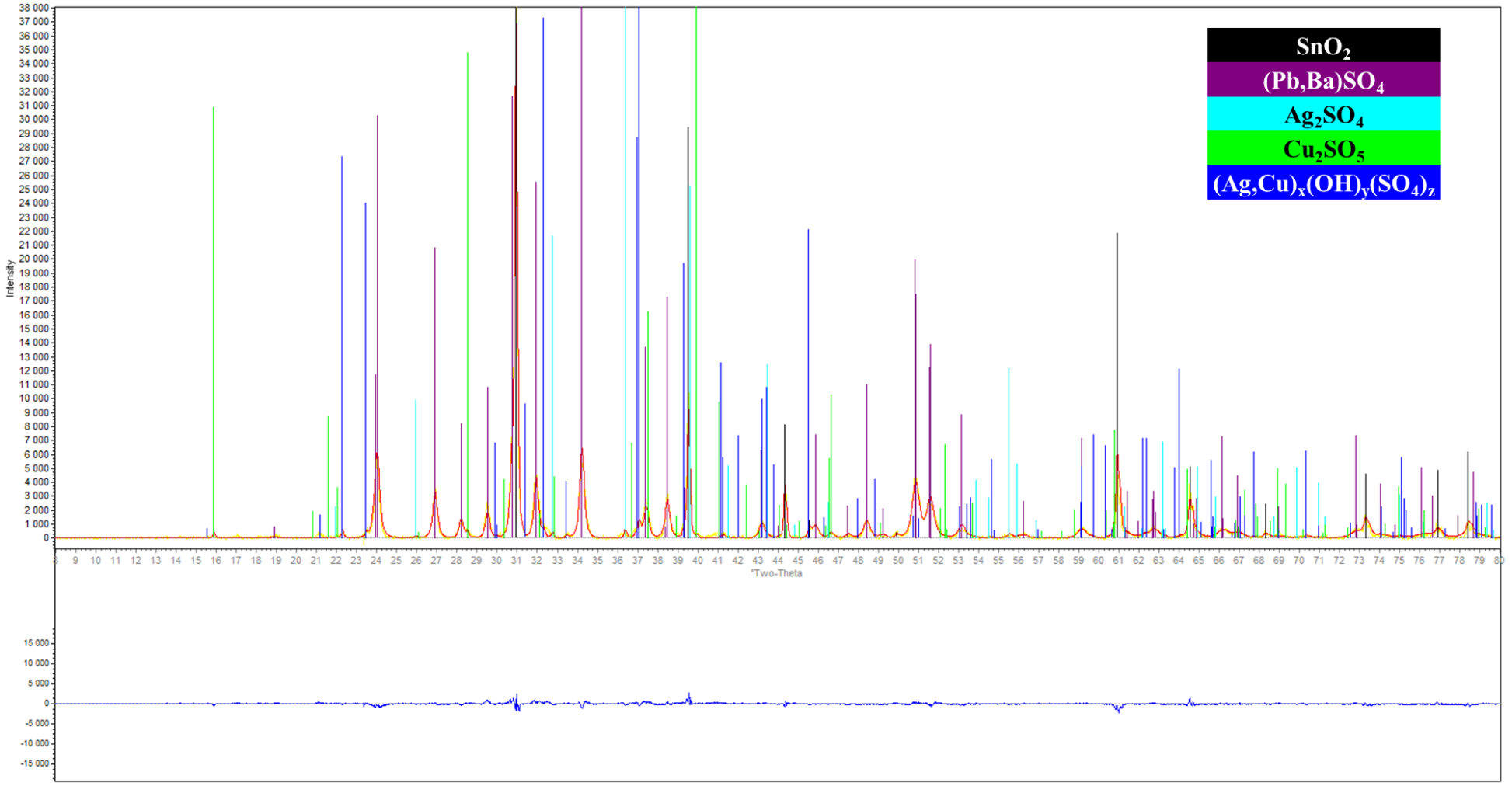


Рисунок А.4 – Дифрактограмма образца огарка шлама ЭРВМ (*шлам-1*) после обжига при 600 ºС

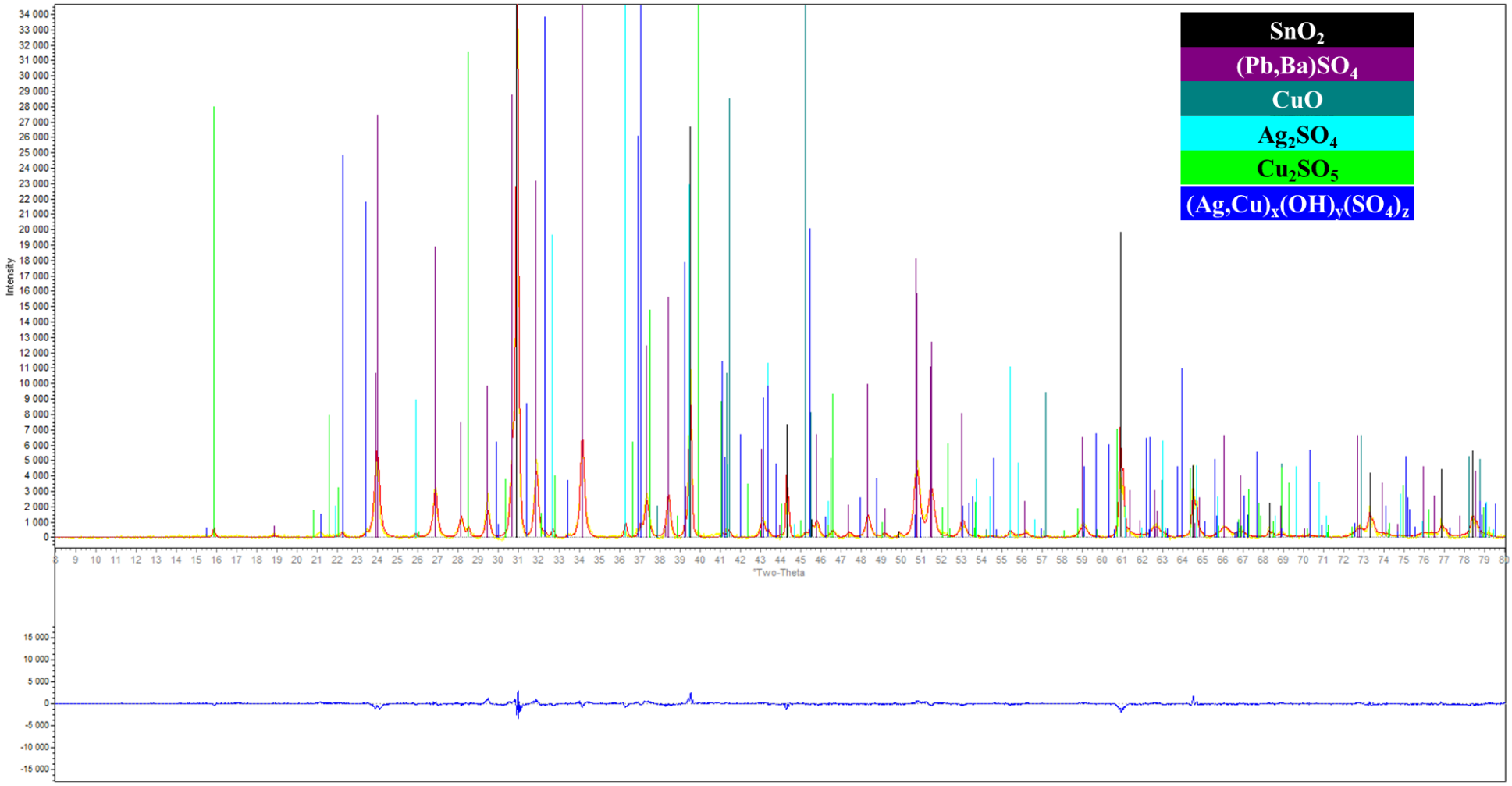


Рисунок А.5 – Дифрактограмма образца огарка шлама ЭРВМ (*шлам-1*) после обжига при 700 ºС

