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

Выдыш Степан Олегович

ПОВЫШЕНИЕ КОМПЛЕКСНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ ВТОРИЧНОЙ МЕДИ

Специальность 2.6.2 – Металлургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва, 2024

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении диссертационной работы обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи работы, обозначены научная новизна и практическая значимость, изложены положения, выносимые на защиту.

В главе 1 приведен анализ рынка первичной и вторичной рафинированной меди, обобщены тенденции развития спроса и предложения на рафинированную медь. Особенностью шламов ЭРВМ является повышенное содержание олова и никеля и пониженное – селена и теллура, что объясняется совместной переработкой ломов цветных металлов и медьсодержащих отходов других производств.

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. Уменьшение вредного влияния пирометаллургического способа (плавка на сплав Доре) на окружающую среду, увеличение извлечения благородных металлов и предотвращение возврата основного количества примесей на плавку меди возможно при реализации гидрометаллургической переработки шламов электролитического рафинирования меди. Однако гидрометаллургические технологии не нашли широкого применения для переработки шламов из-за малой эффективности разделения компонентов; низкой комплексности перерабатываемого сырья и др.

Дан анализ существующих способов переработки шламов и показано, что низкое содержание селена и теллура в составе шлама ЭРВМ делает нецелесообразным применение капиталоемкого сернокислотного автоклавного обезмеживания, а классический способ атмосферного сернокислотного выщелачивания требует нагрева пульпы и имеет низкую удельную производительность по обезмеженному шламу. Интенсификация обезмеживания шламов в растворе серной кислоты может быть достигнута введением в систему пероксида водорода в качестве окислителя металлической меди и других компонентов. Установлена

перспективность альтернативного сернокислотному способу – обезмеживание в аммиачно-аммонийных системах, характеризующееся автокаталитическим механизмом растворения металлической меди (1-3):

$$Cu+2NH_3+0{,}25O_2+0{,}5H_2O = [Cu(NH_3)_2]^+ + OH^- \quad (1)$$

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

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + Cu = 2[Cu(NH_3)_2]^+ \quad (3)$$

Запатентованные гидрометаллургические способы извлечения свинца из шламов предполагают продолжительную их обработку концентрированными растворами щелочей и NaCl при повышенных температурах или применение специфических реагентов и не обеспечивают извлечение свинца выше 80 %, тогда как способ карбонизации обезмеженного шлама раствором соды с последующим ацетатным выщелачиванием свинца позволяет извлекать свинец (более 90 %), но требует введения в схему дополнительных операций и не исключает перехода Ag в раствор.

В результате критического анализа опубликованных результатов исследований сформулированы цель и задачи работы.

В главе 2 изложены методики исследований и характеристики образцов шламов ЭРВМ.

Гранулометрический и химический составы объектов исследования – шламов ЭРВМ предприятия ООО "ПромТех Рециклинг" приведены в таблицах 1-2.

Таблица 1 – 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		1,88	4,09	9,49	16,7	22,8	29,3	37,0	48,2	69,7	600

Таблица 2 – 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	Итого
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

Гранулометрический состав объектов исследования *шлама-1* и *шлама-2* представлен более 80 % частицами крупностью менее 33,5 и 48,2 мкм, соответственно, что благоприятно для гидрометаллургической переработки.

Выявлены значительные колебания химического состава шламов ЭРВМ (таблица 2), предположительно обусловленные составом исходного сырья для рафинирования меди, режимами процесса, поэтому выполнен фазовый анализ и расчет рациональных составов:

– *шлама-1*, в % масс: 24,95 $PbSO_4$; 19,97 SnO_2; 13,13 $BaSO_4$; 9,06 Cu_2O; 4,11 Ag; 2,00 $CuPbSO_4(OH)_2$; 2,00 $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$; 1,29 AgCl; 1,00 SiO_2; 0,52 Cu_2Se; 0,40 Ag_2Te; 0,37 Ag_2Se и 21,20 Прочие;

– *шлама-2,* в % масс: 26,30 Cu_2O; 13,52 $PbSO_4$; 9,26 $BaSO_4$; 6,40 $Cu_4(OH)_6SO_4$; 4,72 SnO_2; 2,00 Cu; 1,47 Ag; 1,21 SiO_2; 1,00 AgCl; 0,29 Ag_2Te; 0,04 Ag_2Se; 0,03 Cu_2Se и 33,76 Прочие.

Обнаружены новые фазы, соответствующие вторичным минералам меди: линариту $CuPbSO_4(OH)_2$, кобяшевиту $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ и брошантиту $Cu_4(OH)_6SO_4$. Установлено, что около 47 % от общей массы *шлама-1* составляют свинец- и олово-содержащие соединения, извлечение которых в технологии переработки шламов на сплав Доре не предусмотрено. Содержание в *шламе-1* меди соответствует 9,62 %, (из них 83,7 % связано в Cu_2O, остальное распределено между $CuPbSO_4(OH)_2$, $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ и др.), а серебра 5,60 % (73,4 %, которого находится в шламе в металлическом состоянии, 17,3 % в виде хлорида серебра, остальное в виде теллурида и селенида серебра). *Шлам-2* характеризуется высоким содержанием меди (55,12 %), которая распределена между Cu_2O; $Cu_4(OH)_6SO_4$; металлической Cu и прочими на 42,4; 6,5; 3,6 и 47,5 %, соответственно, и более низким содержанием серебра (2,43 %), которое сосредоточено на 69,1 %, а остальное в хлориде, селениде и теллуриде.

Анализы составов объекта исследования и продуктов его переработки проводились с использованием современных аттестованных методик и методов исследований: *просвечивающая электронная микроскопия* (микрозондовый анализ) – сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) фирмы Hitachi High-Technologies Corporation S-3400N, оснащенный рентгеновским энерго-дисперсионным спектрометром NORAN, *рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализ* – WorkStation ARL9900. *Гранулометрический анализ* объекта исследования выполнен на лазерном анализаторе размеров частиц МикроСайзер-201. *Анализ плотности* объекта исследования проведен с использованием гелиевого пикнометра AccuPyc 1340. Концентрации ионов меди, серебра, свинца и бария в растворах определены титриметрическими, фотоколориметрическими и гравиметрическими методами.

В главе 3 представлены результаты комплексных исследований возможности селективного разделения макрокомпонентов ЭРВМ (Cu, Ag, Pb, Sn, Ba) в системах 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.

Для термодинамического анализа систем выщелачивания с учетом особенностей фазового состава шламов ЭРВМ разработана методика «Расчет энтальпии образования сложных соединений с учетом долевого вклада энергий связей» для определения энтальпии образования кристаллогидратов, двойных и основных солей со средней ошибкой расчета до 1-2 % по уравнению (4):

$$\Delta H^0_{298}((M_1)_{k_1}(M_2)_{k_2}\ldots(M_n)_{k_n}A_m) = \\ = \sum_{n=1}^{N}\left[x_n \cdot \Delta H^0_{298}((M_n)_{y_n}A_{x_n})\right] - \sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N}\left[\frac{1}{КЧ_i}\cdot\left(\sum_{z=1}^{КЧ_i}\frac{q_z}{\sqrt{Q_z-1}}\right)\cdot\left(\frac{ЭО_i^r - ЭО_j^r}{0{,}102}\right)^2\right] + \sum_{n=1}^{N}\left[k_n \cdot E((M_n)A_{КЧsimple} \rightarrow (M_n)A_{КЧ})\right] \quad (4)$$

где $\Delta H^0((M_1)_{k_1}(M_2)_{k_2}...(M_n)_{k_n}A_m)$ – энтальпия сложного вещества; $\Delta H^0((M_n)_{y_n}A_{x_n})$ – энтальпия простого вещества (например, 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 – суммарное количество связей общего атома; q – количество одноименных атомов $M_i(A_i)$, находящихся в связи с более электроотрицательным атомом/ами $M_j(A_j)$через общий атом $(M_i–A–M_j/\ A_i–M–A_j)$; 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 ($(M_1)_{k_1}(M_2)_{k_2}...(M_n)_{k_n}A_m$)

Рассчитанная по разработанной методике энтальпия образования $Cu_4(OH)_6SO_4$ составила -2198 кДж/моль, что отличается на 0,1 % от табличного значения, а для $CuPbSO_4(OH)_2$ и $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6·4H_2O$, сведения о которых отсутствуют в справочной литературе, -1337 и -4178 кДж/моль, соответственно.

