

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

На правах рукописи



Ермуханова Светлана Тасболатовна

**Технология переработки металлургических отходов  
в соединения цинка**

2.6.7. Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
профессор Хацринов А.И.

Казань 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СУЛЬФАТА ЦИНКА.....	11
1.1 Сульфат цинка. ....	11
1.2 Способы получения сульфата цинка.....	17
1.2.1 Получение сульфата цинка из отходов производства вторичной меди.....	22
1.2.2 Получение сульфата цинка растворением в серной кислоте.....	24
1.2.3 Производство сульфата цинка по методу хлорирующего обжига.....	27
1.2.4 Методические подходы синтеза сульфата цинка из различных материалов .....	30
ГЛАВА 2 КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЫРЬЯ.....	32
2.1 Переработка вторичного медьсодержащего сырья.....	32
2.2 Исследование гидрометаллургических процессов выделения металлов из вторичных отходов.....	34
ГЛАВА 3 МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	39
3.1 Методы исследований.....	39
3.1.1 Инструментальные методы исследований.....	39
3.1.2 Аналитические методы исследования растворов.....	41
3.2 Определение основных характеристик исходных сырьевых материалов.....	44
3.2.1 Результаты определения химического состава отхода производства оксида цинка.....	44
3.2.2 Результаты определения компонентного состава латунных и бронзовых металлургических шлаков.....	46
3.2.3 Результаты определения фазового состава шлака латуни и бронзы.....	52

ГЛАВА 4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ В СУЛЬФАТ ЦИНКА.....	57
4.1 Разработка лабораторной схемы получения моногидрата сульфата цинка из отработанного цинксодержащего отхода.....	57
4.2 Разработка лабораторной схемы получения сульфата цинка из шлака латуни.....	68
4.3 Разработка лабораторной схемы получения сульфата цинка из шлака бронзы .....	90
4.4 Технология «горячего» выщелачивания шлаков латуни и бронзы.....	110
4.5 Технология «холодного» выщелачивания шлаков латуни и бронзы.....	114
4.6 Экономическая эффективность переработки отходов оксида цинка в моногидрат сульфата цинка .....	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	122
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	124
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. АКТ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ.....	134
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. АКТ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ.....	135

## ВВЕДЕНИЕ

Ежегодное потребление черных и цветных металлов на мировом рынке оценивается в пределах 800 миллионов тонн. С увеличением потребления металлов наблюдается сокращение запасов полезных ископаемых. Поэтому наряду с природными полезными ископаемыми, значительный интерес представляют также техногенные отходы металлургических производств, в которых значительных количества содержится золото, серебро, медь, цинк, железо [1-3]. Существует несколько методов утилизации отходов производства - первичная переработка, термическая обработка и физическое уничтожение. В США сжигают до 15 % мусора, в Италии - до 20 %, в Германии - до 35 %. Часть мусора, который перерабатывается составляет 34 %, 22 % и 48 % соответственно. В РФ около 90 % отходов направляются на специализированные полигоны для захоронения, тогда как лишь примерно 7 % подвергаются переработке с целью получения вторичных материальных ресурсов.

В последние десятилетия отмечается интенсивное развитие использования недр, которая привела к накоплению больших объемов техногенных отходов от металлургического, энергетического и химического производств, содержащих ценные элементы, что создает потенциал для их повторного использования и повышения эффективности использования минеральных ресурсов. При получении металлических изделий образуются в большом количестве отходы черной металлургии [4], среди которых основными компонентами являются Fe и Zn.

При этом доля отходов, образующихся на предприятиях по добыче руд цветных и черных металлов, составляет около 80%, в то время примерно 11 % приходится на металлургические предприятия, а около 4 % – на объекты энергетического сектора [5].

В современных условиях металлургических производств особое значение приобретает переработка промышленных отходов, которая

способствует повышению ресурсной эффективности и снижению затрат предприятий [6,7].

В современном производстве металлов с каждым годом увеличивается доля возвратного металлосодержащего сырья [8]. Возвратное сырье накапливается не только в сферах применения изделий и материалов, но и в виде брака, отходов производства обрабатывающих предприятий.

Идентификация химического состава является основой комплексной переработки металлосодержащего сырья с целью максимального извлечения всех ценных компонентов [9].

Вторичное сырье цветных металлов классифицировано в основополагающем стандарте ГОСТ 1639-2009. Шлак и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия [10].

Анализ современной научно-технической и патентной информации о технологиях переработки цинксодержащих материалов показал эффективность их прямой гидрометаллургической переработки при повышенных давлениях и температуре в герметичной аппаратуре [11].

**Актуальность.** Сокращение природных ресурсов требует перехода на вторичные источники сырья и применений технологий с минимальными отходами. Это предполагает рациональное использование всех составляющих сырья в рамках замкнутого производственного цикла. Путем усовершенствования методов комплексной и глубокой переработки, как минеральных, так и техногенных ресурсов можно достичь желаемой цели. В России несколько десятков предприятий получают отходы, содержащие соединения цинка и меди. Эти отходы наносят большой экологический ущерб. В данной работе показана возможность переработки этих отходов в востребованные неорганические продукты и предложена технология их переработки. Это подтверждает актуальность данной работы.

## **Степень разработанности темы исследования**

Технология переработки металлосодержащих отходов с целью извлечения соединений цинка является важным направлением в области экологически безопасного и ресурсосберегающего производства.

Техногенные отходы, в которых присутствует цинк, являются важным ресурсом, нуждающимся в рациональной переработке. Переработка этих отходов позволяет не только улучшить экологическую ситуацию в местах их накопления, но и повысить экономическую эффективность цинкового производства за счет извлечения металлического цинка и оксида цинка. Это содействует более рациональному использованию вторичных материалов, снижает потребность в добыче природных ресурсов и способствует снижению негативного воздействия на природные объекты. Значительный вклад в разработку теоретических и прикладных аспектов данной области внесли такие отечественные и зарубежные ученые, как Колесников В.А., Бродский В.А., Жуков Д.Ю., Доронин М.С., Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Лолейт С.И., Бейсебаева А.С., Жантикеев У.Е., Кунарбекова М.С., а также Zhang T., Liu X., Qu G., Lu P., Wang J., Wu F., Ren Y. и др. [4, 8, 12,13].

Переработка отходов металлического шлака латуни и бронзы привлекает внимание благодаря высокому содержанию меди, которая является ценным компонентом для различных отраслей промышленности. Наряду с медью, в этих сплавах присутствуют значительные концентрации цинка, который также обладает промышленным спросом. Эффективная переработка данных материалов способствует не только восполнению дефицита меди, но и оптимизации использования цинка, включая снижение потребности в добыче первичных металлов и уменьшение экологической нагрузки.

**Цель работы** заключается в научном обосновании и разработке технологических процессов получения неорганических продуктов путем переработки отходов металлургического производства: оксида цинка и шлака латуни и бронзы в соединения цинка.

**Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.**

1. Проведение анализа состава и характеристик отходов оксида цинка, шлака бронзы и латуни.
2. Разработка методики получения высококачественного моногидрата сульфата цинка из отходов производства оксида цинка.
3. Разработка технологии получения соединений цинка и меди из шлаков латуни и бронзы. Установить эффективные параметры технологических режимов.

Объектами исследования являются отходы производства цинка, шлаки латуни и бронзы.

**Научная новизна работы:**

1. Установлены эффективные параметры извлечения соединений цинка в виде моногидрата сульфата цинка из отходов производства цинка и оксида цинка: температура 70 - 90 °С; концентрация серной кислоты 25 % масс., время реакции 10 минут.

2. Установлены эффективные параметры извлечения из шлаков производства латуни и бронзы металлической меди и цинка в виде раствора сульфата по технологии «горячего выщелачивания» в присутствии 15 % перекиси водорода: температура 80 °С, концентрация серной кислоты 25 % масс., время реакции 1,5 час. Выход по меди составил 84 % и 81 %.

3. Установлены оптимальные параметры извлечения из шлаков производства латуни и бронзы металлической меди и цинка в виде раствора сульфата: по технологии «холодного выщелачивания» температура 20 °С, концентрация серной кислоты 0,5 М, время реакции 40 минут. Выход по меди составил 58 % и 66 %.

4. Рассчитаны температурные градиенты реакций серной кислоты с цинксодержащими отходами, которые для 25 % масс. серной кислоты находятся в пределах 172-510 град/кг.

**Теоретическая и практическая значимость:**

1. Разработана эффективная технология переработки отходов

производства оксида цинка. По этой схеме получен моногидрат сульфата цинка.

2. В результате внедрения новой технологии снизится экологический ущерб, так как предложенная технология позволит перерабатывать отходы металлургии, что приведет к уменьшению выбросов вредных веществ в атмосферу и сократит загрязнение природных объектов.