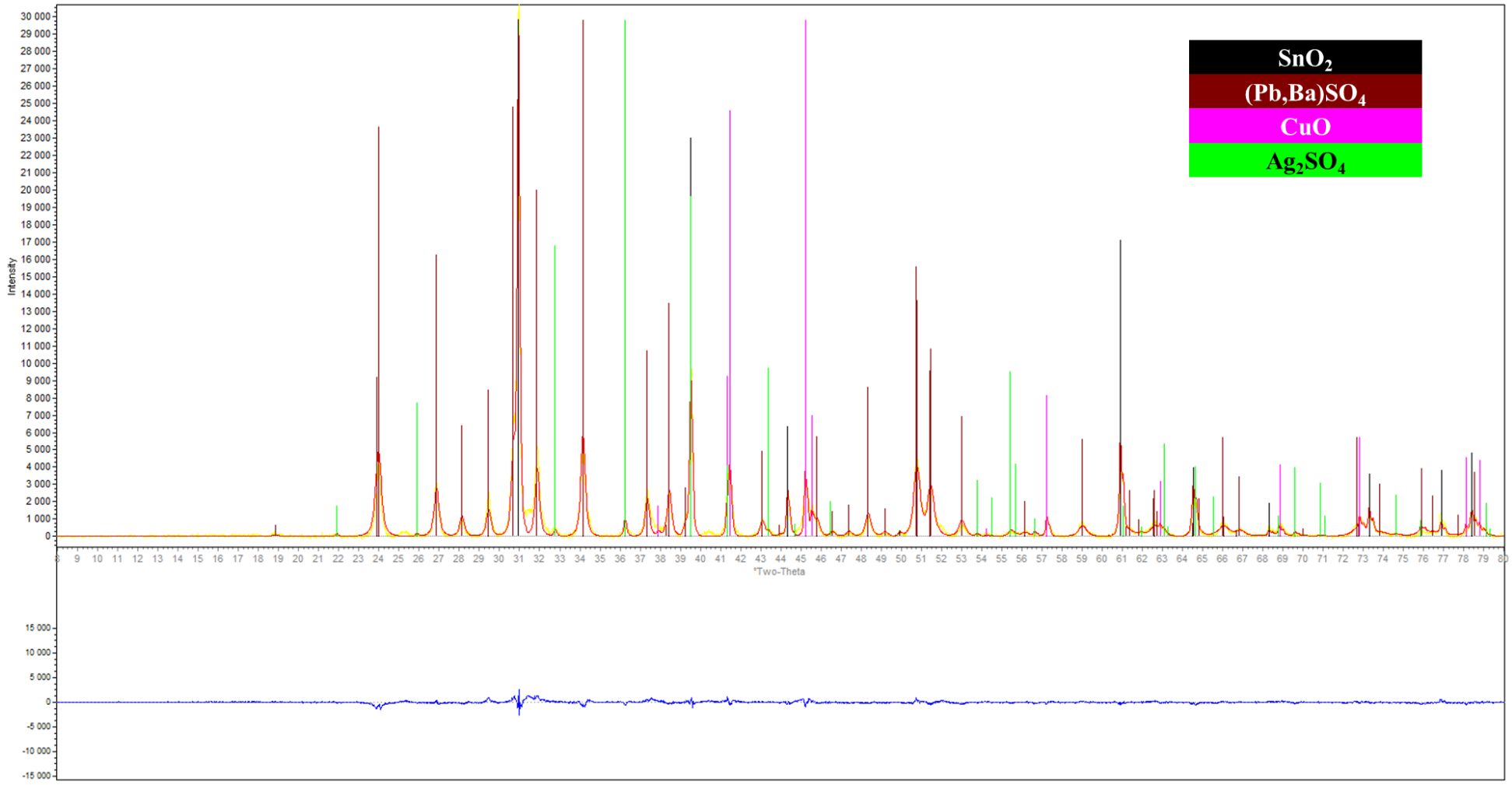


Рисунок А.6 – Дифрактограмма образца огарка шлама ЭРВМ (*шлам-1*) после обжига при 800 ºС

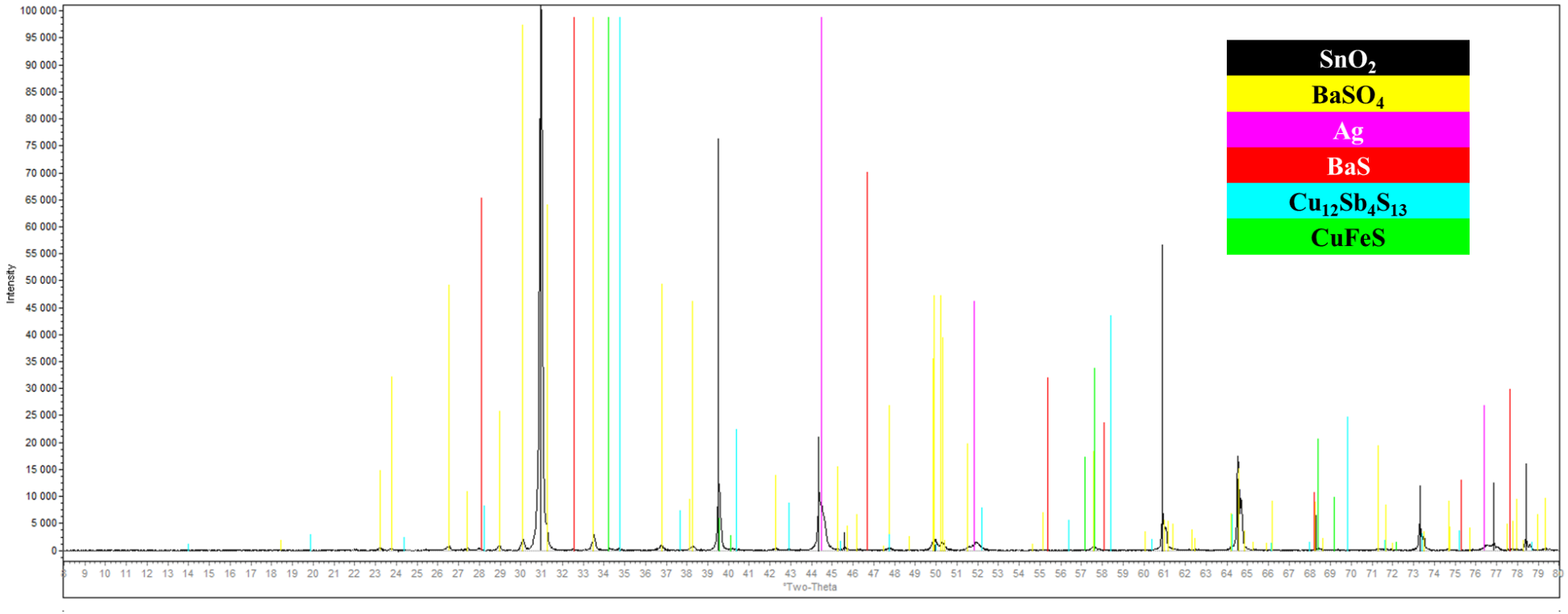


Рисунок А.7 – Дифрактограмма образца шлама ЭРВМ после последовательного удаления меди, свинца и бария (*шлам-2*)

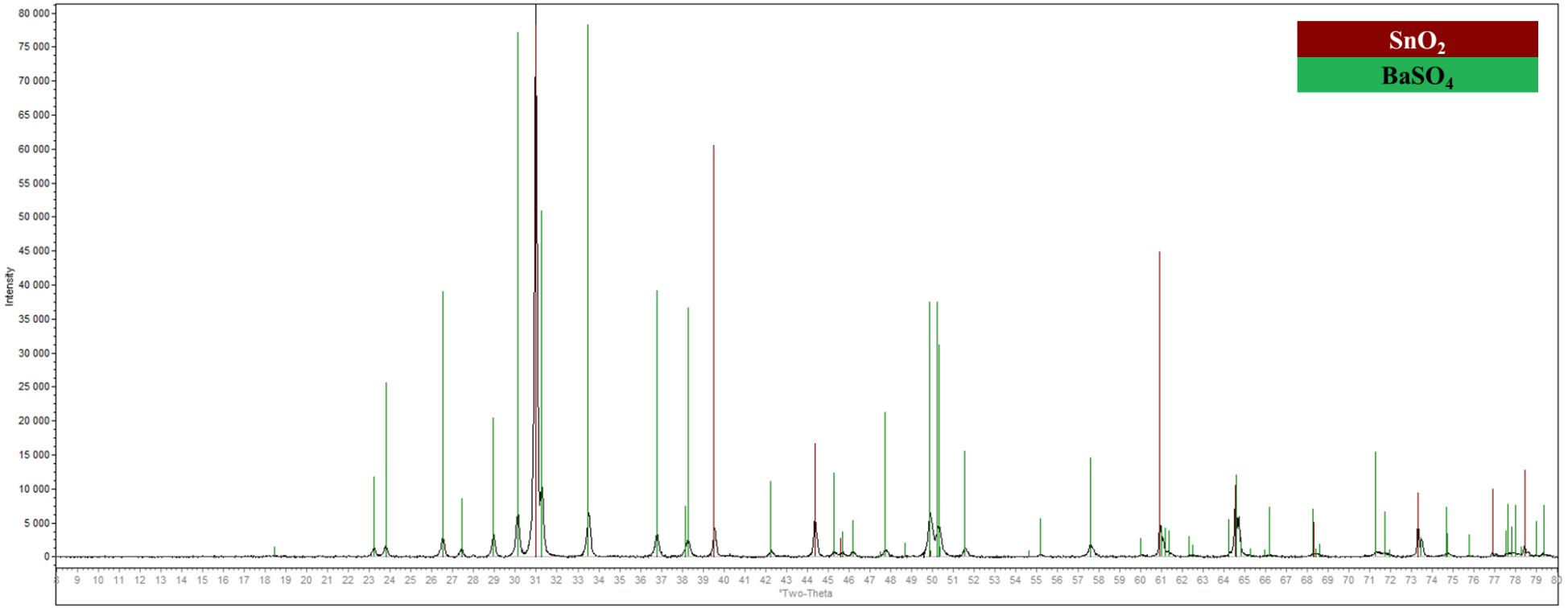


Рисунок А.8 – Дифрактограмма образца оловянного концентрата, полученного комбинацией *модулей 1 и 2* (*шлам-2*)