Системы шлам–H_2SO_4–H_2O, шлам–H_2SO_4–H_2O_2–H_2O. Для обоснования вероятности и режимов низкотемпературного гидрометаллургического вскрытия компонентов шлама ЭРВМ (*шлама-1*), обусловленного особенностями его качественного и количественного состава, выполнен термодинамический анализ систем 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 термодинамически вероятен переход только меди в раствор серной кислоты, в том числе и из $CuPbSO_4(OH)_2$ и $Cu_5(SO_4)_2(OH)_6·4H_2O$, тогда как в системе шлам–H_2SO_4–H_2O_2–H_2O термодинамически вероятно совместное выщелачивание меди и серебра, кроме серебра, находящегося в составе AgCl. Перспективность совместного извлечения Cu и Ag в раствор сернокислотного выщелачивания шлама ЭРВМ в присутствии H_2O_2 обусловлена простотой их последующего селективного разделения – осаждением AgCl из раствора добавлением NaCl.

Установленная термодинамическая вероятность совместного извлечения Cu и Ag из шлама ЭРВМ в системе шлам–H_2SO_4–H_2O_2–H_2O подтверждена технологическими исследованиями выщелачивания *шлама-1* раствором серной кислоты 150 г/л, в присутствии 2 моль/л H_2O_2, при Ж:Т=10:1 и продолжительности 1 ч без нагрева обеспечило извлечение в раствор меди и серебра на 97 и 23 %, соответственно. Не приемлемое для производства извлечение серебра, предположительно связанное со сложностью окисления металлического серебра, обусловило исследовать влияние предварительного окислительного обжига на процесс. Исследованиями фазовых превращений в условиях окислительного обжига шлама ЭВРМ в интервале температуре 500...800 °С, и влияния температуры обжига на извлечение меди и серебра при последующем сернокислотном выщелачивании (таблица 4, рисунок 1) показана возможность извлечения Ag в раствор на

уровне 76,10...84,10 %, т.е. на 52,89...60,89 % выше, чем при прямой гидрометаллургической обработке, что связано с образованием серебросодержащего гидроксосульфата меди ($AgCu_2(SO_4)_2(OH)\cdot H_2O$) и Ag_2SO_4 при обжиге.

Таблица 4 – 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

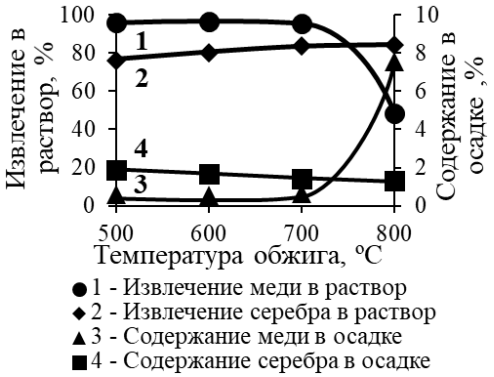


Рисунок 1 – Зависимости влияния температуры обжига на извлечение в раствор Cu и Ag и их содержание в осадках выщелачивания в системе обожженный шлам–H_2SO_4–H_2O_2–H_2O (Ж:Т=10:1; t=24±1 °С; $C_{H_2SO_4}$=150 г/л; $C_{H_2O_2}$=2 моль/л; τ =1 ч)

Повышение температуры обжига до 800 °С снижает извлечение меди в раствор с 96,40 до 48,30 %, что связано с конверсией соединений меди в оксид меди (CuO) и повышением его химической пассивности и вероятным образованием новых, нерастворимых в растворах серной кислоты соединений. Образование в процессе обжига свинецсодержащего барита ($(Pb,Ba)SO_4$) при температурах обжига 500…800 °С затруднит селективное разделение макрокомпонентов Pb и Ba при последующей переработке.

Таким образом, необходимость применения коррозионностойкого оборудования, введение в систему выщелачивания пероксида водорода, низкая скорость фильтрации пульп обусловили необходимость проведения дальнейшего исследования с буферной аммиачно-аммонийной системой ($NH_3\cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH$) в присутствии окислителя – кислорода воздуха. Однако разделение меди и серебра в аммиачной среде осаждением нерастворимого хлорида серебра малопригодно, а альтернативный способ осаждения йодида серебра – дорог. Но смена раствора выщелачивания на аммиачно-аммонийные системы делает возможным попутную конверсию сульфата свинца в соль угольной кислоты (карбонат и/или гидрокарбонат), что обеспечивает возможность его селективного ацетатного выщелачивания без введения дополнительной операции (предварительной карбонизации) в технологическую схему.

Система шлам–$NH_3\cdot H_2O$–NH_4^+–H_2O–O_2. Значительное количество факторов, влияющих на процесс, и отсутствие сведений применительно к переработке шламов ЭРВМ определили проведение комплексных исследований.

Для обоснования эффективности условий выщелачивания выполнен термодинамический анализ системы шлам–$NH_3\cdot H_2O$–NH_4^+–H_2O–O_2 без нагрева, т.е. t=25°С.

Установлено, что образование аммиакатов меди происходит по реакциям (5-7) и зависит от равновесных концентраций несвязанных в комплексы молекул $NH_3 \cdot H_2O$ и ионов NH_4^+, т.е. свободных молекул $NH_3 \cdot H_2O$ и ионов NH_4^+ ($C_{[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]_{своб}}$) (рисунок 2):

буферная система

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

$$CuO + 4x[NH_3 \cdot H_2O] + 4(1\text{-}x)NH_4^+ + 4(1\text{-}x)OH^- = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + 3H_2O \quad (6)$$

$$Cu(OH)_2 + 4x[NH_3 \cdot H_2O] + 4(1\text{-}x)NH_4^+ + 4(1\text{-}x)OH^- = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + 4H_2O \quad (7)$$

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

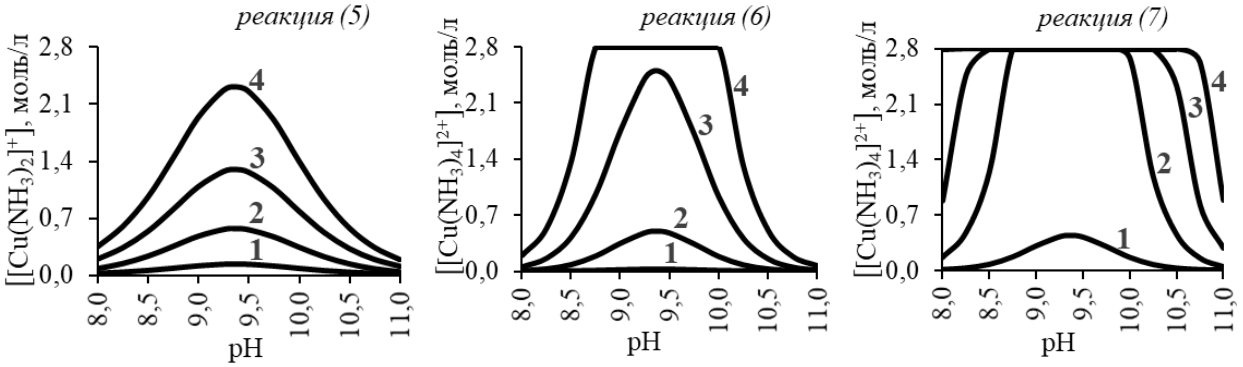


Рисунок 2 – Зависимости изменения равновесных $[[Cu(NH_3)_2]^+]$ и $[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]$ от pH раствора и $C_{[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]_{своб}}$ для реакций (5-7), в моль/л: 1) 0,25; 2) 0,50; 3) 0,75; 4) 1,00