3. Показана возможность получения моногидрата сульфата цинка из отходов производства оксида цинка. Разработан лабораторный регламент синтеза моногидрата сульфата цинка, а также проведены исследования по оптимизации технологических режимов.

4. Разработаны методики лабораторного получения образцов соединений цинка и меди, основанные на «горячем» и «холодном» подходах к переработке отходов металлургии и шлаков производств бронзы и латуни.

**Методология и методы исследования.** Методика и методы проведенных исследований основаны на анализе существующих научно-технических достижений и опубликованных источников, что позволило определить наиболее перспективные направления для выполнения работы. Эксперимент выполнен с использованием оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа и других сертифицированных методов, и оборудования.

**Апробация результатов диссертационной работы.** Результаты работы доложены на: CXLVI Международной научно-практической конференции «Инновационные подходы в современной науке» (г. Москва, 21 июля 2023 г.), XXXVIII Международной научно-практической конференции «Наука России: Цели и задачи» (г. Калининград 5 августа 2023 г.), XXXIX международной научно-практической конференции «Современные научные исследования: технические и естественные науки» (г. Москва 10 ноября 2023 г.), LXXVIII Международной научно-практической конференции «Технические науки: проблемы и решения» (г. Москва 17 ноября 2023 г.), LVII Международной

научно-практической конференции «Advances in Science and Technology» (г. Москва 25 декабря), VI Международной научно-практической конференции «Молодой ученый» (г. Пенза 5 апреля 2024 г.), CLXXI Международной научно-практической конференции «Инновационные подходы в современной науке» (г. Москва, август 2024 г.), Международный научный журнал «Наука и образование: новое время» (№ 8, сентябрь 2024 г.), Вестник технологического университета. 2024.Т.27, № 12 (2024. Т.27, № 5), XXV Международной научно-практической конференции «Наука, исследования, образование: тенденции развития» (г.Уральск, 10 апреля 2025 г.), Бутлеровские сообщения 2025.Т.83, № 7, Нефть и газ 2025. № 4(148), Chemical Journal of Kazakhstan. 2026. V 1. № 93.

**Достоверность полученных результатов.** Полученные результаты подтверждаются большим объемом обработанных данных и проведенными лабораторными исследованиями, а также их публикациями в конференциях и журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования РФ. Экспериментальные данные основаны на многократных измерениях с последующей обработкой с помощью методов математической статистики. Погрешность результатов не превышает допустимых пределов.

**На защиту представляются следующие положения:**

1. Способ переработки техногенных отходов цинка в моногидрат сульфата цинка.
2. Способ «горячей» переработки отходов латуни и бронзы в соединения цинка и меди.
3. Способ «холодной» переработки отходов латуни и бронзы в соединения цинка и меди.

**Личный вклад автора.** Постановка и проведение научных экспериментальных и теоретических исследований по теме диссертации, а также обработка и анализ полученных результатов, их обсуждение, формулировка выводов и заключений, подготовка научных публикаций и участие в конференциях.

**Научные публикации.** По итогам диссертационных исследований опубликовано 14 научных печатных работ: три из них - научные статьи в изданиях, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, а остальные - одиннадцать тезисов докладов.

**Структура, объем работы:** Объем диссертационной работы составляет 135 страниц и включает 4 главы. Включающий 48 рисунков и 21 таблиц. Библиографический список содержит 95 источников.

Данная исследовательская работа выполнялась на кафедре «Технология неорганических веществ и материалов» Казанского национального исследовательского технологического университета в период с 2016 по 2026 год.

# 1. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СУЛЬФАТА ЦИНКА

## 1.1 Сульфат цинка

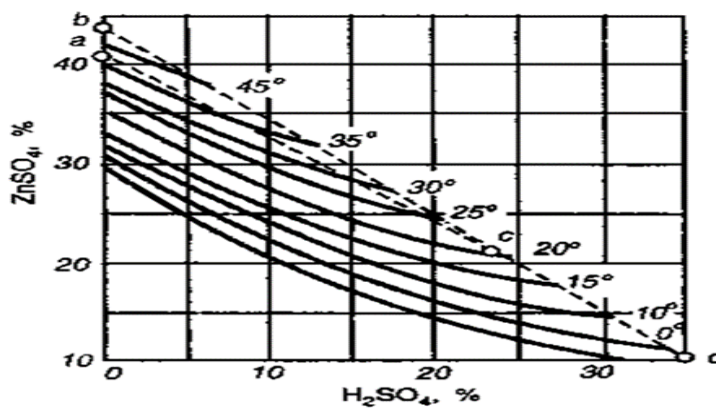
Сульфат цинка  $ZnSO_4$  - бесцветные ромбические кристаллы с плотностью  $3,74 \text{ г/см}^3$  [14,15]. При температуре  $5,8 - 38,8 \text{ }^\circ\text{C}$  в водных растворах выделяется гептагидрат сульфата цинка  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , а при  $38,8 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$  образуется  $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ . Выше  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  формируется кристалл  $ZnSO_4 \cdot H_2O$ . Широкое применение цинкового купороса в промышленности обусловлено простотой его выделения, которое сводится к обычному упариванию сульфатных растворов с их последующим охлаждением. Растворение сульфата цинка в водной среде сопровождается эндотермическим эффектом, характеризующимся поглощением тепловой энергии в размере примерно  $4,3 \text{ ккал на моль}$  при температуре  $18^\circ\text{C}$ . Растворение моногидратной формы сернокислого цинка проявляет экзотермический эффект, выделяя около  $5,6 \text{ ккал на моль}$ . При быстром нагревании кристаллический цинковый купорос подвергается растворению в собственной кристаллизационной воде. В условиях атмосферного воздуха происходит постепенное дегидратационное испарение, приводящее к потере гидратных молекул. При термическом воздействии происходит последовательное удаление шести молекул воды, связанных с кристаллической решеткой, а при температуре  $238 \text{ }^\circ\text{C}$  и выше идет термическое отщепление последней молекулы воды, с изменением структуры вещества [16].

При нагревании до  $600 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$   $ZnSO_4$  разлагается и образуются  $SO_3$  и оксосульфаты. Выше температуры  $930 \text{ }^\circ\text{C}$  окончательно образуется  $ZnO$ . Разложение цинкового купороса происходит быстрее при добавлении  $1-2 \%$  флюса.

$ZnSO_4$  хорошо растворяется в воде и глицерине. В воде его растворимость увеличивается с повышением температуры: при  $-7 \text{ }^\circ\text{C}$  она

составляет 27,6 % по массе, а при 39 °С – 41,4 %. При этом образуется кристалл  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  с ромбической кристаллической решеткой. В диапазоне от 39 до 70 °С кристаллизуется гексагидрат, при этом растворимость сульфата цинка достигает 47,7 % при 70 °С. Выше температуры 70 °С формируется моногидрат сульфата цинка  $ZnSO_4 \cdot H_2O$ , и его растворимость в воде уменьшается до 44 % уже при 105 °С. Этот моногидрат разлагается при температуре порядка 238 °С. Помимо него, существуют неустойчивые кристаллические модификации гидратов, включая тетра-, ди- и гептагидраты, которые имеют моноклинную кристаллическую структуру. В насыщенных водных растворах сульфата цинка содержится примерно 29,4 % вещества при 0 °С, 36,7 % при 25 °С, 40,9 % при 75 °С и около 37,7 % при 99 °С. Растворы сульфата цинка, не содержащие свободной серной кислоты, со временем могут мутнеть из-за выпадения осадка основного сульфата цинка, который образуется как соединение  $3Zn(OH)_3 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ .

В условиях  $t=20$  °С и при общей концентрации сульфата и кислоты от 0,25 до 0,50 г-экв/л в системе  $H_2O-H_2SO_4-ZnSO_4$  происходит образование комплексных ионов  $[Zn(SO_4)_2]^{2-}$ . Диаграмма растворимости, представленная на рисунке 1, позволяет определить равновесные соотношения и рассчитать выход кристаллического гидрата цинкового купороса  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  при заданных условиях технологического процесса. [17,18].



*acd*-  $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ ; *bcd* -  $ZnSO_4 \cdot H_2O$

Рисунок 1 – Кривая растворимости в системе  $ZnSO_4-H_2SO_4-H_2O$ .

Расчет сульфата цинка, полученного из 100 кг исходного раствора путем кристаллизации, определяется следующим образом:

$$x = \frac{(A-a) \cdot 100}{100 - 1.78x} \cdot \text{кг ZnSO}_4 \quad (1.1)$$

$A$  и  $a$  – содержание сульфата цинка в растворе до и после кристаллизации, в процентах по массе.