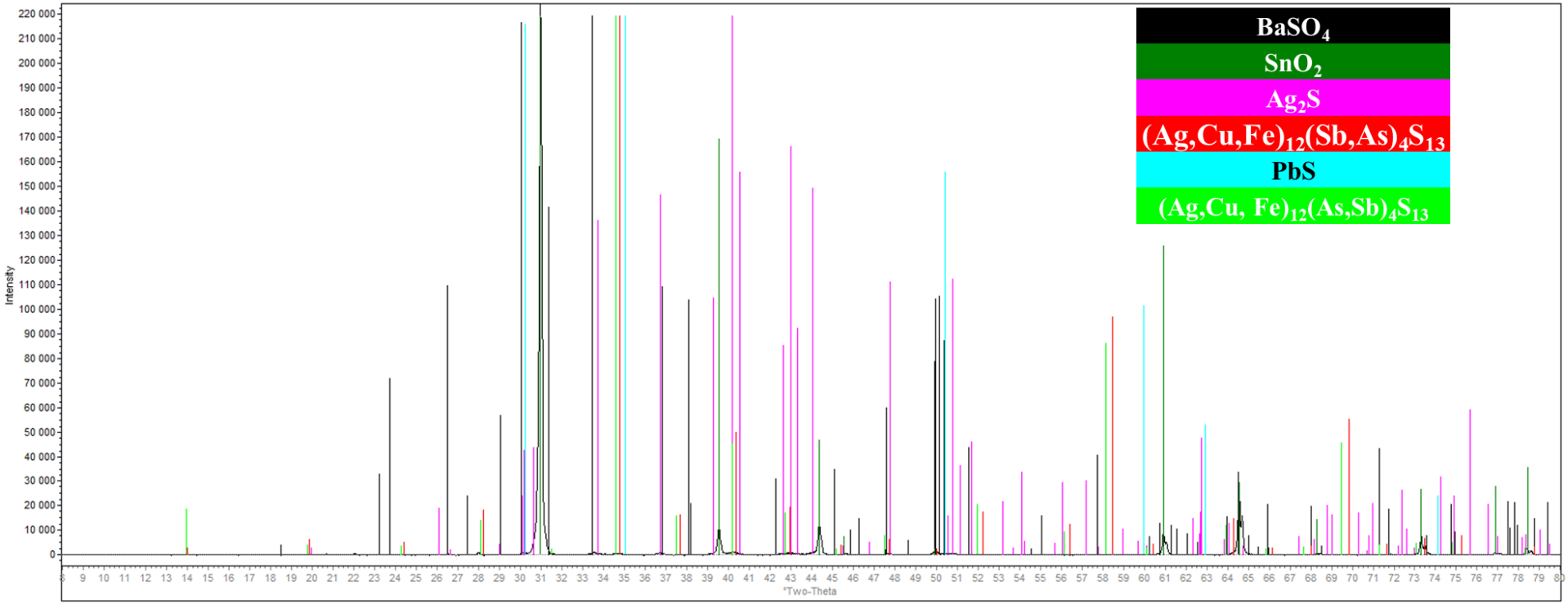


Рисунок А.9 – Дифрактограмма образца осадка азотнокислотного выщелачивания в присутствии пероксида водорода (*шлам-2*)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Методика «Расчет энтальпии образования сложных соединений с учетом долевого вклада энергий связей»

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
(НИТУ МИСИС)

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке и инновациям
НИТУ МИСИС

_____ М.Р. Филонов

«03» июня 2024 г.

М.П.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С УЧЕТОМ ДОЛЕВОГО ВКЛАДА ЭНЕРГИЙ СВЯЗЕЙ

Лист утверждения

341.2024.ПМ

Подпись и дата | Инв. № дубл. | Взам. инв. № | Подпись и дата | Инв. № подл.

СОГЛАСОВАНО
Заведующий кафедрой ЦМиЗ

_____ В.П. Тарасов

«03» июня 2024 г.

УТВЕРЖДЕН
2024.ПМ-ЛУ

Методика расчета энтальпии образования сложных соединений с учетом долевого вклада энергий связей

Расчет

341.2024.ПМ

Подпись и дата	Инв. № дубл.	Взам. инв. №	Подпись и дата	Инв. № подл.

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	341.001.2024.ПМ		
Разраб.		Выдыш С.О.		30.06.24	Программа и методика расчета	Лит.	Лист 2 / Листов 12
		Богатырева Е.В.		30.06.24			
Н. контр.		Чукина Е.В.		30.06.24	НИТУ МИСИС		
Утв.		Тарасов В.Д.		03.06.24			

Содержание

1. Общие положения 4

2. Данные для расчета 4

3. Условия расчета 5

4. Расчет 6

4.1 Расчет суммы энтальпии образования простых составляющих 6

4.2 Расчет энергии взаимного влияния атомов с учетом долевой (фракционный) вклад энергий связей между атомами 7

4.3 Расчет энергии изменения координационного числа катионов 8

5. Заключение 9

Список использованных источников 10

Приложение А 11

1. Общие положения

1.1 Объектом расчета являются сложные соединения (кристаллогидраты, двойные и основные соли) с известной структурой кристаллической решетки и взаимосвязями внутри нее.

1.2 Задача расчета - математическая оценка энтальпии образования сложного соединения.

1.3 Данная методика расчета является уточнением оценки энтальпии образования сложных соединений, разработанной Зуевым В.В. (1) [1,2] с разработанным в трудах [3-6] уточнением, связанным с изменением координационного числа катиона:

$$\Delta H^{o}_{298}((M_1)_{k_1}(M_2)_{k_2}\ldots(M_n)_{k_n}A_m) = \Delta H^{o}_{298}(ЭПС) + \Delta H^{o}_{298}(BBA) + \Delta H^{o}_{298}(ИКЧ) =$$
$$= \sum_{n=1}^{x}\left[x_n \cdot \Delta H^{o}_{298}((M_n)_{y_n}A_{z_n})\right] - \sum_{i=1}^{(n\cdot x)-1}\left[k_i \sum_{j=i+1}^{i+1}\left(\frac{\Delta ЭО_{ij}}{0{,}102}\right)^2\right] + \sum_{n=1}^{(n\cdot x)-1}\left[k_n \cdot E((M_n)A_{КЧ\,compl} \rightarrow (M_n)A_{КЧ})\right], \quad (1)$$

где $\Delta H^{o}_{298}((M_1)_{k_1}(M_2)_{k_2}\ldots(M_n)_{k_n}A_m)$ – энтальпия образования сложного соединения;

$\Delta H^{o}_{298}(ЭПС)$ - сумма энтальпий образования простых составляющих;

$\Delta H^{o}_{298}(BBA)$ - энергия взаимного влияния катионов;

$\Delta H^{o}_{298}(ИКЧ)$ - энергия изменения координационного числа катиона;

$\Delta H^{o}_{298}((M_n)_{y_n}A_{z_n})$ – энтальпия образования простого соединения (оксида, галогенида и др.) [7];

k – коэффициент при катионе;

m – коэффициент при анионе;

n – количество разноименных катионов;

x – количество одноименных простых соединений;

i, j – индексы менее и более электроотрицательности атомов в паре, связанных в структуре минерала/соединения через общий атом $(M_i–A–M_j / A_i–M–A_j)$;

ЭО – электроотрицательность атома [8];

$E((M_n)A_{КЧ\,compl} \rightarrow (M_n)A_{КЧ})$ – энергия изменения координационного числа катиона при переходе от простого кристалла ($(M_n)_{y_n}A_{z_n}$) к сложному соединению ($(M_1)_{k_1}(M_2)_{k_2}\ldots(M_n)_{k_n}A_i$)

1.4 Разработанная методика учитывает долевой (фракционный) вклад энергий связей между атомами кристаллической решетки с учетом их электроотрицательностей.

2. Данные для расчета

2.1 Расчет проводится на основе известной структуры кристаллической решетки и взаимосвязей внутри нее.

2.2 Кристаллические структуры и внутренние взаимосвязи подтверждаются научными трудами (статьями, монографиями и т.д.) либо интерактивными онлайн базами по полезным ископаемым и химическим соединениям:

- American Mineralogist Crystal Structure Database (http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php);
- Mineralienatlas - Fossilienatlas (https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Chapter/Mineralogy);
- Mindat.org (https://www.mindat.org/).

3. Условия расчета

3.1 Для расчета энтальпии образования сложного соединения должны быть известны энтальпии образования простых веществ, из которых оно состоит, в твердом агрегатном состоянии.

3.2 Электроотрицательности (ЭО) атомов приведены в таблице 1 [8].