Из рисунка 2 видно, что максимальная растворимость $[Cu(NH_3)_2]^+$ и $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в аммиачно-аммонийных растворах достигается при pH=9,37, что соответствует мольной доле $[NH_3 \cdot H_2O]$ в растворе 0,57. Однако с ростом мольной доли аммиака в растворе повышается pH аммиачно-аммонийного раствора и увеличивается растворимость AgCl (реакция (8)), что снизит селективность обезмеживания (рисунок 3):

$$AgCl + 2x[NH_3 \cdot H_2O] + 2(1\text{-}x)NH_4^+ + 2(1\text{-}x)OH^- = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H_2O \quad (8)$$

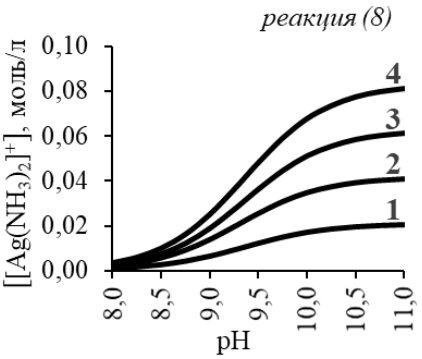


Рисунок 3 – Зависимости изменения равновесных $[[Ag(NH_3)_2]^+]$ от pH раствора и $C_{[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]_{своб}}$ для реакций (8), в моль/л: 1) 0,25; 2) 0,50; 3) 0,75; 4) 1,00

Известно, что растворимость кислорода в рассматриваемой системе снижается при уменьшении мольной доли $[NH_3 \cdot H_2O]$ в буферном растворе. В связи с вышеизложенным установлена оптимальная для выщелачивания меди величина pH аммиачно-аммонийного раствора – 9,25…10,00, соответствующая мольной доле гидрата аммиака $[NH_3 \cdot H_2O]$ 50…85 %.

Для обеспечения ресурсосбережения проведена оценка оптимального расхода реагентов. Расход буферной системы (ТНК) и ее минимальный избыток (χ) рассчитан для менее термодинамически благоприятной реакции (6):

$$\text{ТНК}_{NH_3\cdot H_2O} = \text{СНК}_{NH_3\cdot H_2O} + \sqrt[4]{\frac{\left[[Cu(NH_3)_4]^{2+}\right]}{K_a \cdot K_Д^{4\cdot(1-x)} \cdot 10^{2\cdot(14-pH)}}} \cdot \frac{1}{\left[[Cu(NH_3)_4]^{2+}\right]}, \quad (9)$$

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

$$\chi_{NH_3\cdot H_2O} = \chi_{NH_4^+} = (\frac{\text{ТНК}}{\text{СНК}} - 1)\cdot 100\,\%, \quad (11)$$

где K_a – константа равновесия реакции (6); $K_Д$ – константа диссоциации $NH_3\cdot H_2O$ в воде ($K_Д = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3\cdot H_2O]} = 10^{-4,75}$); $\text{ТНК}_{NH_3\cdot H_2O}$, $\text{ТНК}_{NH_4^+}$ – термодинамически необходимое количество $NH_3\cdot H_2O$ и NH_4^+, моль/моль CuO, соответственно; $\text{СНК}_{NH_3\cdot H_2O}$, $\text{СНК}_{NH_4^+}$ – 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 (6).

На рисунке 4 представлены поверхность изменения величины минимального избытка реагентов $NH_3\cdot H_2O/NH_4^+$ от СНК (χ, %) необходимого для полного протекания реакции (6) от равновесного pH аммиачно-аммонийного раствора и $[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]$.

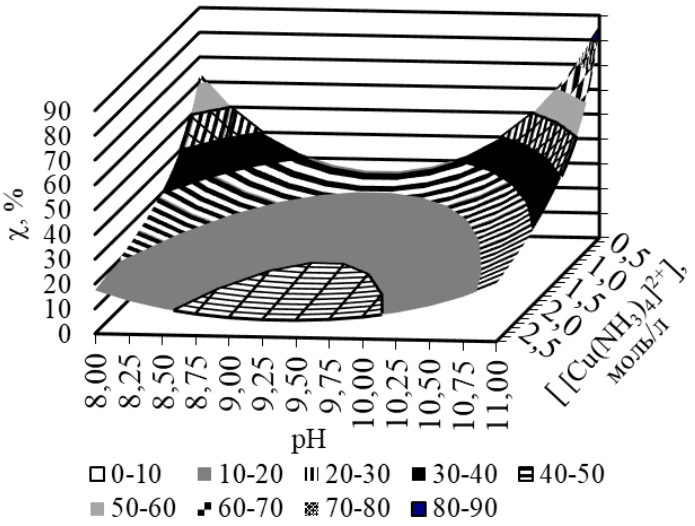
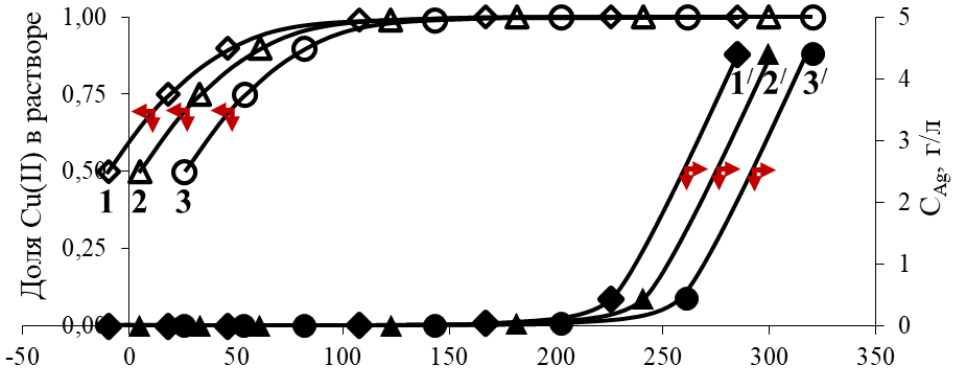


Рисунок 4 – Поверхность зависимости величины минимального избытка $NH_3\cdot H_2O/NH_4^+$ от СНК (χ, %) необходимого для полного протекания реакции (6) от равновесного pH аммиачно-аммонийного раствора и $[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]$

Из рисунка 4 видно, что увеличение $[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]$ снижает величину необходимого избытка $NH_3\cdot H_2O$ от СНК требуемого для полного протекания реакции (6) и область минимального избытка χ для образования аммиачного комплекса меди лежит в интервале pH 9,37±0,75, что соответствует оптимальному интервалу pH окислительного выщелачивания меди из шлама (рисунок 2).

Контроль начала перехода серебра при аммиачно-аммонийном выщелачивании меди может быть осуществлен по окислительно-восстановительному потенциалу (ОВП) пульпы. Стандартный ОВП окисления Ag в аммиаке [$NH_3\cdot H_2O$] равен +0,367 В, что существенно выше стандартных ОВП Cu (I) и (II): $E^0_{[Cu(NH_3)_2]^+/Cu}$ = -0,120 В, $E^0_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu}$ = -0,065 В. Но с учетом механизма окисления Cu в аммиачных растворах (1-3), ОВП системы может определяться полуреакцией окисления $[Cu(NH_3)_2]^+$ до $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, стандартная величина которого составляет -0,01 В. Согласно диаграмме Пурбе системы Cu-NH_3-H_2O, 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 вышеизложенным на рисунке 5 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 %.