Величина  $1,78x$  соответствует массе гидрата цинкового купороса  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , выделенного в процессе [19].

Исследована система  $\text{ZnSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , в результате которой установлено образование двойной соли. В ходе нагрева образцов до  $360^\circ\text{C}$  наблюдается полное удаление воды из соли серной кислоты, тогда как при температуре свыше  $370^\circ\text{C}$  происходит её распад. Процесс обезвоживания обеспечивается методом нагревания шихты [20,21].

Формируются двусторонние ограниченные твердые растворы в системе  $\text{ZnSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , представляющие собой кристаллический комплекс  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , содержащий сульфаты натрия и цинка [22].

В системе  $\text{ZnSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при температуре  $35^\circ\text{C}$  возможна существование ряда твердых фаз, включая кристаллическое соединение  $\text{ZnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , обладающее наименьшей растворимостью, а также другие комплексные соединения [22].

В качестве промежуточного продукта при гидроэлектрометаллургическом производстве металлического цинка выступает сульфат цинка, которое составляет около трети мирового объема его выпуска. В данном процессе получения цинка применяется электролитический подход выделения [23,24]. Сульфат цинка также широко используется в качестве электролита в гальваническом производстве при цинковании изделий. Этот метод обеспечивает равномерное покрытие цинком, повышая коррозионную стойкость и декоративные свойства металлических поверхностей. Использование раствора сульфата цинка в

процессе гальванического цинкования обусловлено его хорошей электропроводностью, стабильностью и способностью обеспечивать качественное прилипание покрытия к обрабатываемым изделиям.

Жизненно важным микроэлементом для растений является цинк, играющим ключевую роль в их росте и развитии. В растениях концентрация цинка от 5 до 30 мг/кг, в томатах – до 60-70 мг/кг, при этом в других культурах она достигает 45-50 мг/кг (горох). Сахарная свекла содержит до 120 г на гектар, а ячмень примерно 70-75 г цинка на гектар. Нехватка цинка может привести к замедлению роста растений, уменьшению размеров листьев и их обесцвечиванию, что, в свою очередь, негативно влияет как на урожайность, так и на качество продукции. В качестве цинковых удобрений можно использовать металлургические отходы, что способствует не только эффективной переработке промышленных отходов, но и улучшению плодородия почвы [25,26].

В различных отраслях промышленности и сельском хозяйстве сульфат цинка используется очень широко. В производстве вискозы он служит как компонент для получения целлюлозных волокон. В сельском хозяйстве сульфат цинка применяется в качестве микроудобрения и добавки к кормам, способствуя повышению урожайности и укреплению здоровья растений и животных. В древесной промышленности он используется как флотореагент для пропитки древесины, обеспечивая защиту от биологических повреждений и увеличивая долговечность материала. Также сульфат цинка применяется в бумажной промышленности для отбеливания бумаги, улучшая ее качество. В медицине он входит в состав глазных капель, обладающих противовоспалительным и заживляющим действием, а в металлургии используется как электролит при электролитическом получении металлического цинка, обеспечивая эффективный процесс его выделения.

В соответствии с требованиями ГОСТ 8723-82, содержание цинка в сульфате цинка должно находиться в диапазоне от 21,80 % до 22,50 %, что обеспечивает его соответствие стандартам качества и эффективности.

Допустимые концентрации примесей включают: Fe в пересчете на FeO должно быть в диапазоне от 0,02 % до 0,10 %; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – от 0,05 % до 0,10 %; нерастворимые в воде элементы – от 0,04 % до 0,30 %; уровень хлоридов – от 0,2 % до 0,3 %; а также массовая доля марганца в пересчете на MnO – от 0,04 % до 0,20 %. Допустимая концентрация меди, свинца, кадмия и никеля в пределах от 0,01 % до 0,03 %. При минимальном количестве нежелательных примесей можно применять его в агрохимии и промышленности [27].

ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O - гептагидрат сульфата цинка широко применяется в индустрии и сельском хозяйстве. Также выполняет функции минерального удобрения и добавки к кормовым смесям. Его используют для отбеливания бумаги в промышленных масштабах, также в производстве минеральных красок. В фармацевтической сфере сульфат цинка применяется при изготовлении различных лекарственных препаратов, включая стоматологические материалы. В металлургии и гальванотехнике он служит компонентом для гальванического покрытия и антикоррозийных обработок. Кроме того, данное соединение широко применяется в народном хозяйстве [28].

Сульфат цинка - это минеральное удобрение, обладающий широким спектром применения в аграрной практике. Он выступает в качестве источника цинка и серы – макроэлементов, необходимых для регуляции физиологических процессов растений, повышения их биологической активности и урожайности. Применение цинка сернокислого способствует укреплению иммунных механизмов растений, повышению их устойчивости к стрессовым факторам, включая неблагоприятные климатические условия, а также способствует улучшению качества сельскохозяйственной продукции [29].

Внекорневое внесение водных растворов сульфата цинка, а также обработка семян растений растворами данного соединения являются распространенными практиками в агротехнических мероприятиях. Эти методы применяются в рамках комплекса подготовительных мероприятий

перед посевом с целью повышения всхожести, стимуляции роста и развития растений, а также обеспечения более эффективного усвоения цинка и других микроэлементов в начальные фазы вегетации [30].

В качестве исходных сырьевых материалов для производства сульфата цинка используют серную кислоту, металлический цинк, а также отходы шлака металлургии, такие как сульфидные руды, пуссьера, цинковая зола.

Во время дистилляции металлического цинка в ретортных печах при конденсации сублимата возникают промышленные отходы, такие как пуссьеры и цинковая пыль. Образование в процессе цинковой пыли обусловлено формированием тонкой пленки оксида цинка  $ZnO$ , которая покрывает мельчайшие капельки металлического цинка и препятствует их слиянию, что способствует стабилизации дисперсности и предотвращает агломерацию частиц. Такой механизм дает эффективное использование отходов и способствует получению вторичного сырья с необходимыми технологическими характеристиками для синтеза сульфата цинка [31].

Цинкосодержащее сырьем для производства сульфата используются пуссьеры - 60-75 % цинк в виде металла и оксида, поддувальные отходы производства цинковых белил и отходы переработки шлака цветных металлов 45-65 % Zn.

$ZnS$  – сфалерит и силикатные руды, включая каламин ( $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ ) и галмей ( $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$ ) являются основными минералами, из которых получают металлический цинк. Также находят широкое применение цинковый шпат (смитсонит,  $ZnCO_3$ ), а в последние годы увеличивается применение материалов, таких как комплексы  $ZnO \cdot Fe_2O_3$ , содержащие ферриты. Для получения цинка из этих руд применяют методы, основанные на нагревании или растворении [32].

Сфалерит – основная сульфидная руда, используемая для получения цинка. В процессе переработки минерала извлекают металлический цинк, а также ценные металлы, как галлий, кадмий и индий [33].

Оксиды цинка можно получить из отходов различных промышленных производств, таких как медеплавильная, химическая и металлообрабатывающая промышленность. Эти отходы могут содержать цинк в виде металлического цинка, хлоридов, оксидов, сульфатов или карбонатов. [34, 35].

Колчеданные огарки являются потенциальным источником цинкового сырья. Их целесообразность извлечения обусловлена как использованием цинка для получения соединений, так и необходимостью удаления его перед переработкой огарков в металлургии [36]. Получение цинка из огарков возможно в виде сульфата или хлорида цинка. Использование хлорирующего обжига позволяет производить хлорид цинка за счет особых фазовых превращений и химических реакций, происходящих в процессе термической обработки.

## **1.2 Способы получения сульфата цинка**

Сульфат цинка получают в результате комплексных технологических процессов, включающих обработку минеральных руд, цинковой золы и переработанных отходов, содержащих металлический или оксидный цинк. Реакция осуществляется с использованием серной кислоты, после чего проводят фильтрацию, кристаллизацию, измельчение и упаковку конечного продукта для дальнейшего использования [37-40].

В мировой и отечественной практике реализованы и внедрены промышленные технологии переработки богатых или кондиционных сульфидных цинксодержащих руд с содержанием цинка свыше 50 мас. %. Традиционная технологическая схема включает обжиг концентратов, выщелачивание огарков, очистку растворов и электролитическое получение металлического цинка. Основными недостатками данной методики являются высокая капиталоемкость и сложность операций обжига, загрязнение атмосферы серосодержащими газами, образование труднорастворимых ферритов и силикатов в процессе обжига, а также относительно низкий

коэффициент извлечения цинка, составляющий 60-80 %.