Таблица 1 - Координационные электроотрицательности атомов [8]

Атом (валентность)	КЧ	ЭО	Атом (валентность)	КЧ	ЭО	Атом (валентность)	КЧ	ЭО
H	1	2,1	Cr (III)	6	1,3	Nb (V)	3	1,5
Li	4	1,2	Cr (VI)	4	1,9	Mo (VI)	1	1,8
Li	5	1,1	Mn (II)	4	1,35	Mo (VI)	3	1,6
Li	6	1,0	Mn (II)	6	1,1	Pd (II)	1	1,6
Be	4	1,5	Mn (III)	6	1,2	Ag (I)	2-3	1,4
B	3	2,0	Mn (VII)	4	2,2	Ag (I)	4	1,3
B	4	1,8	Fe_{HS} (II)	4	1,4	Ag(I)	6-8	1,2
C	3	2,6-2,7	Fe_{HS} (II)	6-8	1,2	Cd	4	1,4
N	3	3,0	Fe_{HS} (III)	4	1,6	Cd	6	1,1
Na	6-12	0,9	Fe (VI)	4	1,8	In	6	1,1-1,2
Mg	4	1,5	Fe_{HS} (III)	6	1,4	Sn (IV)	4	1,5
Mg	6	1,3	Fe_{LS} (II-IV)	6	1,6	Sn (IV)	6	1,4
Mg	8	1,2	Fe_{LS} (II-IV)	4	1,8	Sb (III)	3	1,8
Mg	12	1,1	Co_{HS} (II)	6	1,3	Sb (V)	6	1,5
Al	4	1,6	Ni_{HS} (II)	6	1,3	Cs	6-12	0,7
Al	5	1,5	Cu (I)	2	1,5	Ba	6-12	0,9
Al	6	1,4	Cu (II)	4	1,5	Ce (III)	7-10	1,1
Si	4	1,9	Cu (II)	5	1,4	La (III)	7-10	1,1
Si	6	1,7	Cu (II)	6	1,3	Hf (IV)	8	1,4
P	4	2,2	Zn	4	1,5	Ta (V)	4	1,6
S	4	2,6	Zn	5	1,4	Ta (V)	6	1,4
Cl	4	3,1	Zn	6	1,3	W (VI)	4	1,7
K	6-12	0,8	Ge (IV)	4	2,0	W (VI)	6	1,5
Ca	6-12	1,0	As (V)	4	2,1	Pb (II)	4	1,6
Sc	6	1,3	Rb	6-12	0,8	Pb (II)	6-12	1,0
Ti (IV)	4	1,7	Sr	6-12	1,0	Bi (III)	3	1,9
Ti (IV)	6	1,4	Y	8	1,1	Bi (III)	8	1,4
V (III)	6	1,4	Zr (IV)	6	1,5	Th (IV)	8	1,2
V (V)	4	1,9	Zr (IV)	8	1,4	U (IV)	8	1,2
V (V)	6	1,7	Nb (V)	4	1,7	U (VI)	6	1,8

3.3 Энергии изменения координационного числа некоторых катионов приведены в таблице 2 [3-6].

Таблица 2 - Энергия изменения координационного числа некоторых катиона [3-6]

Атом (валентность)	Изменение КЧ	ΔH, кДж/моль	Атом (валентность)	Изменение КЧ	ΔH, кДж/моль
Al	6→5	22,2	Sr	6→12	-110
Ba	6→8	-90	Zr (IV)	7→6	46
Ba	6→9	-110	Zr (IV)	7→8	20
Ba	6→10	-120	La (III)	7→8(9)	-31
Ba	6→12	-136	La (III)	7→12	-33
Ca	6→8	-45	Ce (III)	6+2□→12	-22
Ca	6→9	-50	Pr (III)	6+2□→8	-12
Ca	6→12	-56	Pr (III)	6+2□→12	-21
Cd (II)	6→8	-1	Nd (III)	6+2□→8	4
Cd (II)	6→12	15	Nd (III)	6+2□→12	-19
Cu (II)	4*→4	119	Sm (III)	6+2□→8	20
Cu (II)	4*→5	17,5	Sm (III)	6+2□→12	-16
Cu (II)	4*→6	35	Eu (III)	6+2□→8	34
Cu (III)	4*→6	63	Eu (III)	6+2□→12	-11
Fe (II)	6→8	50	Gd (III)	6+2□→8	33
Fe (II)	6→5	11,1	Gd (III)	6+2□→11	-8
Fe (II)	6→4*	-23	Tb (III)	6+2□→8	50
Hf (IV)	7→6	42	Dy (III)	6+2□→8	56
Hf (IV)	7→8	20	Ho (III)	6+2□→8	63
In (III)	6+2□→6	4,2	Er (III)	6+2□→8	74
Mg	6→4*	9	Tm (III)	6+2□→8	82
Mg	6→7	51	Yb (III)	6+2□→8	87
Mg	6→8	71	Lu (III)	6+2□→8	94
Mn (II)	6→8	28	Y (III)	6+2□→6	24±2
Nb (V)	6→4	6	Y (III)	6+2□→7	45
Pb (II)	4→8	-1,2	Y (III)	6+2□→8	71
Pb (II)	4→12	-3,2	Tb (IV)	8→6	78
Sc (III)	6+2□→6	59	Am (IV)	8→6	112
Sn (II)	4→8	22,4	Pu (IV)	8→6	111
Sr	6→8	-80	Ce (IV)	8→6	128
Sr	6→9	-90	Pr (IV)	8→6	101
Sr	6→10	-100			

Примечание к табл. * - квадратная координация; □ - вакансия

3.4 В расчете приняты следующие допущения:

- связи между катионом металла и водой (водородами в молекуле воды) рассматривается как единичная связь, а связи от водорода, образованные водородными мостиками, к аниону – каждая самостоятельно;

- водородные мостики в составе гидроксогрупп в расчете не учитываются.

4. Расчет

4.1 Расчет суммы энтальпии образования простых составляющих

4.1.1 Выявляются простые составляющие сложного соединения по видам M_iA, M_jA или MA_i и MA_j.

4.1.2 Выписываются энтальпии образования выявленных простых веществ в твердом агрегатном состоянии.

4.1.3 Расчета суммы энтальпии образования простых составляющих выполняется в соответствии с формулой (2):

$$\Delta H^{\circ}_{298}(ЭПС) = \sum_{n=1}^{x}\left[x_n \cdot \Delta H^{\circ}_{298}\left(\left(M_n\right)_{y_n} A_{z_n}\right)\right], \quad (2)$$

где $\Delta H^{\circ}_{298}(ЭПС)$ – сумма энтальпий образования простых составляющих сложного соединения;

$\Delta H^{\circ}\left(\left(M_n\right)_{y_n} A_{z_n}\right)$ – энтальпия образования простого соединения (оксида, галогенида и др.);

n – количество разноименных катионов;

x – количество одноименных простых соединений;

4.2 Расчет энергии взаимного влияния атомов с учетом долевой (фракционный) вклад энергий связей между атомами

4.2.1 Определение межатомных взаимодействий в кристаллической решетке сложного соединения.

Внутри кристаллической решетки определяются все взаимодействия между атомами по схеме M_i-A-M_j (взаимодействия между координационными многогранниками / атомами комплексообразователя) / A_i-M-A_j (взаимодействия между лигандами внутри координационного многогранника). Данные взаимодействия могут быть найдены с помощью таблиц межатомных расстояний и углов связей или вручную по структуре сложного соединения (см. п. 2.2)

4.2.2 Для каждого уникального координационного многогранника устанавливается координационное число атома комплексообразователя.

4.2.3 В соответствии с таблицей 1 определяются электроотрицательности атомов.

4.2.4 Расчета энергии взаимного влияния атомов выполняется в соответствии с формулой (3):

$$\Delta H^{\circ}_{298}(BBA) = \sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N}\left[\frac{1}{КЧ_i}\cdot\left(\sum_{i=1}^{KV_i}\frac{q_i}{\sqrt{Q_i - 1}}\right)\cdot\left(\frac{ЭО_i - ЭО_j}{0{,}102}\right)^2\right] \quad (3)$$

где $\Delta H^{\circ}_{298}(BBA)$ – энергия взаимного влияния атомов;

i, j – индексы менее и более электроотрицательных атомов в паре, связанных в структуре минерала/соединения через общий атом

(M_i–A–M_j / A_i–M–A_j);

КЧ – координационное число атома;

z – счетчик связей координационного числа менее электроотрицательного атома;

q – количество одноименных атомов $M_i(A_i)$, находящихся в связи с более электроотрицательным атомом/ами $M_j(A_j)$ через общий атом *(M_i–A–M_j / A_i–M–A_j)*;

Q – суммарное количество связей общего атома;

ЭО – электроотрицательность атома;

r – показатель, учитывающий варианты взаимодействия водородсодержащих групп (H_2O) в кристаллогидратах (применяется исключительно для кристаллогидратов, принимает значения 4/2; 4/3; 4/4, см. Приложение А);

4.3 Расчет энергии изменения координационного числа катионов

4.3.1 В соответствии с таблицей 1 и п. 4.2.2 определяется наличие катионов, у которых координационное число изменилось при переходе от простого кристалла к сложному соединению.