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

Рисунок 5 – 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 0,50 до 1,00 моль/л и мольной доли $[NH_3 \cdot H_2O]$ в аммиачно-аммонийном растворе более 50 %

Показано, что рост концентрации $[Ag(NH_3)_2]^+$ в растворе начинается при достижении ОВП пульпы аммиачно-аммонийного выщелачивания меди более +125, +140 и +160 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, но с учетом разницы значений потенциалов Cu (I), (II) и Ag (I) высока термодинамическая вероятность восстановления $[Ag(NH_3)_2]^+$ медью и ионами $[Cu(NH_3)_2]^+$, поэтому для исключения неполного перехода меди из шлама ЭРВМ в раствор выщелачивания целесообразно контролировать ОВП, на уровне +225±10; +240±10;+260±10 мВ при $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]своб}$ 1,00; 0,75 и 0,50 моль/л, соответственно.

На основании термодинамического анализа рекомендован следующий режим выщелачивания меди из шлама ЭРВМ без нагрева, т.е. t=24±1 °С: мольное соотношение $[NH_3 \cdot H_2O]/[NH_4^+]$ в растворе Θ=1…2 моль/моль, что соответствует исходному pH 9,25…9,55; χ=10...20 % от СНК реакции (6), ОВП=+225±10...+260±10 мВ относительно СВЭ в зависимости от равновесной $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]своб}$.

Для оценки объективности заключений и рекомендаций, сделанных на основании термодинамического анализа выполнены технологические и кинетические исследования процесса аммиачно-аммонийного выщелачивания меди из шлама ЭРВМ.

Сравнительный анализ характеристик аммонийных солей (NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3), а также наибольшее удельное содержание NH_3 определил выбор в качестве компонента для аммиачно-аммонийной буферной системы соли NH_4Cl.

Результаты теоретического расчета минимального избытка реагента для извлечения меди в раствор аммиачно-аммонийного выщелачивания, представленные на рисунке 4, подтверждены технологическими исследованиями в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4Cl–H_2O––O_2 с применением метода планирования эксперимента – полный факторный эксперимент. Параметры оптимизации – извлечение Cu и Ag в раствор, а факторы варьирования:

χ – избыток реагента $NH_3 \cdot H_2O/NH_4^+$ от СНК реакции (6), %;

Θ – мольное соотношение $[NH_3 \cdot H_2O]/[NH_4^+]$ в растворе, моль/моль;

τ – продолжительность выщелачивания, ч.

На основании определенных регрессионных зависимостей построены поверхности изменения извлечения Cu и Ag в раствор выщелачивания в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4Cl–H_2O–O_2 в интервалах варьирования факторов: χ=5…10 %; Θ=1…2 моль/моль; τ=1…3 ч; при Ж:Т=5:1; $v_{воздух}$ =95±2 л/ч (рисунок 6). Здесь и далее аэрацию проводили при такой скорости, чтоб расход окислителя не влиял на извлечение компонентов в раствор.

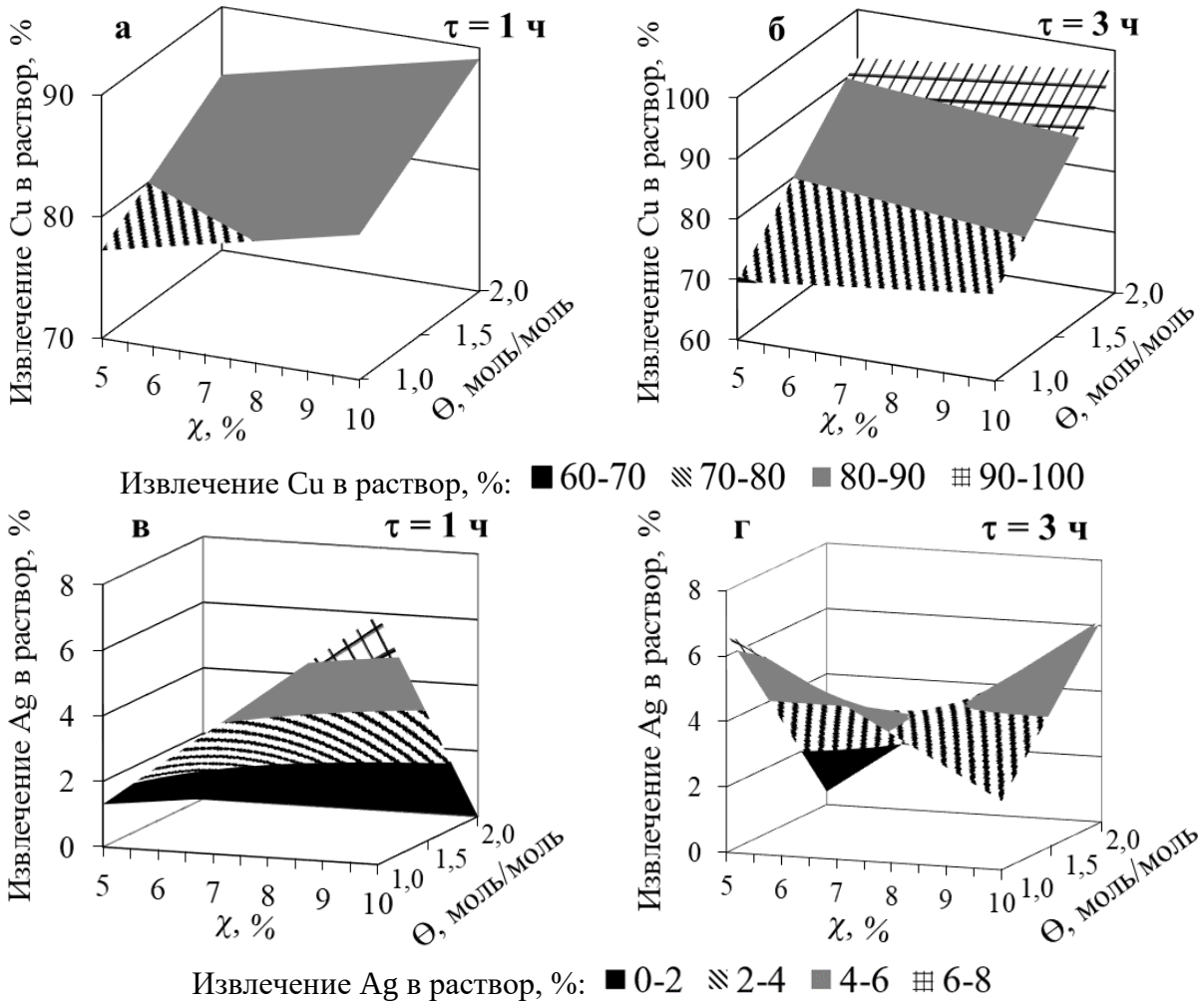


Рисунок 6 – Поверхности изменения извлечений Cu (а,б) и Ag (в,г) в раствор аммиачно-аммонийного выщелачивания ($NH_3 \cdot H_2O$–NH_4Cl–H_2O–O_2) из *шлама-2* от факторов варьирования (χ, Θ, τ) (Ж:Т=5:1; t=24±1 °С; $v_{воздух}$ =95±2 л/ч)

Как видно из рисунка 6, максимальное извлечение меди в раствор составило 97 % при условии χ=10 %, Θ=2 моль/моль, τ =3 ч, подтверждается термодинамическими

расчетами. Однако влияние в исследуемых интервалах факторов варьирования (χ,Θ,τ) на селективность извлечения из шламов ЭРВМ меди неоднозначно. Трансформация поверхности изменения извлечения Ag (рисунки 6в,г) в аммиачно-аммонийный раствор с увеличением продолжительности выщелачивания от 1 до 3 ч, вероятно, обусловлена образованием не только $[Ag(NH_3)_2]^+$по реакции (8), но и комплексных анионов $[AgCl_2]^-$, поэтому применение хлорида аммония в качестве аммонийной соли в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–NH_4^+–H_2O–O_2 для селективного извлечения Cu нецелесообразно.

Выбор сульфата аммония для системы выщелачивания обусловлен его малой гигроскопичностью, взрывобезопасностью и низкой слеживаемостью в отличии от нитрата аммония. Результаты технологических исследований в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O–O_2 представлены на рисунке 7.