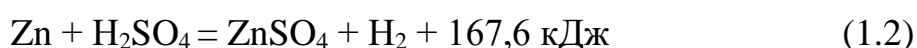
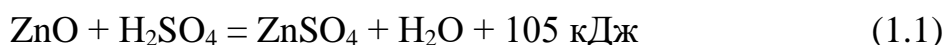
Наиболее широко применяемым технологическим методом получения сульфата цинка является растворение цинкосодержащих материалов и оксидов цинка в серной кислоте. В ходе данного процесса в раствор попадают сопутствующие примеси металлов, таких как никель и олово, медь, свинец, железо, что обуславливает необходимость проведения специальных методов очистки растворов для обеспечения извлечения качественного продукта.

Сульфат цинка можно синтезировать окислительным обжигом цинковой обманки в печах при высоких температурах 600 °С путем улавливания сернистых газов методом цинкования, а также при переработке полиметаллических руд с использованием раствора сульфата оксида железа может образоваться сульфат цинка [41].

Одним из методов выделения сульфата цинка является синтез при сульфатизирующем обжиге цинковой обманки и оксида цинка в атмосфере сернистых газов [42-45].

Для получения сульфата цинка из материалов, содержащих цинк и его оксиды, исходное сырье сначала измельчают в мельнице. Эта механическая обработка необходима для достижения нужной степени измельчения материала. После этого измельчённый материал подвергается растворению в 25%-ной серной кислоте для получения раствора сульфата цинка, пригодного для дальнейших технологических этапов [46]. Процесс осуществляют в реакторах, футерованных кислотоупорным материалом, обеспечивающим устойчивость к агрессивной среде, а также оснащённых мешальными устройствами для равномерного перемешивания реагирующих веществ и обеспечения эффективного протекания химической реакции.

Выделение тепла при разбавлении серной кислоты и в ходе экзотермических реакций оказывает существенное влияние на температурный режим процесса и требует особого внимания к безопасности



без дополнительного подогрева происходит самопроизвольное повышение температуры реакционной массы до 80-100 °С [47].

Использование избыточного количества цинкосодержащего сырья позволяет ускорить процесс нейтрализации серной кислоты, особенно на поздних стадиях реакции, когда скорость снижается. Образующиеся основные соли цинка разлагаются добавлением серной кислоты в конце процесса. После завершения реакции его останавливают и осуществляют фильтрацию через барабанный вакуум-фильтр. Далее в реактор с остаточным сырьем добавляют серную кислоту и цинкосодержащие материалы. При наличии свинца и олова в исходном сырье твердый остаток после промывки дополнительно перерабатывают для извлечения этих металлов. Если в исходном сырье олово содержится в большом количестве образуется труднофильтрующийся осадок [48], который далее отделяется путем отстаивания. При концентрации сульфата цинка 200 - 250 г/л и плотности 1,20 - 1,21 г/см<sup>3</sup> процесс отстаивания происходит с достаточной скоростью для обеспечения эффективного разделения твердых и жидких компонентов. Исключительно в нейтральной среде достигается полное отстаивание, поскольку в кислых растворах в сливе сохраняются коллоидные частицы, препятствующие эффективному осаждению. При продолжительности отстаивания 10 - 15 часов формируется суспензия с отношением твердых частиц к жидкости в диапазоне 1,0:1,2 - 1,5, что обеспечивает необходимую степень осаждения для последующих технологических процессов (рис. 2).

Раствор сульфата цинка после фильтрации содержит 400 - 420 г/л сульфата и примеси сульфатов Fe(II), Cu(II), Cd и Ni, концентрации которых зависят от состава исходного сырья. Для их удаления применяется многоступенчатая очистка, обеспечивающая соответствие технологическим требованиям.

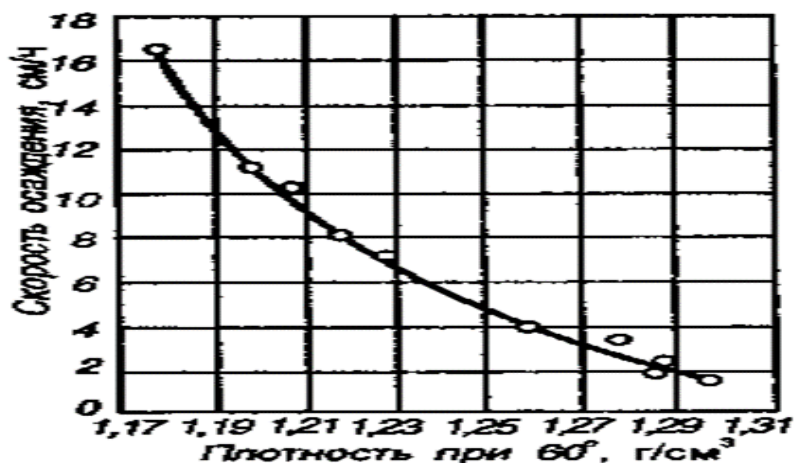
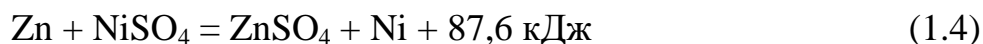
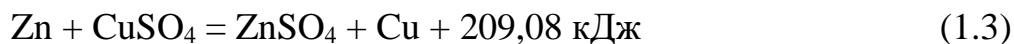


Рисунок 2 - Зависимость скорости осаждения от плотности

Процесс фильтрации проводят после нагревания раствора до кипения, где происходит разрушение избыточного гипохлорита натрия и осаждения железа. Для извлечения сульфата цинка осадок промывают, промывные растворы обратно используют для приготовления серной кислоты. Путем интенсивного перемешивания с добавлением цинковой пыли в течение 4 - 6 раствор очищают от никеля, кадмия и меди (II). По следующим реакциям идет вытеснение солей металлов из-за отрицательного потенциала цинка:



При высокой температуре и избытке цинковой пыли в растворе происходит полная цементация никеля. В это время составе раствора быстро протекает цементация меди, а выделение никеля и кадмия проходят затрудненно из-за их близких электродных потенциалов. При повышении температуры и интенсивном перемешивании раствора происходит обратный процесс – окисление и растворение Cd [49].

Для удаления тонкого слоя оксида цинковая пыль предварительно обрабатывается слабым раствором серной кислоты. На фильтре осадок отделяется от раствора, далее повторно очищается от железа. Состав раствора: сульфат цинка - 300-350 г/л и хлорид - до 10 г/л.

В растворе сульфата цинка содержатся в малом количестве примеси

основных солей. Для удаления примесей в очищенный раствор добавляют необходимое количество кислоты, далее проводят перемешивание и кристаллизуют сульфата цинка [50]. Готовый продукт проходит процесс сушки. Для производства 1 т сульфата цинка расходуется 0,47 т цинка (в пересчёте на металл) и 0,72 т 100 %-ой серной кислоты. После процесса отделения твердых остатков селективно извлекают свинец и олово [51].

Разработаны различные технологические методы получения сульфата цинка из промышленных отходов, образующихся при переработке цветных металлов. В составе таких отходов содержится 65-70 % цинка, 1-6 % олова, 7-10 % свинца и около 0,6 % меди. Суспензия вторичного сырья по технологии в маточном растворе в процессе нейтрального выщелачивания подвергается к обработке серной кислотой с продувкой барботирующим воздухом при температуре 90 °С. Из-за недостатка серной кислоты из вторичного сырья в раствор переходит около 90 % ZnO. Путем окисления железа  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  кислородом воздуха можно проводить эффективную очистку полученного раствора от железа.

К «кисломu» выщелачиванию раствор направляется после этапа «нейтрального» выщелачивания в отстойниках Дорра.

Раствор, выходящий из аппарата, фильтруется и далее при температуре 60 - 70 °С в аппарате для удаления меди цементируется цинковой пылью. В двухкорпусном вакуум аппарате работающий под давлением 3 атм в первом корпусе и 1,5 атм во втором, при температурах кипения раствора 140 °С и 120 °С выпаривается раствор содержанием 130 - 140 г/л цинка в виде  $ZnSO_4$ . Соотношение полученного раствора после второго корпуса составляет:  $ZnSO_4$  к  $H_2O$  1:5 - 6. Далее суспензия подается на поверхность вращающегося охлаждаемого барабана, на котором образуются кристаллы  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ .

### 1.2.1 Получение сульфата цинка из отходов производства вторичной меди

В производстве вторичной меди отходы содержат 35-45 % оксида цинка, до 10 % оксидов меди (I) и меди (II), а также до 20% диоксида кремния. Отходы не применяют для выплавки меди из-за образования вязких шлаков и настывлей, а для производства цинкового купороса - по причине высокого содержания меди [52].