4.3.2 Установленные значения энтальпии изменения координационного числа катионов применяются для расчета энергии по формуле (4):

$$\Delta H^{\circ}_{298}(ИКЧ) = \sum_{n=1}^{N}\left[k_n \cdot E((M_n)A_{КЧ\,исх/с} \rightarrow (M_n)A_{КЧ})\right] \quad (4)$$

где $\Delta H^{\circ}_{298}(ИКЧ)$ – энергия изменения координационного числа катиона;

k – коэффициент при катионе;

n – количество разноименных катионов;

$E((M_n)A_{КЧ\,исх/с} \rightarrow (M_n)A_{КЧ})$ – энергия изменения координационного числа катиона при переходе от простого соединения $((M_n)_{y_n}A_{x_n})$ к сложному $((M_1)_{k_1}(M_2)_{k_2}...(M_n)_{k_n}A_i)$

4.4 Расчет энтальпии образования сложного соединения выполняется по формуле (5):

$$\Delta H^{\circ}_{298}((M_1)_{k_1}(M_2)_{k_2}...(M_n)_{k_n}A_m) = \Delta H^{\circ}_{298}(ЭПС) - \Delta H^{\circ}_{298}(ВВА) + \Delta H^{\circ}_{298}(ИКЧ), \quad (5)$$

где $\Delta H^{\circ}_{298}((M_1)_{k_1}(M_2)_{k_2}...(M_n)_{k_n}A_m)$ – энтальпия сложного соединения;

$\Delta H^{\circ}_{298}(ЭПС)$ – сумма энтальпий образования простых составляющих сложного соединения;

$\Delta H^{\circ}_{298}(ВВА)$ – энергия взаимного влияния атомов;

$\Delta H^{\circ}_{298}(ИКЧ)$ – энергия изменения координационного числа катиона;

5. Заключение

Определение энтальпии образования сложных соединений по данной методике расчета снижает относительную ошибку до 2 %.

Список использованных источников

1. **Зуев, В.В.** Зависимость энтальпии образования из окислов сложных кристаллов от разности электроотрицательности катионов / В.В. Зуев // Геохимия –1986 – №8 – С. 1160-1169.

2. **Зуев, В.В.** Об оценке энтальпии образования сложных минералов с разносортными катионами / В.В. Зуев // Геохимия –1986 – №7 –С. 961-1167.

3. **Резницкий, Л.А.** Кристаллоэнергетика оксидов. / Л. А. Резницкий. – М: Изд-во АО "Диалог-МГУ", 1998. - 146 с.

4. **Резницкий, Л.А.** Вычисление энтальпий образования манганитов – материалов электронной техники / Л.А. Резницкий, С.Е. Филиппова // Журнал физической химии – 2002 – том 76 – №9 – С. 1543-1552. (натрий)

5. **Филиппова, С.Е.** Вычисление энтальпий образования слоистых перовскитоподобных сегнетоэлектриков $A_{m-n+1}Bi_nB_mO_{3m+3}$ из простых оксидов / С.Е. Филиппова, Л.А. Резницкий // Журнал физической химии – 2003 – том 77 – №2 – С. 246-249. (калий)

6. **Резницкий, Л.А.** Расчет энтальпий сложных оксидов типа перовскита и K2NiF4 из простых оксидов / Л.А. Резницкий // Журнал физической химии – 2001 – том 75 – №8 – С. 1360-1364. (медь)

7. **Лидин, Р.А.** Константы неорганических веществ: справочник / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. –М.: Дрофа, 2008. – 685 с.– ISBN 978-5-358-04347-3.

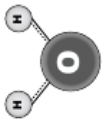
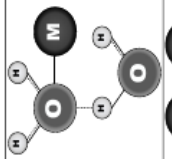
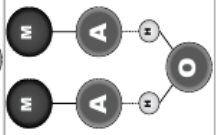
8. **Куликов, Б.Ф.** Минералогический справочник технолога-обогатителя / Б.Ф. Куликов, В.В. Зуев, И.А. Вайншенкер, Г.А. Митенков – Л.: Недра, 1985. – 264 с.

Инв. № подл. | Подпись и дата | Взам. инв. № | Инв. № дубл. | Подпись и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	341.2024.ПМ	Лист 10

Приложение А

Таблица А.1 - Значения показателя г зависимости от вариантов взаимодействия водородсодержащих групп (H_2O) в кристаллогидратах

Показатель «г»	Варианты фрагментов структур кристаллогидратов
4/2	
4/3	
4/4	

Примечание: А - анион, Н - водород в молекуле воды, М - катион металла, О - кислород в молекуле воды

Инв. № подл. | Подпись и дата | Взам. инв. № | Инв. № дубл. | Подпись и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	341.2024.ПМ	Лист 11

Таблица Б.1 – Результаты расчета ΔH^0_{298} соединений по методике «Расчет энтальпии образования сложных соединений с учетом долевого вклада энергий связей»

№	Название минерала/ соединения	Формула минерала/ соединения	Энтальпия образования, кДж/моль				Относительная погрешность расчета (%) по формуле		
			Справочное/ экспериментальное	Расчетное значение по формуле					
				(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1	Девиллин	$CaCu_4(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 3(H_2O)$	-4409,1	-5550,7	-	-4409,3	25,9	-	0,0
2	Лантарит-Ce	$Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	-5673,1	-6186,1	-	-5688,9	9,0	-	0,3
3	Бастнезит-Ce	$Ce(CO_3)F$	-1708,8	-1816,7	-	-1693,9	6,3	-	0,9
4	Гидроксил бастнезит-Ce	$Ce(CO_3)OH$	-1602,4	-1736,2	-	-1586,1	8,3	-	1,0
5	Черчит	$CePO_4 \cdot 2H_2O$	-2514,1	-2527,8	-	-2511,3	0,5	-	0,1
6	Лукасит	$CeTi_2O_6$	-2958,0	-2973,0	-	-2970,2	0,5	-	0,4
7	Биберит	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	-2976,7	-3063,8	-	-2963,2	2,9	-	0,5
8	Оливенит	$Cu_2(AsO_4)(OH)$	-998,0	-1137,7	-	-993,8	14,0	-	0,4
9	Азурит	$Cu_3CO_2(OH)_2$	-1626,0	-1831,3	-1726,3	-1617,9/-1722,9*	12,6	6,2	0,5/6,0*
10	Малахит	$Cu_2CO_3(OH)_2$	-1047,5	-1312,7	-1242,7	-1039,2/-1109,2*	25,3	18,6	0,8/5,9*
11	Либетенит	Cu_2PO_4OH	-1385,7	-1534,9	-1534,9	-1375,9	10,8	10,8	0,7
12	Псевдомалахит	$Cu_5(PO_4)_2(OH_4)$	-3230,1	-3718,8	-3718,8	-3248,0	15,1	15,1	0,6
13	Бонаттит	$CuSO_4 \cdot 3H_2O$	-1684,3	-1783,0	-	-1687,2	5,9	-	0,2
14	Халькантит	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	-2280,0	-2487,2	-	-2279,7	9,1	-	0,0
15	Антлерит	$Cu_3(SO_4)(OH)_4$	-1733,6	-2178,9	-	-1714,1	25,7	-	1,1
16	Брохантит	$Cu_4(SO_4)(OH)_6$	-2194,4	-2850,8	-	-2197,6	29,9	-	0,1
17	Познякит	$Cu_4SO_4(OH)_6 \cdot H_2O$	-2468,2	-2949,6	-	-2466,3	19,5	-	0,1
18	Лангит/ Роуволфит	$Cu_4SO_4(OH)_6 \cdot 2H_2O$	-2785,0	-3344,5	-	-2768,4	20,1	-	0,6
19	Диоптаз	$CuSiO_3 \cdot H_2O$	-1357,7	-1409,0	-	-1344,4	3,8	-	1,0
20	Скородит	$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$	-1508,9	-1646,9	-	-1518,6	9,1	-	0,6
21	Роценит	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$	-2130,0	-2783,1	-	-2125,9	30,7	-	0,2
22	Сидеротил	$FeSO_4 \cdot 5H_2O$	-2424,3	-2572,4	-	-2412,3	6,1	-	0,5
23	Железо сульфат гексагидрат	$FeSO_4 \cdot 6H_2O$	-2719,4	-2844,2	-	-2720,1	4,6	-	0,0
24	Милантерит	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	-3015,0	-3112,2	-	-3014,3	3,2	-	0,0
25	Гидроярозит	$(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	-3741,6	-3774,3	-	-3744,1	0,9	-	0,1
26	Калийярозит	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	-3829,6	-3736,0	-3975,0	-3828,4/-3589,4*	2,4	3,796	0,0/6,3*
27	Лантарит-La	$La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	-5682,3	-6178,1	-	-5680,9	8,7	-	0,0
28	Бастнезит-La	$La(CO_3)F$	-1729,4	-1847,0	-1878,0	-1724,2/-1693,2*	6,8	8,6	0,3/2,1*
29	Гидроксил бастнезит-La	$La(CO_3)OH$	-1628,8	-1778,3	-1809,3	-1623,2/1592,2*	9,2	11,1	0,3/2,2*
30	Термонатрит	$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	-1430,7	-1972,3	-1972,3	-1428,5	37,9	-	0,2
31	Натрия карбонат гептагидрат	$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$	-3199,5	-3482,1	-3482,1	-3202,8	8,8	-	0,1
32	Натроярозит	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	-3783,4	-3729,4	-3942,4	-3804,2/3591,2*	1,4	4,2	0,6/5,1*
33	Гидроксил бастнезит-Nd	$Nd(CO_3)OH$	-1604,9	-1734,5	-	-1589,2	8,1	-	1,0
34	Ретгерсит	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	-2680,1	-2748,8	-	-2668,2	2,6	-	0,4
35	Никель сульфат гексагидрат	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	-2669,8	-2772,8	-	-2671,6	3,9	-	0,1
36	Моренозит	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	-2973,3	-3040,8	-	-2972,4	2,3	-	0,0
37	Плюмбоярозит	$Pb_{0,5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	-3603,6	-3598,6	-3600,2	-3601,7/-3600,1*	0,1	0,1	0,1/0,1*
38	Лантарит-Pr	$Pr_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$	-5692,3	-6188,4	-	-5705,4	8,7	-	0,2
39	Бианкит	$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$	-2774,1	-2907,9	-	-2782,6	4,8	-	0,3
40	Госларит	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	-3077,0	-3151,8	-	-3083,4	2,4	-	0,2