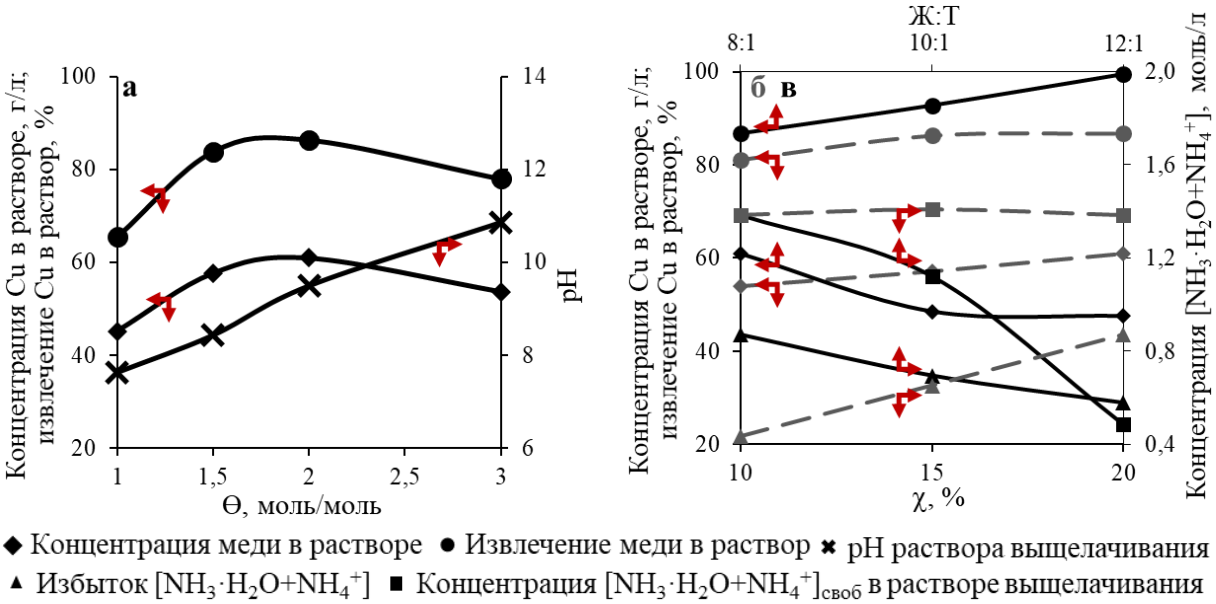


Рисунок 7 – Зависимости влияния χ, Θ и Ж:Т на извлечение меди в раствор в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O–O_2 (t=24±1 °С; $v_{воздух}$=95±2 л/ч): а) Ж:Т=8:1; χ=20 %; б) Ж:Т=8:1; Θ=2 моль/моль; в) Θ=2 моль/моль; χ=20 %

Экспериментально подтверждены результаты термодинамического обоснования оптимальных режимов селективного аммиачно-аммонийного обезмеживания шлама ЭРВМ, так для системы шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O–O_2 Θ=2 моль/моль; χ=20 %; Ж:Т=12:1 для получения раствора выщелачивания с концентрацией меди 0,72±0,01 моль/л до достижения ОВП +260±10 мВ относительно СВЭ при равновесной $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]_{своб}}$ 0,58 моль/л, что обеспечивает селективное извлечение меди из шлама ЭРВМ (*шлам-2*) в раствор на уровне 99,4 %.

Для выявления закономерностей влияния температуры и расхода реагента на скорость образования комплексов меди $[Cu(NH_3)_n]^{z+}$ в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O–O_2 проведены кинетические исследования при Ж:Т=100:1 и $v_{воздух}$=95±2 л/ч, исключающие влияние расхода реагента и окислителя на скорость процесса, и оптимальном Θ=2 моль/моль. Исследования для определения энергии активации выполнены при

t=15...45 ºС; $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$=1 и 2 моль/л; (рисунок 8) и порядка по реагенту при t=24±1 ºС; $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$=0,5...3,5 моль/л (рисунок 9).

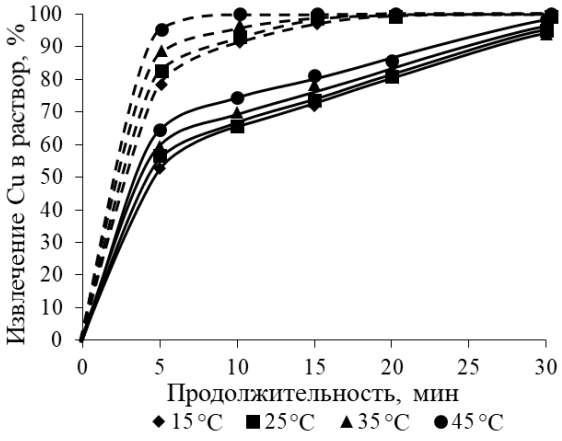


Рисунок 8 – Кинетические кривые процесса выщелачивания меди из *шлама–2* в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O–O_2 при t=15...45 ºС и $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$, в моль/л: а) 1,0 (—); б) 2,0 (---)

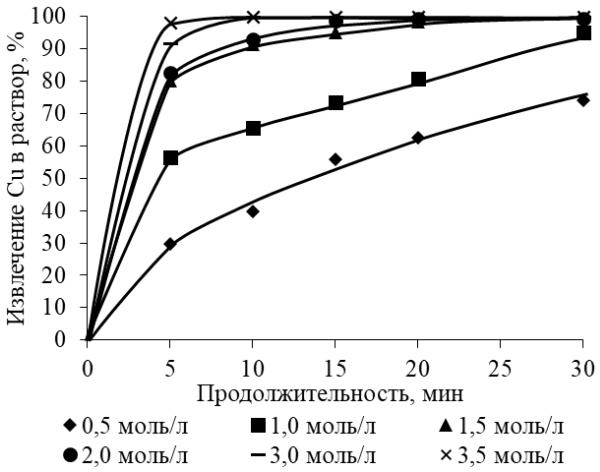


Рисунок 9 – Кинетические кривые процессавыщелачивания меди из *шлама–2* в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O–O_2 при $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$=0,5...3,5 моль/л и t=24±1 ºС

На основании кинетических исследований рассчитаны энергия активации и порядок процесса по реагенту ($NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+$) процесса выщелачивания меди из *шлама–2* в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O–O_2. Энергия активации (рисунок 10) и порядок по реагенту ($NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+$) (рисунок 11) для вышеуказанных условий составили 5±0,25 кДж/моль, n≈0,91≈1 и n=0,24 для $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ менее 1,5 и более 1,5 моль/л, соответственно.

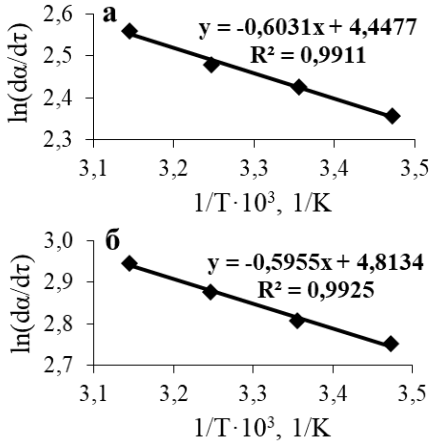


Рисунок 10 – График для определения энергии активации процесса выщелачивания меди из *шлама–2* в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O–O_2 при t=15...45 ºС и $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$, в моль/л: а) 1,0; б) 2,0

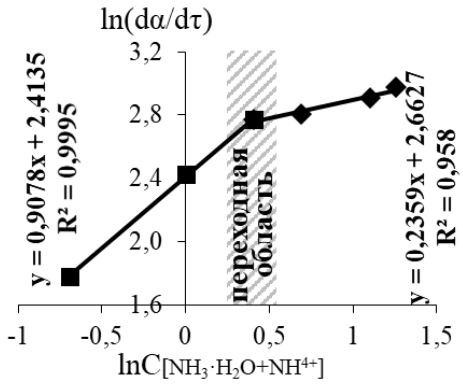


Рисунок 11 – График для определения порядка по реагенту [$NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+$] процесса выщелачивания меди из *шлама–2* в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O–O_2 при $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$=0,5...3,5 моль/л, t=24±1 ºС

Установлена смена режима выщелачивания с диффузионного на кинетический с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц при увеличении концентрации $C_{[NH_3 \cdot H_2O+NH_4^+]}$ более 1,5 моль/л.