Сульфат цинка из промышленных отходов получают при переходе основной части оксида цинка в раствор, а оксида меди – в осадок:



Технология переработки проходит в разных реакторах на двух этапах. Раствор, который далее кристаллизуется образуется на первом этапе процесса и содержит примерно 45 – 47 % сульфата цинка. Добавляют 37 %-ный раствор меди и вторичное сырье, также 40 – 80 % серной кислоты в объеме из второго реактора, где происходит сульфатизация оксида свинца, цинка и кальция. Расход серной кислоты на реакцию с оксидами меди, железа (II) и железа (III) не учитывается, так как они остаются в остатке в виде окисленных соединений. Промежуточный осадок из начального реактора при температуре 70 °С обрабатывается кислотой во втором реакторе для отделения оксида цинка, путем растворения оксида меди. Медь, содержащаяся в исходном сырье, в основном удаляется из второго реактора в составе кека. Осадок, после промывки, используется для уменьшения потерь  $\text{ZnSO}_4$ . Степень очистки и содержания примесей в растворе  $\text{ZnSO}_4$  можно увидеть на рис.3-5.

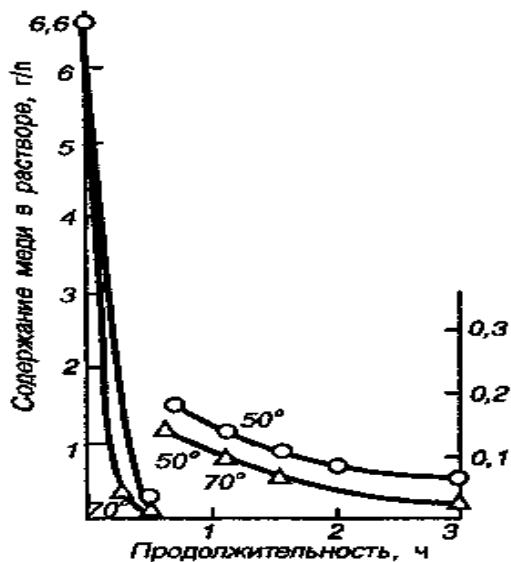


Рисунок 3 - Изменение чистоты растворов ZnSO<sub>4</sub> в зависимости от продолжительности обработки при 50 и 70 °С.

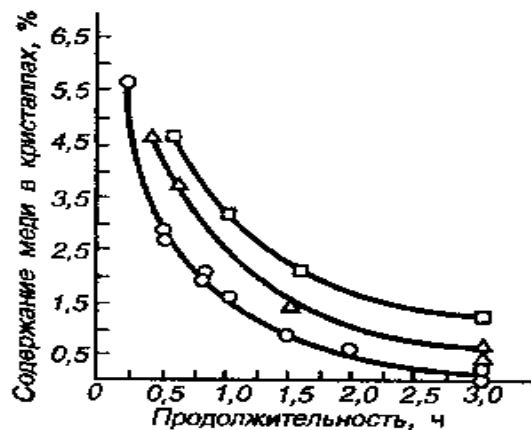


Рисунок 4 - Зависимости между временем первого выщелачивания и концентрацией меди, содержащейся в кристаллах сульфата цинка, при температурах 50, 60 и 70 °С.

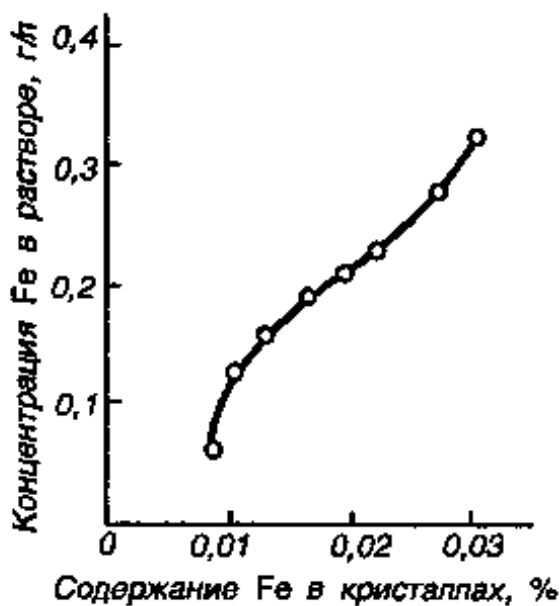


Рисунок 5- Зависимость содержания железа Fe в кристаллах ZnSO<sub>4</sub>

Начальная промывная вода обратно подается во второй реактор в замкнутом цикле. В остаточном кеке содержание цинка колеблется в пределах 6 - 8 %. Выход кека составляет приблизительно 55 % от первоначальной массы сухой пыли. Эффективность извлечения цинка

находится на уровне 90-92 %.

Если в начальном растворе концентрация сульфата цинка высокая, то реакция между оксидами идет медленно. Чем выше концентрация сульфата цинка (31-36 %) , то время реагирования увеличивается. При таких условиях получаем раствор сульфата цинка в котором содержится 0,05 г/л Cu. Это не требует дальнейшей очистки с цинком. Если окисляем железо  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ , то очищается раствор, который далее вступает в реакцию с ZnO:



Реакция окисления ионов  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  достигается путем барботирования воздуха через раствор. Кислород в нейтральной среде эффективно преобразует  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ . Из анализа кристаллов растворов с эквимольным содержанием железа и меди можно увидеть, что концентрация железа выше меди [53].

### **1.2.2 Получение сульфата цинка растворением в серной кислоте**

Разнообразное цинкосодержащее сырье и сульфатная кислота выступают ключевыми реагентами для получения сульфата цинка. При этом в технологическом процессе может задействоваться как концентрированная кислота, так и купоросное масло.

Серная кислота, изготовленная башенным способом, характеризуется плотностью 1,675 г/см<sup>3</sup> при 58°C. Купоросное масло имеет плотность от 1,832 до 1,840 г/см<sup>3</sup> при температуре около 66°C. В зависимости от концентрации меняется температура замерзания серной кислоты.  $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$  - 84,5 % замерзает в диапазоне температур от 4 до 8 °C. Не рекомендуется смешивать кислоты в разных концентрациях, это очень плохо влияет на температуру замерзания.

Важные этапы получения сульфата цинка включает выщелачивание цинкосодержащего сырья серной кислотой. Полученный раствор требует рафинирования для удаления примесей, таких как Cu, Fe, Ni, Pb и Sn [41].

В заводах не рекомендуется использовать концентрированную серную кислоту и олеум, так как они приводят к коррозии аппаратов.

Сульфатирование оксида цинка и сульфатирующий обжиг цинковой обманки с сернистыми газами являются оптимальными методами получения сульфата цинка. Эти методы обеспечивают высокую скорость и выход готового продукта [42,43].

В качестве сырья для производства сульфата цинка применяются обожженные цинковые концентраты, пуссьеры, а также вторичные цинксодержащие продукты, поддувальные отходы

Содержание компонентов в пуссере различных заводов: цинк – 60,75-76,2 %; железо – 0,14-1,73 %; свинец – 0,50-1,29 %; хлор – 0,48-2,20 %.

Состав отходов цветных металлов варьирует следующим образом, %: цинк- 43,79 - 64,50; медь - 2,17; свинец- 0,46 - 15,50; железо - 0,67 - 3,94; марганец - 0,003 - 0,030; олово – 3 -16; хлор - 0,2 - 0,98.

Вельц-оксид различных заводов характеризуется относительно постоянным составом. В его составе содержание цинка составляет от 51 до 65 %. Свинец присутствует в диапазоне 6 - 13 %. Железо - от 3 до 6,7 %, содержание марганца составляет следы, около 0,2 %.

Благодаря высокому содержанию легкоусвояемого цинка, поддувальные отходы производства цинковых белил представляют собой ценное сырье для производства сульфата цинка. Вторичная переработка этих отходов в печах Ветерилля экономически выгодно и оптимизирует процесс.

Растворение цинкосодержащего сырья осуществляется в кислотоупорных чанах объемом 10 - 12 м<sup>3</sup>, предварительно разбавляя серную кислоту до концентрации 100 - 125 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Вследствие экзотермичности реакции взаимодействия оксида цинка и металлического цинка с серной кислотой процесс протекает легко без дополнительного нагрева, при этом выделяющееся тепло нагревает кислоту до кипения [53].

Глозштейн и Петров предложили применять вертикальную керамическую колонну для непрерывного растворения цинкового сырья. В

этой системе сырье загружается сверху, а снизу подается серная кислота противотоком. Такой способ обеспечивает высокую производительность – до 1,25 тонн/час безводного сульфата цинка при диаметре 0,8 метра и длине 4,2 метра. Однако метод ограничен переработкой крупнозернистого сырья без содержания олова и свинца, поскольку присутствие мелких частиц этих металлов приводит к быстрому неисправностью колоннам.