* Значение рассчитано без учета энергии изменения координационного числа катиона при переходе от простого соединения ($(M_n)_{y_n} A_{x_n}$) к сложному ($(M_1)_{x_1} (M_2)_{x_2} ... (M_n)_{x_n} A_y$)

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Приоритетные справки на изобретения, разработанные в рамках диссертационной работы

Форма № 94 ИЗ, ПМ, ПО-2016

Федеральная служба по интеллектуальной собственности
Федеральное государственное бюджетное учреждение

«Федеральный институт промышленной собственности»
(ФИПС)

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993 Телефон (8-499) 240-60-15 Факс (8-495) 531-63-18

УВЕДОМЛЕНИЕ О ПРИЕМЕ И РЕГИСТРАЦИИ ЗАЯВКИ

14.03.2024	014838	2024106716
Дата поступления	*Входящий №*	*Регистрационный №*

ФИПС ОТД № 17
ПОСТУПЛЕНИЯ
14.03.2024
оригинала документов заявки на выдачу патента на изобретение (получается Роспатентом)
СОВЦО Ю.Д.

(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ № (заполняется Роспатентом)

ВХОДЯЩИЙ № (заполняется Роспатентом)

(85) ДАТА ПЕРЕВОДА международной заявки на национальную фазу

(86) (регистрационный номер международной заявки и дата международной подачи, установленные получающим ведомством)

(87) (номер и дата международной публикации международной заявки)

(96) (номер европейской заявки и дата ее подачи)

(97) (номер и дата публикации европейской заявки)

АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ
(указываются адрес, фамилия, имя, отчество (при наличии) или полное (сокращенное (при наличии) наименование юридического лица)
119991, Москва, ГСП-1, В-49, Ленинский проспект д.4, НИТУ МИСИС
Отдел интеллектуальной собственности

Телефон: (495) 955-00-39 Факс (при наличии):

Адрес электронной почты (при наличии):

КОНТАКТНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ СВЯЗИ С ЗАЯВИТЕЛЕМ (ПАТЕНТООБЛАДАТЕЛЕМ) (для представления третьим лицам, для публикации)

АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ
(заполняется при подаче заявки на выдачу патента на секретное изобретение)

ЗАЯВЛЕНИЕ о выдаче патента на изобретение

В Федеральную службу по интеллектуальной собственности (Роспатент)
Бережковская наб., д. 30, корп. 1, г. Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация

(54) НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ обезмеживания шламов электролитического рафинирования вторичной меди

(71) ЗАЯВИТЕЛЬ (указываются фамилия, имя, отчество (при наличии) физического лица или полное наименование юридического лица (согласно учредительным документам), адрес места жительства или адрес в пределах места нахождения, название страны и почтовый индекс)

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», RU
Российская Федерация, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, д.4, стр.1

☐ изобретение создано за счет средств федерального бюджета
Заявитель является:
☐ государственным заказчиком ☐ муниципальным заказчиком работ (указать полное наименование работ)

☐ исполнителем по:
☐ государственному контракту ☐ муниципальному контракту
☐ соглашению о предоставлении субсидии
☐ гранту
☐ государственному заданию
☐ инициативному заданию
работ

ИДЕНТИФИКАТОРЫ ЗАЯВИТЕЛЯ

ОГРН 1027739439749

КПП 770601001

ИНН 7706019535

СНИЛС (при наличии):

ДОКУМЕНТ, удостоверяющий личность (вид, серия и номер)

КОД СТРАНЫ RU

Общее количество документов в листах	29	Лицо, зарегистрировавшее документы
Из них: - количество листов комплекта изображений изделия *(для промышленного образца)*	0	Совцо Ю.Д.
Количество платежных документов	2	

Сведения о состоянии делопроизводства по заявкам размещаются в Открытых реестрах на сайте ФИПС по адресу: www.fips.ru/registers-web

Форма № 94 ИЗ, ПМ, ПО-2016

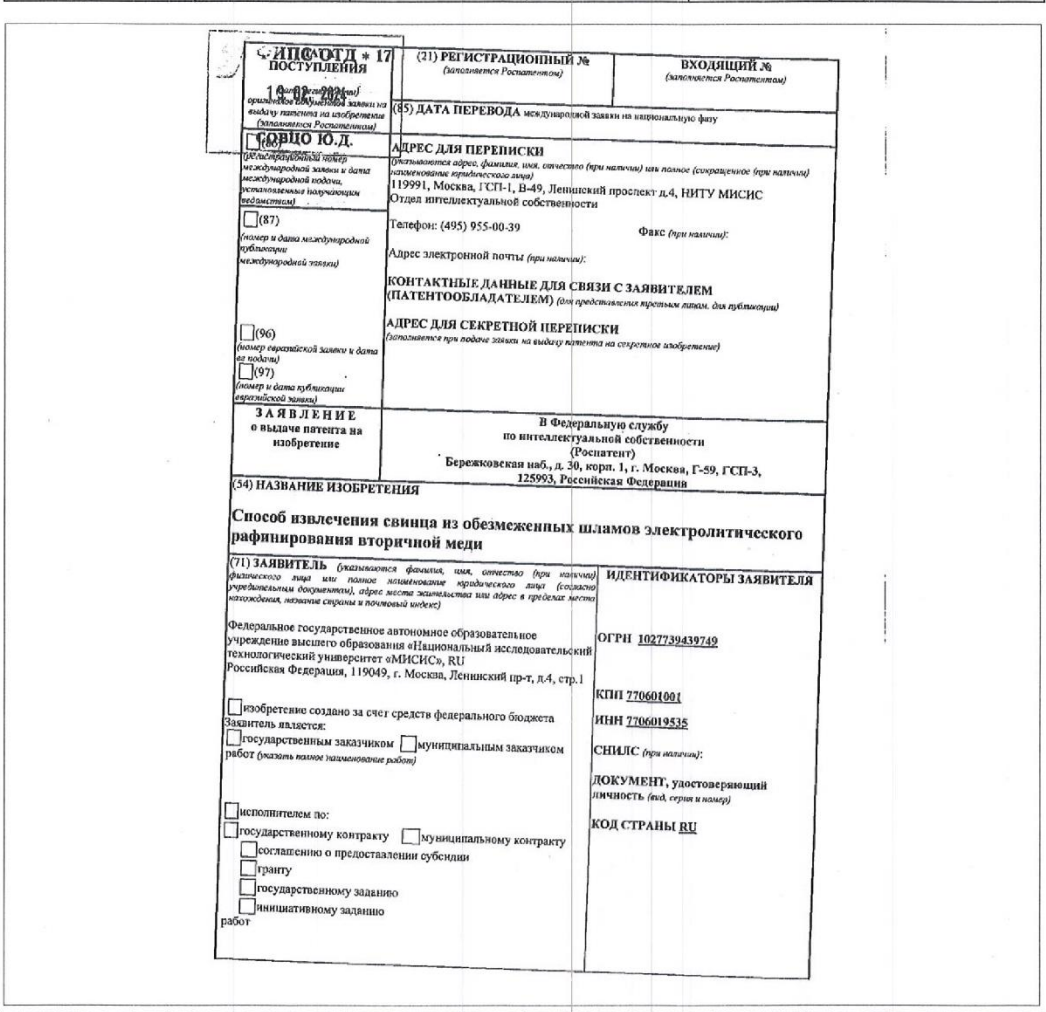
Федеральная служба по интеллектуальной собственности
Федеральное государственное бюджетное учреждение

«Федеральный институт промышленной собственности»
(ФИПС)

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993 **Телефон (8-499) 240-60-15 Факс (8-495) 531-63-18**

УВЕДОМЛЕНИЕ О ПРИЕМЕ И РЕГИСТРАЦИИ ЗАЯВКИ

19.02.2024	009085	2024104105
Дата поступления	*Входящий №*	*Регистрационный №*



ИПС ОТД № 17
ПОСТУПЛЕНИЯ
19.02.2024
(дата поступления оригинала документа заявки на выдачу патента на изобретение (заполняется Роспатентом))
СОВЦО Ю.Д.