Предположительно, что выщелачивание меди при $C_{[NH_3\cdot H_2O+NH_4^+]}$ <1,5 моль/л протекает по реакциям (12-15) и сопровождается образованием промежуточной фазы – гидроксида меди, формирующей внутридиффузионный слой по реакции (13) и одновременно исчезающий по реакции (14), что подтверждается линейным характером зависимости dα/dτ от $\tau^{-0,5}$ при концентрации $C_{[NH_3\cdot H_2O+NH_4^+]}$=1 моль/л и t=24±1 °С (рисунок 12):

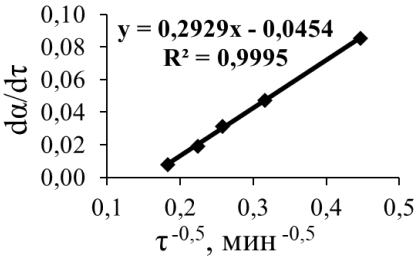


Рисунок 12 – Зависимость dα/dτ от $\tau^{-0,5}$ (Ж:Т=100:1; Θ=2 моль/моль; $C_{[NH_3\cdot H_2O+NH_4^+]}$=1 моль/л; t=24±1 °С; $v_{воздух}$=95±2 л/ч)

$$0,5Cu_2O+2NH_3\cdot H_2O=[Cu(NH_3)_2]^++OH^-+1,5H_2O \quad (12)$$

$$[Cu(NH_3)_2]^++0,25O_2+OH^-+2,5H_2O=Cu(OH)_2+2NH_3\cdot H_2O \quad (13)$$

$$Cu(OH)_2+4NH_3\cdot H_2O=[Cu(NH_3)_4]^{2+}+2OH^-+4H_2O \quad (14)$$

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+}+Cu=2[Cu(NH_3)_2]^+ \quad (15)$$

Однако механизм процесса требует дополнительных исследований. Экспериментально установлены уравнения формальной кинетики выщелачивания меди из шлама ЭРВМ при $[NH_3\cdot H_2O]/[NH_4^+]$=2 моль/моль; P_{O_2}=const и концентрациях аммиачно-аммонийной буферной системы более 1,5 и менее 1,5 моль/л в системе шлам–$NH_3\cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O–O_2 (16-17), соответственно:

$$\frac{d\alpha}{d\tau}=0,0096\cdot e^{\frac{-5000}{R\cdot T}}\cdot(C_{[NH_3\cdot H_2O+NH_4^+]}-0,63\cdot G_0\cdot\alpha)^{0,28}\cdot S_0\cdot(1-\alpha)^{0,95}, \quad (16)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau}=0,0096\cdot e^{\frac{-5000}{R\cdot T}}\cdot(C_{[NH_3\cdot H_2O+NH_4^+]}-0,63\cdot G_0\cdot\alpha)^{0,91}\cdot S_0\cdot(1-\alpha)^{0,95} \quad (17)$$

На основании вышеизложенного выявлен внешнедиффузионный режим аммиачно-аммонийного выщелачивания меди из ЭРВМ с вероятностью образования гидроксида меди (II) по реакции (10) 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.

Известно, что произведение растворимости сульфата Pb значительно больше, чем его карбоната и гидроксокарбоната ($L_{PbSO_4}=1,7\cdot10^{-8}$, $L_{PbCO_3}=3,6\cdot10^{-14}$, $L_{Pb_3(CO_3)_2(OH)_2}=1,5\cdot10^{-31}$), что обуславливает возможность конверсии $PbSO_4$ в соли угольной кислоты в процессе обезмеживания для селективного выщелачивания свинца при последующей переработке обезмеженного шлама. Технологическими исследованиями подтверждено, что введение гидрокарбонат-иона в систему аммиачно-аммонийного выщелачивания Cu из шлама ЭРВМ способствует конверсии $PbSO_4$ в $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ (рисунок 13). Конверсия не менее 95 % сульфата Pb в гидрокарбонат достигается при расходе HCO_3^- не менее 2 моль/моль $PbSO_4$,

что составляет 180 % ТНК, при этом фазовый состав объекта исследования, 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.

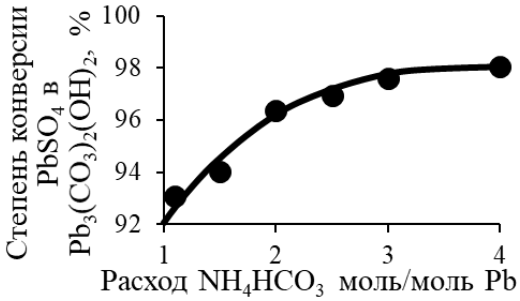


Рисунок 13 – Зависимость степени конверсии $PbSO_4$ в $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ от расхода NH_4HCO_3 при выщелачивании меди из шлама ЭРВМ в системе шлам–$NH_3 \cdot H_2O$–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O–O_2 (Ж:Т=12:1; χ=20 %; Ѳ=2 моль/моль; τ=3 ч)

Для оптимизации режимов селективного извлечения свинца из обезмеженного шлама выщелачиванием гидрокаброната свинца растворами уксусной кислоты выполнены технологические исследования, результаты которого обработаны с применением метода ПФЭ 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. Рассчитано уравнение регрессии в натуральном виде (18):

$$\eta_{Pb}=87,839+0,113X_1+0,003X_2+2,617X_3-0,039X_1X_3, \quad (18)$$

Установлено, что извлечение свинца из шлама после 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 ч, что обеспечивает переход не менее 93 % свинца в раствор выщелачивания.

Фазовый состав обессвинцованного шлама (*шлам-2*), в % масс.: 51,37 $BaSO_4$; 25,59 SnO_2; 11,34 Ag; 4,14 SiO_2; 0,65 AgCl и 4,35 Прочие. Степень концентрирования Ag и БМ ~560 %.

В главе 4 обоснована целесообразность удаления сульфата бария из обессвинцованного шлама для концентрирования благородных металлов в нем конверсией сульфата бария в карбонат с последующим кислотным выщелачиванием.

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

На основании термодинамических исследований определены оптимальные режимы конверсии сульфата бария в карбонат, которые подтверждены технологическими испытаниями на реактивном $BaSO_4$ и обессвинцованном шламе, содержащем 51,37 % $BaSO_4$, соответственно (рисунок 14). Рекомендованы следующие режимы процесса конверсии $BaSO_4$: $C_{Na_2CO_3}$=212,5±12,5 г/л; C_{NaOH}=40±5 г/л; *t*=95±2 °С; τ=3 ч при расходе Na_2CO_3 не менее 5 кг/кг $BaSO_4$, обеспечивающие конверсию не менее 95 % сульфата бария,

с последующим селективным извлечением Ba в процессе ацетатного выщелачивания при $C_{CH_3COOH} \geq 100 \pm 20$ г/л, без нагрева и $\tau \geq 1$ ч, т.е. в условиях аналогичных извлечению свинца из осадка аммиачно-аммонийного выщелачивания.