Полученный после обработки раствор имеет в своем составе:  $ZnSO_4$  – 350-400 г/л,  $H_2SO_4$  – 1 - 2 г/л, Fe – 3 - 6 г/л и др. примеси. Раствор очищается в двух этапах: фильтрация и химическая обработка раствора. Для осаждения меди в виде сульфата меди добавляют цинковую пыль, за счет этого удаляются примеси:

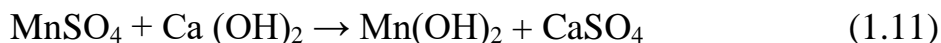


Для предотвращения коррозии стальных трубопроводов и насосного оборудования необходимо удалять соли меди.

Проблема выделения железа из растворов сульфата цинка заключается в том, что соли железа гидролизуются легко, но этот процесс подавляет серная кислота. Для этого необходимо добавлять известковое молоко, это позволяет железу осаждаться:



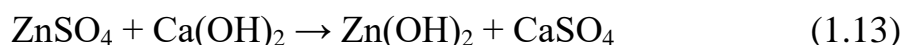
Под действием гипохлорита марганец также окисляется и переходит в нерастворимое состояние. При наличии в растворе извести или едкого натра образуется белый осадок гидроксида марганца:



Образовавшийся гидроксид марганца быстро бурет до IV валентного состояния:



При избытке извести с гипохлоритом осаждаются гидроксиды цинка и железа:



Для убеждения осаждения железа к раствору сульфата цинка добавляют роданид аммония или калия [53].

Калий и никель осаждают предварительно нагретых растворах с особым контролем. Чистый раствор сульфат цинка содержит Zn – 120 - 140 г/л, ZnSO<sub>4</sub>– 300 - 350 г/л, Cl ≤ 10 г/л.

Чтобы сделать литопон более стойким к воздействию света, в раствор сульфата цинка добавляют сульфат кобальта.

### **1.2.3 Производство сульфата цинка по методу хлорирующего обжига**

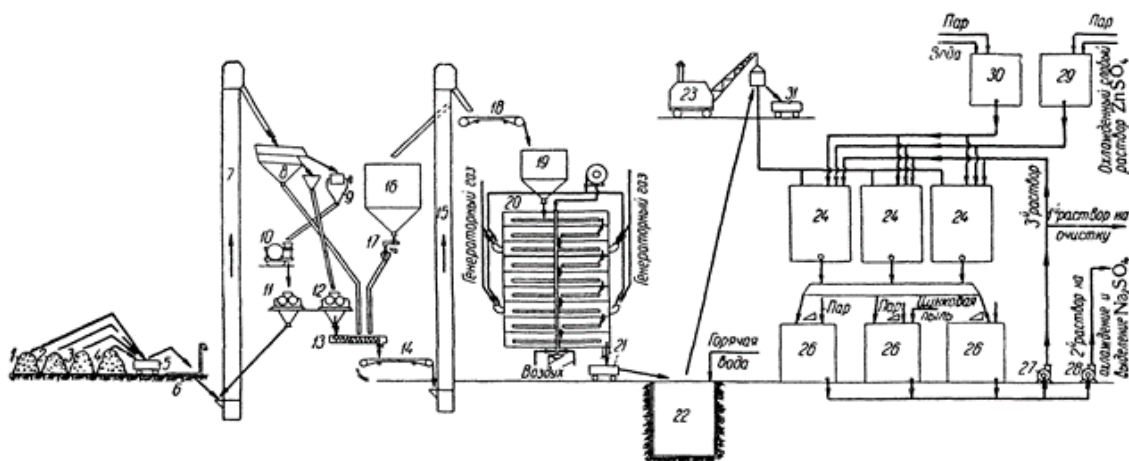
Технологический процесс по методу хлорирующего обжига для производства цинкового купороса отличается от традиционного, особенно при использовании сырья с высоким содержанием серных пиритов. Обжиг колчеданов позволяет извлечь до 85 % цинка, содержащегося в огарках, после чего остаются отходы, непригодные для сталеплавильных процессов без предварительного извлечения цинка [53].

При производстве цинкового купороса методом хлорирующего обжига образуются: ZnSO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При охлаждении раствора удаляется сульфат натрия, а к этому раствору сульфид бария добавляется для получения литопона:



Для производства сульфата цинка по методу хлорирующего обжига сырье может иметь состав: 40,1% – пиритные огарки, 3,4 % – необожженный пирит и 16,4 % – хлорид натрия, 40,1 % – вторичное сырье. Шихта содержит Zn – 4,5-0% и S– 4,0-4,5%, при таком составе можно достичь извлечения цинка до 85 %.

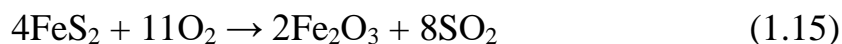
Технология промышленного производства сульфата цинка с применением хлорирующего обжига представлена на рис.6



1, 2, 3, 4 - виды сырья; 5, 21 - вагонетки; 6 - весы; 7, 15 - элеваторы; 8-вибрационное сито; 9 - электромагнитный сепаратор; 10- шековая дробилка; 11, 12 - вальцовые дробилки; 13 - шнек; 14, 15- ленточный транспортер; 16 - резервный бункер; 17 - тарельчатый питатель; 19 - бункер; 20 - печь; 22 - бетонированная яма; 23 - кран; 24 - выщелачиватели; 25 - желоб; 26 - бак; 27, 28 - насос; 29 - бак для вымороженного раствора сульфата цинка; 30 - бак для теплой воды.

Рисунок 6 - Технологическая схема производства сульфата цинка методом хлорирующего обжига

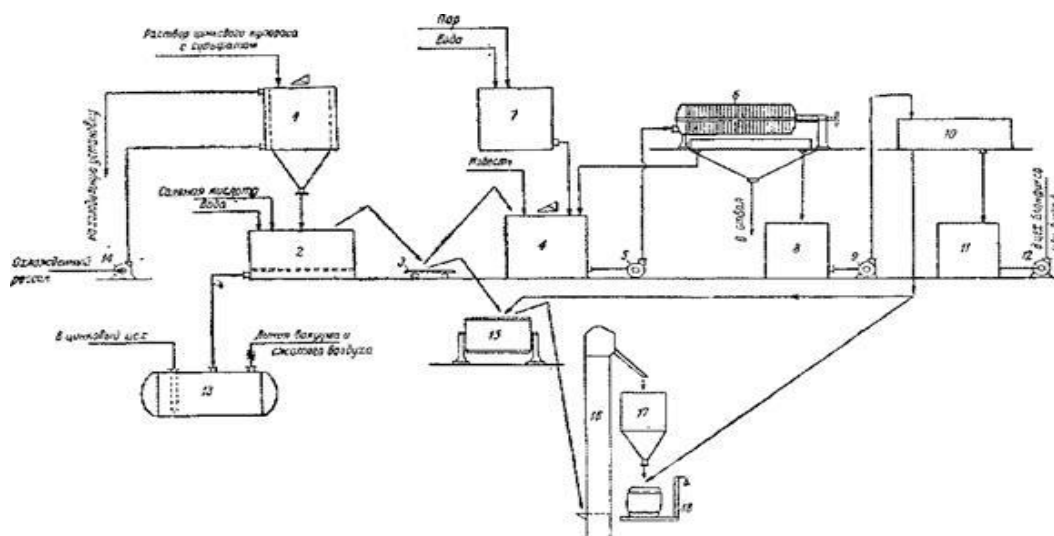
Основные химические механизмы процесса обжига:



Состав плава: Zn – 4,8 - 5,1 %, Cl – 13,4 - 15,2 % в пересчёте на NaCl, Zn водорастворимый – 4,2 - 4,7 %, Fe – 0,01 - 0,03 %. Наряду с основными реакциями протекает также ряд побочных процессов.

Раствор, полученный после первого выщелачивания используется в качестве рабочего и очищается стандартным методом от марганца, железа и тяжелых металлов [53]. В процессе повторного выщелачивания растворяются сульфат натрия, а соли цинка в малом количестве. На следующем процессе выщелачивания добавляется теплая вода до 35 °С, в это время сульфат натрия полностью растворяется.

Технология получения сульфата натрия и соединений цинка представлена на рис.7.



1 - холодильник; 2 - нутч-фильтр; 3 - тележка; 4 - бак для растворения сульфата; 5, 9, 12 - центробежные насосы; 6 - фильтр-пресс; 7 - чан для теплой воды; 8 - сборник чистого раствора сульфата; 10 - кристаллизатор; 11 - чан для маточного раствора; 13 - цистерна на линии сжатого воздуха и вакуума; 14 - центробежный насос для подачи рассола; 15 - центрифуга; 16 - элеватор; 17 - бункер; 3 - весы.