(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ № (заполняется Роспатентом)
ВХОДЯЩИЙ № (заполняется Роспатентом)

(85) ДАТА ПЕРЕВОДА международной заявки на национальную фазу

(86) (регистрационный номер международной заявки и дата международной подачи, устанавливаемые получающим ведомством)

(87) (номер и дата международной публикации международной заявки)

(96) (номер евразийской заявки и дата ее подачи)

(97) (номер и дата публикации евразийской заявки)

АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ
(Указываются адрес, фамилия, имя, отчество (при наличии) или полное (сокращенное (при наличии) наименование юридического лица)
119991, Москва, ГСП-1, В-49, Ленинский проспект д.4, НИТУ МИСИС
Отдел интеллектуальной собственности
Телефон: (495) 955-00-39 Факс (при наличии):
Адрес электронной почты (при наличии):

КОНТАКТНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ СВЯЗИ С ЗАЯВИТЕЛЕМ (ПАТЕНТООБЛАДАТЕЛЕМ) (для представителя третьим лицам, для публикации)

АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ
(заполняется при подаче заявки на выдачу патента на секретное изобретение)

ЗАЯВЛЕНИЕ о выдаче патента на изобретение

В Федеральную службу по интеллектуальной собственности (Роспатент)
Бережковская наб., д. 30, корп. 1, г. Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация

(54) НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ извлечения свинца из обезмеженных шламов электролитического рафинирования вторичной меди

(71) ЗАЯВИТЕЛЬ (указываются фамилия, имя, отчество (при наличии) физического лица или полное наименование юридического лица (согласно учредительным документам), адрес места жительства или адрес в пределах места нахождения, название страны и почтовый индекс)

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», RU
Российская Федерация, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, д.4, стр.1

ИДЕНТИФИКАТОРЫ ЗАЯВИТЕЛЯ

ОГРН 1027739439749

КПП 770601001

ИНН 7706019535

СНИЛС (при наличии):

ДОКУМЕНТ, удостоверяющий личность (вид, серия и номер)

КОД СТРАНЫ RU

☐ изобретение создано за счет средств федерального бюджета
Заявитель является:
☐ государственным заказчиком ☐ муниципальным заказчиком работ (указать полное наименование работ)

☐ исполнителем по:
☐ государственному контракту ☐ муниципальному контракту
☐ соглашению о предоставлении субсидии
☐ гранту
☐ государственному заданию
☐ инициативному заданию
работ

Общее количество документов в листах	29	Лицо, зарегистрировавшее документы
Из них: - количество листов комплекта изображений изделия *(для промышленного образца)*	0	Совцо Ю.Д.
Количество платежных документов	2	
Сведения о состоянии делопроизводства по заявкам размещаются в Открытых реестрах на сайте ФИПС по адресу: www.fips.ru/registers-web		

Форма № 94 ИЗ, ПМ, ПО-2016

Федеральная служба по интеллектуальной собственности
Федеральное государственное бюджетное учреждение

«Федеральный институт промышленной собственности»
(ФИПС)

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993 Телефон (8-499) 240-60-15 Факс (8-495) 531-63-18

УВЕДОМЛЕНИЕ О ПРИЕМЕ И РЕГИСТРАЦИИ ЗАЯВКИ

19.02.2024	009084	2024104104
Дата поступления	*Входящий №*	*Регистрационный №*

ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ ФИПС ОТД-17 19.02.2024 (дата регистрации) оригиналов документов заявки на выдачу патента на изобретение (заполняется Роспатентом)

(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ № (заполняется Роспатентом) 2024104104

ВХОДЯЩИЙ № (заполняется Роспатентом) 009084

(85) ДАТА ПЕРЕВОДА международной заявки на национальную фазу

(86) (номер и дата поступления международной заявки и дата международной подачи, установленные получающим ведомством)

(87) (номер и дата международной публикации международной заявки)

(96) (номер евразийской заявки и дата ее подачи)

(97) (номер и дата публикации евразийской заявки)

АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ (указываются адрес, фамилия, имя, отчество (при наличии) или полное (сокращенное (при наличии) наименование юридического лица)
119991, Москва, ГСП-1, В-49, Ленинский проспект д.4, НИТУ МИСИС
Отдел интеллектуальной собственности

Телефон: (495) 955-00-39 Факс (при наличии):

Адрес электронной почты (при наличии):

КОНТАКТНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ СВЯЗИ С ЗАЯВИТЕЛЕМ (ПАТЕНТООБЛАДАТЕЛЕМ) (для представления третьим лицам, для публикации)

АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ (заполняется при подаче заявки на выдачу патента на секретное изобретение)

ЗАЯВЛЕНИЕ о выдаче патента на изобретение

В Федеральную службу по интеллектуальной собственности (Роспатент) Бережковская наб., д. 30, корп. 1, г. Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация

(54) **НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Способ переработки обезмеженных шламов электролитического рафинирования вторичной меди

(71) **ЗАЯВИТЕЛЬ** (указываются фамилия, имя, отчество (при наличии) физического лица или полное наименование юридического лица (согласно учредительным документам), адрес места жительства или адрес в пределах места нахождения, наименование страны и почтовый индекс)

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», RU
Российская Федерация, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, д.4, стр.1

☐ изобретение создано за счет средств федерального бюджета
Заявитель является:
☐ государственным заказчиком ☐ муниципальным заказчиком работ (указать полное наименование работ)

☐ исполнителем по:
☐ государственному контракту ☐ муниципальному контракту
☐ соглашению о предоставлении субсидии
☐ гранту
☐ государственному заданию
☐ инициативному заданию
работ

ИДЕНТИФИКАТОРЫ ЗАЯВИТЕЛЯ

ОГРН 1027739439749

КПП 770601001

ИНН 7706019535

СНИЛС (при наличии):

ДОКУМЕНТ, удостоверяющий личность (вид, серия и номер)

КОД СТРАНЫ RU

Общее количество документов в листах	29	Лицо, зарегистрировавшее документы
Из них: - количество листов комплекта изображений изделия *(для промышленного образца)*	0	Совцо Ю.Д.
Количество платежных документов	2	

Сведения о состоянии делопроизводства по заявкам размещаются в Открытых реестрах на сайте ФИПС по адресу: www.fips.ru/registers-web

Форма № 94 ИЗ, ПМ, ПО-2016

Федеральная служба по интеллектуальной собственности
Федеральное государственное бюджетное учреждение

«Федеральный институт промышленной собственности»
(ФИПС)

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993 Телефон (8-499) 240-60-15 Факс (8-495) 531-63-18

УВЕДОМЛЕНИЕ О ПРИЕМЕ И РЕГИСТРАЦИИ ЗАЯВКИ

12.07.2024	043758	2024119722
Дата поступления	*Входящий №*	*Регистрационный №*

ФИПС ОТД • 17

ДАТА (дата регистрации) оригиналов документов заявки: 12. 07. 2024	(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ №	ВХОДЯЩИЙ №
	(85) ДАТА ПЕРЕВОДА международной заявки на национальную фазу	
☐ (86) ШУБИНА Т.А. (номер и дата подачи международной заявки в виде международной подачи, уполномоченное получающее ведомством)	АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ (почтовый адрес, фамилия и инициалы или наименование адресата) 119633, Москва, а/я 7, Степановой О.В.	
☐ (87) (номер и дата международной публикации международной заявки)	Телефон: +79037889516 Факс: Адрес электронной почты: : s7889516@gmail.com	
☐ (96) (номер евразийской заявки и дата ее подачи)	АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ (заполняется при подаче заявки на секретное изобретение)	
☐ (97) (номер и дата публикации евразийской заявки)		
ЗАЯВЛЕНИЕ о выдаче патента на изобретение	В Федеральную службу по интеллектуальной собственности Бережковская наб., д. 30, корп. 1, г. Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация	

(54) НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ
СПОСОБ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АНОДНЫХ ШЛАМОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ ВТОРИЧНОЙ МЕДИ

(71) ЗАЯВИТЕЛЬ (фамилия, имя, отчество (последнее – при наличии) физического лица или наименование юридического лица (согласно учредительным документам), место жительства или место нахождения, название страны в почтовый индекс)	ИДЕНТИФИКАТОРЫ ЗАЯВИТЕЛЯ
1. Общество с ограниченной ответственностью «Лаборатория Инновационных Технологий» (ООО «ЛИТ») (141090, Московская область, г.Королёв, (Юбилейный мкр.), ул.Пионерская, д.1/4, помещ. XXXIX комната № 13) 2. Общество с ограниченной ответственностью «ПромТехРециклинг» (ООО «ПромТехРециклинг») (443086, г. Самара, ул. Ерошевского, д.20, 2 этаж, комната 42, кабинет 3)	ОГРН 1. 1115018099196 2. 1027728002598 КПП 1. 501801001 2. 631601001 ИНН 1. 5018133995 2. 7728264160
Заявитель является: ☐ государственным заказчиком ☐ муниципальным заказчиком –	СНИЛС

(74) ПРЕДСТАВИТЕЛЬ (ПРЕДСТАВИТЕЛИ) ЗАЯВИТЕЛЯ (указываются фамилия, имя, отчество (последнее – при наличии) лица, назначенного заявителем сами предоставляет для ведения дел по получению патентов от его имени в Федеральной службе по интеллектуальной собственности или являющегося таковым в силу закона)	☒ патентный поверенный ☐ представитель по доверенности ☐ представитель по закону
Фамилия, имя, отчество (последнее – при наличии) Степанова Оксана Владимировна Адрес: 119633, Москва, а/я 7, Степановой О.В. Срок представительства (если в заявлении приложена доверенность представителя заявителя, срок может не указываться)	Телефон: +7 903 788 95 16 Адрес электронной почты: s78895t6@gmail.com Регистрационный номер патентного поверенного 1877

Общее количество документов в листах	14	Лицо, зарегистрировавшее документы
Из них: - количество листов комплекта изображений изделия *(для промышленного образца)*	0	Шубина Т.А.
Количество платежных документов	0	

Сведения о состоянии делопроизводства по заявкам размещаются в Открытых реестрах на сайте ФИПС по адресу: www.fips.ru/registers-web

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Поисковые исследования разложения сульфида серебра в обогащенном по благородным металлам шламе ЭРВМ

В рамках диссертационной работы было выявлено наличие значительной доли сульфида серебра в составе обогащенного по благородным металлам шлама, которая составляет 42 % от общего количества серебра. Необходимость его разрушения вызвана снижением показателей азотнокислотного выщелачивания серебра в присутствии пероксида водорода.