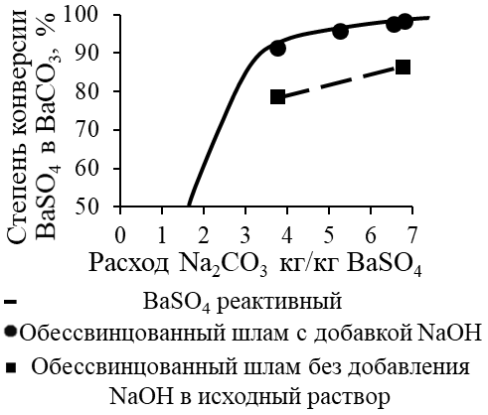


Рисунок 14 – Зависимость степени конверсии $BaSO_4$ в $BaCO_3$ в обессвинцованном шламе от расхода Na_2CO_3 ($C_{Na_2CO_3}$=225 г/л, C_{NaOH}=0…40 г/л, t=95±2 °С и τ=3 ч)

Наличие в обессвинцованном шламе ЭРВМ AgCl снизит селективность извлечения Ag при последующем азотнокислотном выщелачивании шлама после удаления макрокомпонентов (Cu, Pb, Ba). В связи с этим разработано технологическое решение селективного восстановления хлорида серебра D-глюкозой в процессе конверсии сульфата бария в карбонат в обессвинцованном шламе. Определен расход D-глюкозы для попутного восстановления не менее 99 % AgCl в металлическое Ag в процессе конверсии $BaSO_4$ в $BaCO_3$, составляющий не менее 0,6 моль/моль AgCl. Установлена зависимость степени восстановления AgCl в обессвинцованном шламе от расхода D-глюкозы (19):

$$y = (1 - \exp[-20 \cdot x^3]) \cdot 100\% \quad (19)$$

где x – расход D-глюкозы, моль/моль AgCl;

y – степень восстановления AgCl в обессвинцованном шламе, %

В результате конверсии сульфата бария с попутным восстановлением хлорида серебра в обессинцованном шламе с последующим выщелачиванием бария получен обогащенный по благородным металлам (БМ) шлам, содержащий в % масс.: 50,63 SnO_2; 25,70 Ag; 3,53 SiO_2; 0,05 Au и 20,09 Прочих. Степень концентрирования Ag и БМ составила от 200 до 250 %.

В главе 5 представлены результаты технологических исследований по извлечению благородных металлов из обессвинцованного и обогащенного по БМ шлама ЭРВМ, полученных в главах 3 и 4, соответственно.

Извлечение БМ из шлама ЭРВМ после удаления макрокомпонентов Cu, Pb. Необходимостью обеспечить комплексность и селективность переработки обессвинцованного шлама из-за наличия в его составе до 20 % нерастворимого хлорида серебра от общего количества Ag обосновано применение двухстадийного выщелачивания: 1) царсководочное; 2) тиосульфатное (осадка первой стадии). Так на первой стадии при объемном соотношении кислот HNO_3:HCl 1:3, Ж:Т=4:1, t=75±2,5 ºС и τ=40 мин извлечение в раствор золота и серебра составило до 77,5 и 5 %, соответственно. Осадок первой стадии обрабатывали раствором тиосульфата натрия при $C_{Na_2S_2O_3}$=0,6 моль/л, $C_{NH_3 \cdot H_2O}$=1 моль/л, Ж:Т=4:1, без нагрева и τ=0,5 ч с получением осадка, содержащего в % масс.: 59,71 $BaSO_4$;

29,75 SnO_2; 4,81 SiO_2 и 5,73 Прочих. Данным способом достигается извлечение в раствор более 99,5 % серебра из осадка царсководочного выщелачивания. Далее серебро осаждалось из раствора сульфидом натрия с получением продукта, содержащего не менее 85 % Ag. Осадок тиосульфатного выщелачивания по содержанию Sn соответствует марке оловянного концентрата КОЗ-2 по ГОСТ 59138-2020.

Извлечение БМ из шлама ЭРВМ после удаления макрокомпонентов Cu, Pb, Ba. Для переработки обогащенного по БМ шлама ЭРВМ (после удаления макрокомпонентов Cu, Ag, Ba) обосновано и исследовано последовательное извлечение серебра и золота азотнокислотным и солянокислотным выщелачиванием, соответственно. На первой стадии при объемном соотношении кислоты к воде HNO_3:H_2O=1:4; Ж:Т=4:1, *t*=75±2,5 ºС и τ=30 мин достигается извлечение 97 % серебра, осадок содержит 1,12 % Ag. Выбор аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя серебра из раствора выщелачивания обусловлен необходимостью реализации гидрометаллургической технологии переработки шламов ЭРВМ, которая при температуре 60 ºС осаждает черновое серебро, содержащее 99 % Ag. Вторая стадия – солянокислотное выщелачивание в присутствии пероксида водорода при 1 моль/л HCl и 1 моль/л H_2O_2, Ж:Т=4:1, *t*=75±2,5 ºС и τ=0,5 ч, обеспечивает извлечение в раствор не менее 93,4 % Au, а последующее осаждение его пиросульфитом натрия – получение концентрата БМ, содержащего от 25 до 50 % золота в зависимости от содержания Ag в осадке первой стадии. Осадок солянокислотного выщелачивания содержит, в % масс.: 73,79 SnO_2; 6,19 SiO_2; 1,37 AgCl и 18,65 Прочих; и по содержанию олова соответствует марке оловянного концентрата КО-2 по ГОСТ 59138-2020. Повышение качества оловянного концентрата достигается тиосульфатным выщелачиванием, обеспечивающее извлечение более 90 % Ag в раствор и получение осадка, содержащего, в % масс.: 76,35 SnO_2; 6,44 SiO_2; 17,20 Прочие, который соответствует марке оловянного концентрата КО-1 по ГОСТ 59138-2020.

Известно, что азотнокислотное выщелачивание Ag сопровождается выделением нитрозных газов в атмосферу. Введение в систему выщелачивания пероксида водорода обеспечивает протекание реакции (20) и подавление образования нитрозных газов:

$$Ag+HNO_{3(разб.)}+0,5H_2O_2 = AgNO_3+H_2O \qquad (20)$$

Исследованиями кинетики процесса выщелачивания серебра из обогащенного по БМ шлама в системе шлам–HNO_3–H_2O_2–H_2O (рисунок 15) определена кажущаяся энергия активации равная 46±4,5 и 5±0,25 кДж/моль в интервале менее и более 45 ºС и концентрациях HNO_3 и H_2O_2 1,5 и 1,65 моль/л, соответственно. Установлена смена режима

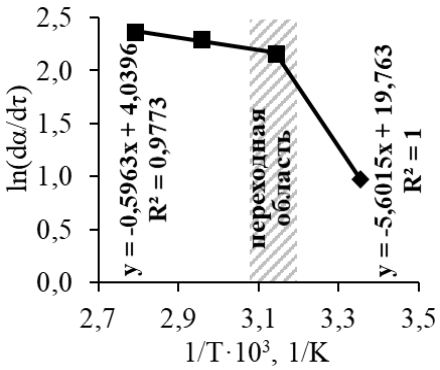


Рисунок 15 – График для определения энергии активации процесса выщелачивания серебра из обогащенного по БМ шлама в системе шлам–HNO_3–H_2O_2–H_2O (Ж:Т=100:1; C_{HNO_3}=1,5 моль/л; $C_{H_2O_2}$=1,65 моль/л)

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 исследованного процесса в интервале температур 25…85 ºС и концентраций HNO_3 и H_2O_2 1…4 и 0,55…2,2 моль/л (21-22):

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 0,0063 \cdot e^{\frac{-46500}{R \cdot T}} (C_{HNO_3} - 0,09 \cdot G_0 \cdot \alpha)^{0,07} \cdot (C_{H_2O_2} - 0,04 \cdot G_0 \cdot \alpha)^{0,12} \cdot S_0 \cdot (1-\alpha)^{0,80} \quad (21)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 0,0063 \cdot e^{\frac{-5000}{R \cdot T}} (C_{HNO_3} - 0,09 \cdot G_0 \cdot \alpha)^{0,07} \cdot (C_{H_2O_2} - 0,04 \cdot G_0 \cdot \alpha)^{0,12} \cdot S_0 \cdot (1-\alpha)^{0,80} \quad (22)$$

Рекомендованы эффективные режимы процесса: 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.