Рисунок 7 – Схема технологического процесса получения сульфата натрия из раствора цинковых солей

Для получения кристаллов сульфата цинка раствор охлаждают. Раствор помещают в холодильник 1 с мешалкой и рубашкой, которые обеспечивают понижение температуры. Чтобы получить мелкие кристаллы, после кристаллизации их фильтруют на нутч-фильтре 2 и промывают под вакуумом слабым раствором соляной кислоты. Затем кристаллы ещё раз промывают водой, чтобы убрать остатки кислоты.

Производство цинкового купороса по советской технологии опасно, так как вследствие использования концентрированной серной кислоты может вызвать ожог. Для предотвращения травм необходимо соблюдать меры предосторожности.

Для эффективного производства литопона необходимо обеспечить, чтобы раствор сульфата цинка имел кислотность не более 1 г/л серной кислоте. Повышенная кислотность способствует образованию  $H_2S$  в процессе

осаждения литопона, что представляет опасность из-за его сильного неприятного запаха и высокой токсичности. Вдыхание сероводорода может вызвать тяжелое отравление, а при высоких концентрациях – привести к параличу сердца и смерти [53].

Сульфат цинка существует в четырех различных гидратированных формах. В природных условиях безводный сульфат цинка не встречается, а минерал Boyleite ( $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ ) не является стабильным промежуточным продуктом в процессе дегидратации гидратных форм сульфата цинка.

#### **1.2.4 Методические подходы синтеза сульфата цинка из различных материалов**

Новейшие разработки в области синтеза сульфата цинка направлены на создание более совершенных и экологически чистых технологий, которые будут экономически выгодными для страны.

Исследователями из Китая разработан метод получения сульфата цинка из отработанной кислоты и отработанного цинкового шлака, который включает несколько стадий: (1) выщелачивания серной кислотой, (2) обезжелезивания, (3) очистки для удаления меди и кадмия, (4) дехлорирования, (5) дефторирования, (6) извлечение индия и кадмия и (7) испарительная кристаллизация. Кормовой моногидрат сульфата цинка получают из отработанной кислоты, отработанного цинкового шлака и др. Достигается комплексное использование отходов и снижается себестоимость сырья, что позволяет экономить ресурсы [54].

Diego Herrero, P.L. Arias, M.B. Güemez [55, 56] разработали гидрометаллургический процесс получения раствора сульфата цинка. Представлена новаторская методика извлечения цинка из оксида Вельца, концентратов оксидов цинка и свинца, полученных пирометаллургическим способом при переработке пыли электродного производства ЭДП. Целью является производство раствора сульфата цинка, который будет использоваться в качестве сырья в электролитических процессах. Процесс

требует различных этапов для достижения этой цели. Первая стадия состоит из двойного выщелачивания серной кислотой, при котором достигается выщелачивание цинка, содержащегося в оксиде Вельца, на 88 %. После выщелачивания, чтобы выполнить строгие требования подачи электролиза, были исследованы некоторые стадии очистки, такие как окисление, удаление более 99% железа, присутствующего в выщелачивающей жидкости, и цементация для удаления кадмия, свинца и меди. Если концентрация некоторых металлических примесей выше принятого уровня для электролитических процессов, можно рассмотреть дополнительную стадию очистки. В ходе этого процесса можно получить сульфатные цинковые растворы с чистотой цинка около 99,75 % [55].

Казахстанские исследователи предложили новую технологию производства сульфата цинка. Уникальность этого метода заключается в применении суспензии отхода сахарного производства и кальцинированной соды. Эти добавки ускоряют окисление железа, мышьяка и меди, что позволяет получать более чистый продукт. Эффективность и работоспособность предложенного метода подтверждается практическими примерами [57, 58].

Выводы:

Приведены литературные данные по цинку и его соединениям. Производство сульфата цинка включает ряд комплексных технологических процессов и методов. Были рассмотрены различные методы и исследования ученых в области получения сульфата цинка. Современная технология производства сульфата цинка позволяет получать чистый продукт, отвечающий требованиям промышленных стандартов. Развитие и совершенствование методов производства способствуют расширению сфер использования сульфата цинка и его значимость в современных технологических процессах.

## **2 КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЫРЬЯ**

Вторичные медные сплавы производят путем переработки металосодержащих отходов и шлаков, образовавшихся в результате износа оборудования. Высокая неоднородность сырья и наличие неметаллических включений усложняют процесс извлечения меди и получения сплавов требуемого качества [59, 60].

В области переработки вторичного сырья для получения цветных металлов широко применяются гидрометаллургические и электрохимические технологии, которые позволяют комплексно извлекать цветные, благородные и редкие металлы. Эти процессы отличаются низкими капитальными затратами и высокой гибкостью в условиях минимальных отходов и переменчивых объемов производства [61, 64].

Основные гидрометаллургические технологии являются важным инструментом для эффективной переработки вторичного медьсодержащего сырья, превосходя пирометаллургию по ряду параметров. Благодаря высокой селективности извлечения она обеспечивает максимальное использование сырья и минимизирует потери ценных металлов.

Электрохимические процессы предлагают эффективный способ переработки металлов с минимальным воздействием на окружающую среду. Они позволяют практически полностью извлекать основной металл, отделяя примеси в виде промежуточных продуктов, выгодных для дальнейшей переработки. Это в свою очередь, обеспечивает получение высокочистого катодного металла, отвечающего самым строгим требованиям к качеству [61].

### **2.1 Переработка вторичного медьсодержащего сырья**

Гидрометаллургия является популярным методом для переработки вторичного сырья. Принципы, лежащие в основе этих процессов, аналогичны к процессам переработки первичных медных руд и концентратов.

Привлекательность гидрометаллургии обусловлена высокой степенью извлечения меди, возможностью адаптации к разным видам отходов и рентабельностью даже при небольших масштабах производства [61, 62, 63]. На рис. 8 представлена схема переработки меди и извлечение металлов из растворов и кеков [59-65].

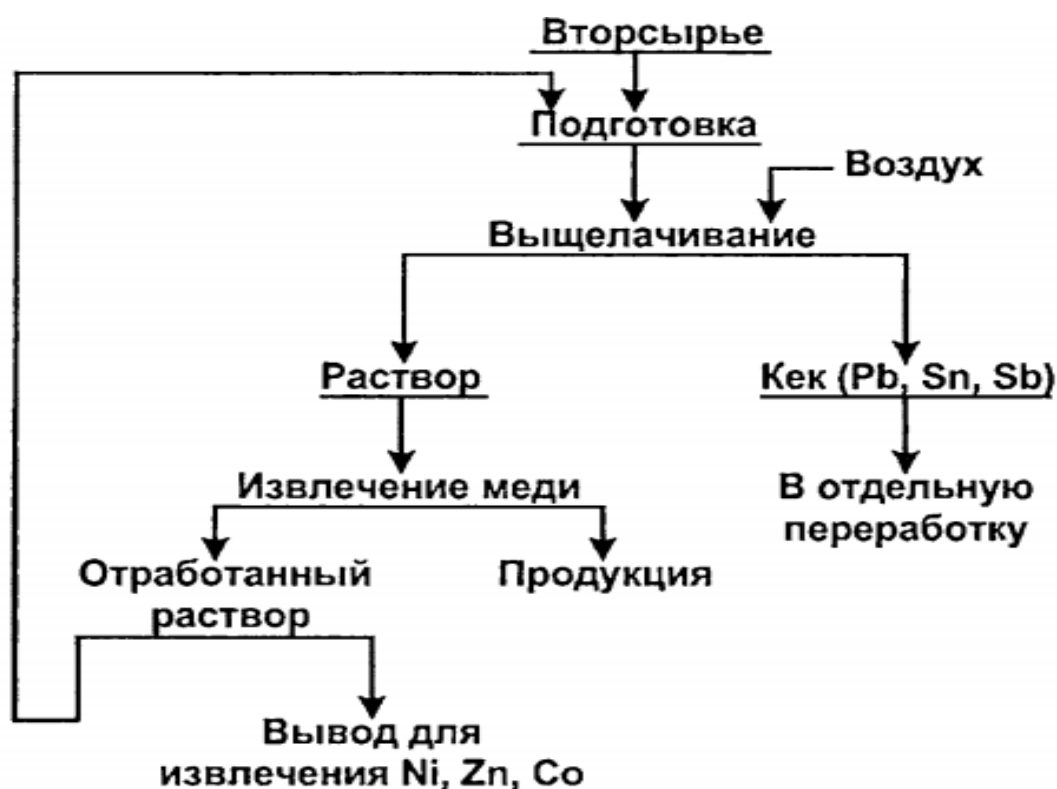


Рисунок 8 - Схема переработки полиметаллического отхода

Извлечение меди из растворов происходит с помощью методов электролиза, выпаривания и автоклавного осаждения. Чтобы избежать накопления нежелательных металлов, часть раствора отводится для их последующего извлечения [65].