Согласно исследованиям, приведенным в диссертационной работе, при азотнокислотном выщелачивании без пероксида извлечение серебра в раствор составило 97 % серебра с получением осадка, содержащего 1,12 % Ag. Поэтому по окончании процесса азотнокислотного выщелачивания металлического серебра из обогащенного по БМ металлам шлама возможно окисление сульфида серебра добавкой новой порции концентрированной азотной кислоты в раствор выщелачивания. Однако это снижает эффект нейтрализации образования нитрозных газов.

Для окисления сульфида серебра возможна реализация процесса окислительного обжига [2,119]. Известно, что окисление сульфидов протекает в интервале температуре 500-600 ºС [119]. Но реализация технологического узла обжига имеет существенные недостатки:

– низкая производительность;

– энергоемкость;

– высокие капитальные и эксплуатационные затраты.

Альтернативой обжигу может служить применение менее энергоемкого процесса – СВЧ-обработки. В открытых литературных источниках представлена скорость нагрева Ag_2S составляющая 120 °С/мин при мощности СВЧ-обработки 1000 Вт [116]. С учетом возможного спекания и оплавления обрабатываемого материала при воздействии СВЧ ее мощность должна составлять не более 600 Вт [94].

С учетом вышеописанного проведены поисковые исследования по СВЧ-обработке обогащенного по БМ шлама при мощности воздействия 530 Вт при продолжительности от 3,0 до 8,5 минут (рисунок В.1). Установлено, что нагрев происходит из середины материала постепенно распространяется наружу с изменением цвета материала с черного на бежевый в точках, вероятно означающий успешно прошедшее окисление сульфидов.

При СВЧ-обработке (530 Вт) обогащенного по БМ шлама в тигле интенсивность нагрева увеличивается: начало реакции окисления начинается уже через 45 секунд, что может быть вызвано высотой слоя материала, что требует дополнительных исследований.

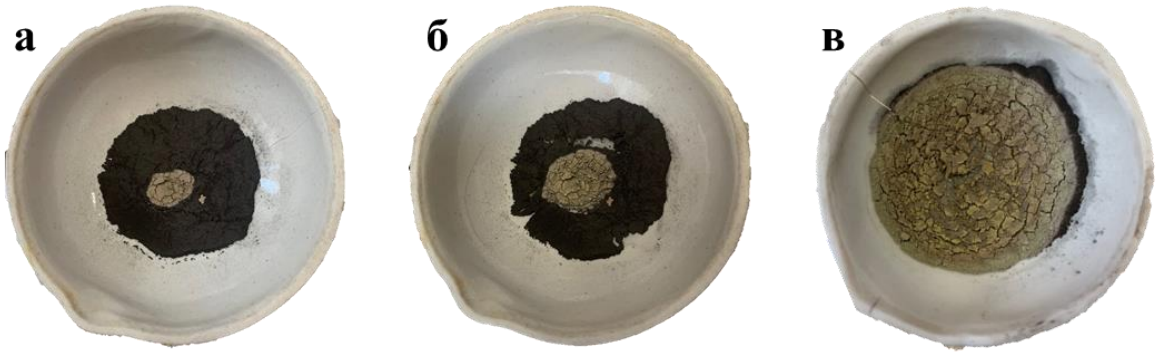


Рисунок В.1 – Шлам после СВЧ-обработке при ее мощности 530 Вт и продолжительности, мин: а) 3,0; б) 4,5; в) 8,5.

На полученном после СВЧ-обработки при 530 Вт и продолжительности 8,5 минут (рисунок В.1в) проведено азотнокислотное выщелачивание в присутствии пероксида, согласно рекомендуемым технологическим режимам (C_{HNO_3}=1,5 моль/л; $C_{H_2O_2}$=1,65 моль/л; Ж:Т=4:1, t=45…65 °С; $\tau \geq 1$ ч). Извлечение серебра из шлама обогащенного по БМ шлама после СВЧ-обработки составило 97,5 % при остаточном содержании 1,02 % Ag в шламе, что соотносится с результатами азотнокислотного выщелачивания без пероксида водорода.

Согласно проведенным исследованием обосновано применение предварительной СВЧ-обработки для окисления сульфидов серебра для повышения извлечения серебра в раствор при последующем азотнокислотным выщелачиванием шлама. Но очевидно, что техническая реализации должна сопровождаться перемешиванием материала при СВЧ-обработки для повышения производительности процесса, что возможно при применении вращающихся трубчатых СВЧ-печей [229].

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

СОГЛАСОВАНО
Проректор по науке и инновациям
НИТУ «МИСиС»
_____/М.Р. Филонов/
«27» октября 2022 г.

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор ООО «ЛИТ»
_____/ А.В. Солодовников /
«20» октября 2022 г.

АКТ
укрупненных лабораторных испытаний гидрометаллургической переработки шламов электролитического рафинирования вторичной меди

В период июль – август 2022 года на опытном участке ООО «Лаборатория инновационных технологий» (ООО «ЛИТ») (г. Королев) проведены укрупненные лабораторные испытания гидрометаллургической переработки образцов обезмеженных шламов электролитического рафинирования вторичной меди ООО «ПромТех Рециклинг» состава (в % масс.) : 25,450-27,450 Pb; 23,350-24,190 Ba; 13,010-13,960 Sn; 3,870-6,020 Ag; 4,450-5,000 S; 0,377-0,467 Cu; 0,0090-0,0101 Au и др. Разовая загрузка шламов для испытаний составила 0,5 – 1,0 кг.

При проверке разработанной технологии получены следующие результаты:

1. Высокие показатели процесса ацетатного выщелачивания двух образцов обезмеженных шламов электролитического рафинирования вторичной меди подтвердили универсальность технологического решения и возможность селективного извлечения свинца (93,28…96,25 %) на первом этапе переработки с последующим получением сульфата свинца качества, по предварительной оценке соответствующего марке «Ч» ГОСТ 10539-74. Свинец (II) сернокислый. Выход продукта составил 34,5-36,0 % от веса шлама, взятого на переработку;
2. Царсководочное выщелачивание осадка ацетатного выщелачивания и последующее осаждение из растворов выщелачивания концентрата благородных металлов (БМ) обеспечило извлечение золота в концентрат БМ на уровне 77,11-77,47 %, выход концентрата БМ 0,4-4,0 %. от веса шлама, взятого на переработку. Содержание целевых компонентов в концентрате БМ, в % масс.: 0,168-1,770 Au; 3,620-5,420 Ag, 0,35-0,50 Pd.
3. Тиосульфатное выщелачивание осадка царсководочного выщелачивания обеспечило до 99,92 % извлечения серебра из обезмеженного шлама. При этом выход нерастворимого осадка (соединений Sn, Ba и др.) составил 55,70 % от веса шлама, взятого в переработку, а содержание компонентов в нем, в % масс.: менее 0,001 Au; менее 0,005 Ag; 40,300 Ba; 20,720 Sn; 9,200 S и др.

Рекомендуемые условия и последовательность операций переработки обезмеженного шлама электролитического рафинирования вторичной меди, обеспечивающие сквозное извлечение из обезмеженного шлама указанных элементов в готовую продукцию из шлама (%):

- меди – 95-96;
- свинца – 93-96;
- серебра – до 95-96;
- золота - 77-78, палладия - до 67, платины – до 25%, соответственно, следующие:

- Ацетатное выщелачивание (Т:Ж=1:5; $[CH_3COOH]$=300 г/л; τ=1 ч);
- Осаждение сульфата свинца (расход $H_2SO_{4(конц.)}$ по СНК; τ=0,5 ч);
- Царсководочное выщелачивание (Т:Ж=1:6; t=80 °С; τ=1,0-1,5 ч)
- Осаждение концентрата БМ (расход осадителя по СНК; t=40 °С; τ=1,5 ч)

- Тиосульфатное выщелачивание (Т:Ж=1:8; [$Na_2S_2O_3$]=0,6 моль/л; τ=1 ч);
- Осаждение сульфида серебра (расход осадителя по СНК; t=40 °С; τ=0,5 ч).

Предлагаемый вариант гидрометаллургической технологии переработки обезмеженных шламов электролитического рафинирования вторичной меди имеет перспективы внедрения и использования в производстве.

От ООО «ЛИТ»
Заместитель генерального директора
по науке, к.т.н. Ж.Н. Галиева

От НИТУ «МИСиС»
Профессор кафедры Цветных металлов и золота, д.т.н. Е.В. Богатырева

Аспирант кафедры Цветных металлов и золота С.О. Выдыш