В главе 6 представлена принципиальная схема гидрометаллургической комплексной переработки шламов ЭРВМ, обеспечивающая высокое селективное извлечение макрокомпонентов (Cu, Pb, Ba, Ag, Sn) в продукты, полупродукты и эффективное концентрирование БМ.

Предложена принципиальная модульная технологическая схема комплексной гидрометаллургической переработки шламов ЭРВМ (рисунок 16), обеспечивающая гибкость технологического решения в зависимости от требования к продуктам схемы:

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; до ОВП пульпы +260±10 мВ относительно СВЭ); 2) ацетатное выщелачивание свинца ($C_{CH_3COOH} \geq$ 100±20 г/л; без нагрева; $\tau \geq 1$ ч); 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 серебра 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 ч; и расходе Na_2CO_3 не менее 5 кг/кг $BaSO_4$); 2) ацетатное выщелачивание бария ($C_{CH_3COOH} \geq$ 100±20 г/л; без

нагрева; τ≥1 ч); 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.

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.

Разработанный способ переработки шламов ЭРВМ решает задачи повышения энерго- и ресурсосбережения, комплексности использования сырья, экологической безопасности, из-за применения исключительно гидрометаллургических переделов.

Вариант гидрометаллургической технологии переработки шлама ЭРВМ с комбинацией *модулей 1-2* 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.

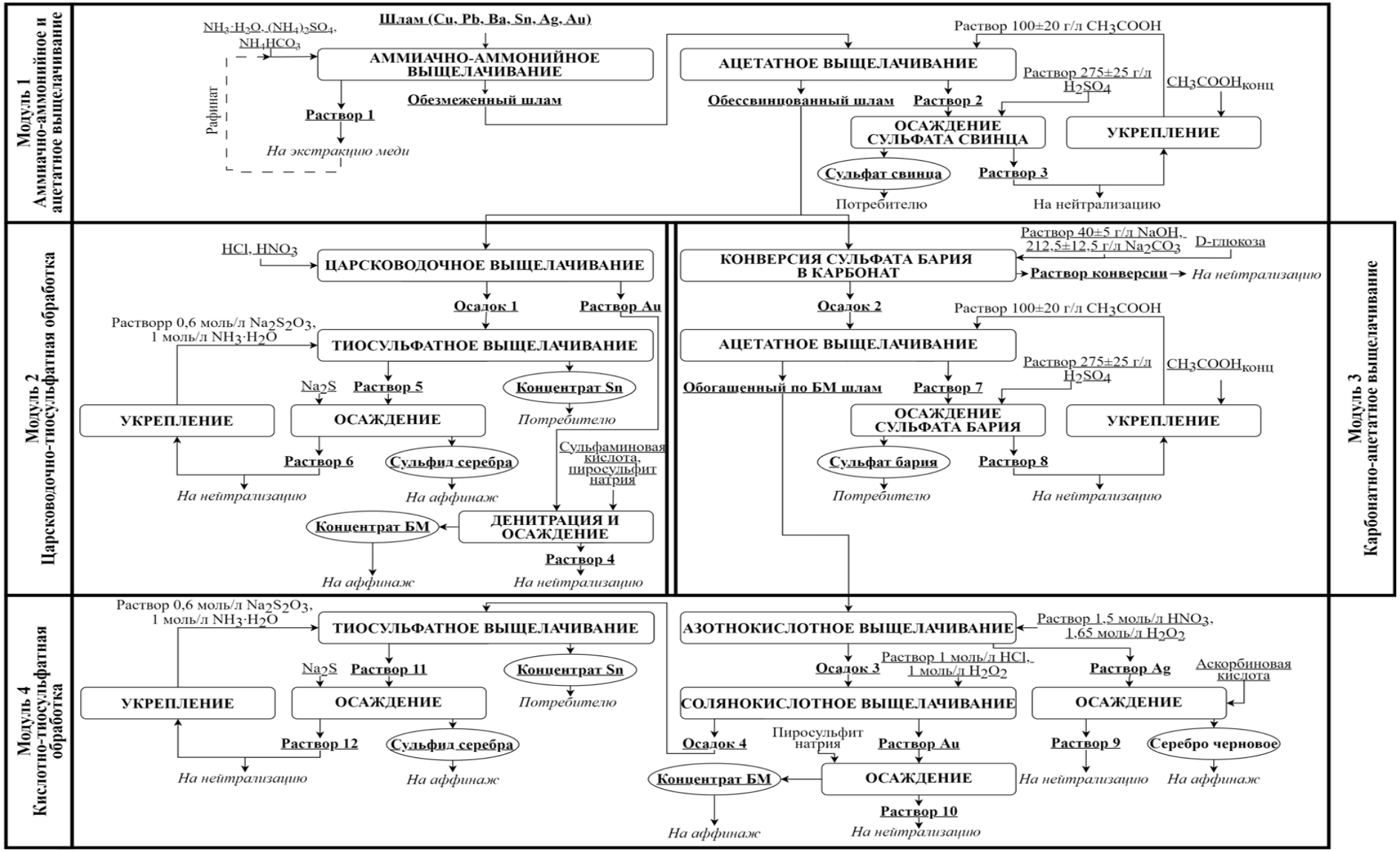


Рисунок 16 – Принципиальная технологическая схема комплексной гидрометаллургической переработки шламов ЭРВМ

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 проведение 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.

Основные положения диссертационной работы изложены в публикациях:

1. **Выдыш, С.О.** Исследование совместного извлечения меди и серебра из шлама электролитического рафинирования вторичной меди. Часть 1 / С.О. Выдыш, Е.В. Богатырева, Ж.Н.Галиева, А.А.Семенов// Металлург – 2023 – №5 – С. 89-97

2. **Выдыш С.О**. Исследование совместного извлечения меди и серебра из шлама электролитического рафинирования вторичной меди. Часть 2 / С.О. Выдыш, Е.В. Богатырева, Ж.Н.Галиева, А.А.Семенов// Металлург – 2023 – №6 – С. 106-114

3. **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.

4. Ноу-хау «Способ удаления сульфата бария из обезмеженного шлама электролитического рафинирования вторичной меди» / **Выдыш С.О.**, Богатырева Е.В.; №22-341-2023 ОИС от 16 ноября 2023 г.

5. **Выдыш С.О.** Исследование влияния режимов СВЧ-обработки на реакционную способность компонентов медеэлектролитных шламов / С.О. Выдыш // Ф50 XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов». Сборник трудов (г. Москва. 18 октября – 21 октября 2022 г.) – М: ИМЕТ РАН, 2022 – с. 289-290.

6. **Выдыш С.О.** Исследование процесса обжига шлама электролитического рафинирования вторичной меди. / С.О. Выдыш, Е.В. Богатырева // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых. Материалы 16 Международной научной школы молодых ученых и специалистов. (г. Москва, 23-27 октября 2023 г.) − М: ИПКОН РАН, 2023 − с. 393-395.

7. **Выдыш С.О**. Повышение эффективности извлечения серебра из обезмеженных шламов электролитического рафинирования вторичной меди / С.О. Выдыш, Е.В. Богатырева //III Научно-практическая конференция "Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий: освоение, воспроизводство, использование" (г. Москва, 21-22 ноября 2023 г.) – М.: ФГБУ «ВИМС», 2024 – с. 37-38.

8. **Выдыш С.О.** Расчет энтальпии образования кристаллогидратов, двойных и основных солей с учетом долевого вклада энергий связей / С.О. Выдыш, Е.В. Богатырева //XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (пгт. Сириус, 7-12 октября 2024 г.).

На стадии опубликования:

9. **Выдыш, С.О.** Эффективность обезмеживания шламов электролитического рафинирования вторичной меди / С.О. Выдыш, Е.В. Богатырева / Известия вузов. Цветная металлургия – 2024 – № 3.