На производствах выщелачивание металлов, с частности вторичных, преобладает диффузный контроль. Процесс проводят в выщелачивающих аппаратах. Для растворения сырья используются технологические растворы серной кислоты, а также аммиака [66].

Табл. 1 приведены, как металлы, входящие в состав медных сплавов,

реагируют с неорганическими кислотами и щелочами.

Таблица 1 - Поведение отдельных металлов в промышленных растворителях

Металл	Неорганический растворитель
Медь	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, NH <sub>4</sub> OH
Цинк	Реагирует с неорганическими кислотами и щелочами
Свинец	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Олово	HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , NaOH.
Никель	HNO <sub>3</sub> , слабо – HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>3</sub> ) - не реагирует
Железо	Реагирует с кислотами, не растворяется в щелочах и (NH <sub>3</sub> )

Для изготовления аппаратов растворения предпочтение отдается титану или углеродистой стали с титановой футеровкой. Трубопроводы, мешалки, вентили и штуцеры, контактирующие с агрессивными средами, должны иметь гуммированные покрытия.

Размеры электролитных ванн, достигают следующих значений: длина – 10 м, ширина – 1,2 м, глубина до 1,3 м [61,66].

## **2.2 Исследование гидрометаллургических процессов выделения металлов из вторичных отходов**

В наше время исследования по направлению гидрометаллургии где перерабатывают промышленные отходы для извлечения цветных металлов очень актуальны, также можно создать малотходную технологию производства [67].

Для переработки вторичного сырья в процессе используют неорганические кислоты: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>, щёлочи: NaOH, NH<sub>4</sub>OH, водные растворы солей Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl, NaCN, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др. Они способны селективно извлекать металлы [68,69].

В настоящее время актуальной задачей является разработка новых методов химического восстановления меди из медьсодержащих растворов. В качестве альтернатив электрохимическим, сорбционным и экстракционным способам рассматриваются химические методы, позволяющие более эффективно выделять чистую медь [70].

В зависимости от марки промышленных условиях производят различные порошки, которых составляет от 15 мкм до 71 мкм. Для обеспечения необходимых технологических характеристик, средний размер частиц не должен быть менее 10 мкм [71].

В научных исследованиях Ю.Н. Лосева и соавторов изучают сорбционное разделение цинка из растворов медно-цинковых руд. Для нейтрализации раствора применяют сильные гидроксиды, после действуют карбоксилатами для разделения цинка [72].

Для изучения процессов разделения меди и цинка из металлургических отходов изучены патенты ученых в этой области.

В патентах [73] исследованы возможности разделения оксида цинка и оксида меди и латуни из промышленных отходов латунного производства. Технология обеспечивает непрерывное, безотходное производство металлов с снижением затрат.

Предложенная технология обеспечивает безотходное разделение шлаков латунного литья на компоненты: механическая отделка железных соединений и сплёмов латуни, которые возвращаются на переплавку; очистка мелкодисперсной латуни от оксидной оболочки с последующим повторным переплавом; восстановление чистого оксида цинка из раствора после отделения оксида меди; а оставшиеся растворы и промывные воды могут быть использованы повторно или применены в промышленности без дополнительной переработки

Научное изобретение А.С. Ахлюстина, А.А. Федосовой и В.А. Фиронова [74] описывает способ утилизации отходов латуни, травильных растворов и цинковых отходов, применимый в машиностроении и гальванотехнике. Процесс включает добавление отходов латуни и их перемешивание с травильными растворами, затем добавление цинка и выдержку до pH 7. После этого отделяют осаждённую медь, а в оставшийся раствор добавляют кальцинированную или каустическую соду для получения осадка цинка в виде гидроксида или карбоната, который

отделяют от раствора. Технический результат – упрощение утилизации отходов и повышение её эффективности.

Научное исследование В.В. Ашихина и соавторов [75] посвящено получению медных электролитических порошков с низким содержанием кислорода (не более 0,15%). Процесс включает электролиз, промывку от электролита раствором гидроксида натрия (рН 7,5–8,5), стабилизацию раствором стабилизаторов (рН 10,0–11,0) с добавлением гидроксида натрия, последующую промывку от избытка стабилизатора тем же раствором, сушку, размол и просеивание. В результате получают высокодисперсный медный порошок фракции менее 100 мкм с минимальным содержанием кислорода.

А.Т. Крестьянинов и соавторы [76] описывают технологию получения медного электролитического порошка с частицами менее 63 мкм, удельной поверхностью 1900–2500 см<sup>2</sup>/г и насыпной плотностью менее 0,75 г/см<sup>3</sup>. Процесс включает электролиз на стержневых медных катодах в серной кислоте при двух катодных плотностях тока (2400 и 2800 А/м<sup>2</sup>), с перемешиванием полученных фракций и последующей промывкой от электролита. Это позволяет снизить удельную поверхность и плотность порошка.

Работа М.М. Григоровича и В.А. Сухих [77] описывает комплексную переработку медьсодержащих отходов с получением товарных продуктов. Процесс включает обработку отходов серной и азотной кислотами при температуре 85-95 °С, добавляя кислоты по мере загрузки сырья, выдерживание до прекращения газовой выделению, затем введение полиакриламида и выдержку 5-6 часов. После отделения суспензии проводят электрохимическую экстракцию меди при токе до 450 А/м<sup>2</sup> и температуре 30-60 °С до концентрации меди ниже 5 г/л и остаточной серной кислоты 0,005–0,020 %. Обработанный раствор пропускают через ионно-обменник для получения товарных продуктов, обеспечивая эффективную переработку отходов производства высокочистого алюминия.

В работе В.Ф. Козырева и соавторов [78] описан способ переработки медно-цинковых промышленных продуктов, содержащих благородные металлы. Процесс включает автоклавное окислительное выщелачивание в сернокислой среде при 160-200 °С под кислородом, нейтрализацию избыточной кислоты реагентом, гидротермальную обработку нейтрализованной пульпы при той же температуре, отделение осадка с обогащенным медным концентратом и цинковым раствором. При этом нейтрализацию проводят с жидкой фазой пульпы, отделённой от твердой части автоклавного выщелачивания, с выделением гипсового кека. Полученную жидкую фазу смешивают с твердой частью для получения нейтрализованной пульпы, которая затем подвергается гидротермальной обработке. Это повышает извлечение благородных металлов и сокращает время обработки.

Ученые И.Н. Тузов и А.Д. Тимощенко [79] предложили систему для выделения латуни и оксидов металлов из производственных отходов. сначала шлак проходит через печь, дробилку, магнит, сито и попадает в накопитель. Затем сырье отправляется в специальный миксер, где смешивается с водой и химикатами для финального разделения. Оксид меди и раствор цинка разделяются на фильтре и направляются в кристаллизатор. Эта технология обеспечивает малоотходную технологию переработки отходов.

Ни один из существующих методов нельзя считать полностью эффективным и экономичным, поскольку каждый из них требует использования дорогостоящих химических веществ, оборудования, значительных затрат электроэнергии и рабочей силы, а также ведет к необходимости организации дополнительных производственных процессов [80].

Широкое внедрение новых конструкционных материалов способствует постоянному росту объема трудноперерабатываемых шлаков

и отходов. В промышленности расширяется номенклатура используемых сплавов и композиций, содержащих цветные металлы [81].

#### Выводы по разделу 2

На основе изученных исследований ученых и соискателей можно сделать выводы, что все предложенные технологии направлены на разделение цинка и меди, а также оксида цинка из промышленных металлургических отходов шлака. Также все технологии переработки имеют безотходный характер. Несмотря на наличие различных методов переработки металлургических отходов в соединения цинка, большинство из них характеризуются недостаточной эффективностью или экологической безопасностью. В связи с этим представляется целесообразным провести более детальное изучение новых технологических подходов для повышения выхода и снижения вредного воздействия на окружающую среду.

## 3 МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 3.1 Методы исследований

В работе были использованы следующие методы анализа, рентгенфазовый метод анализа, в частности дифрактометр рентгеновский Rigaku SmartLab (протокол периодический аттестации № 3-2539450/2090 до 18.11.2026 г.), универсальный рентгеновский спектрометр Clever C-31, оптико-эмиссионный спектрометр Avio 500 ICP (свидетельство о поверке № С-АМ/25-11-2025/488501138 до 24.11.2026 г.), весы лабораторные электронные GH – 252 (свидетельство о поверке № С-АМ/26-11-2025-484654358 до 25.11.2026 г.). Исследование растворов проводили аналитическими методами.

#### 3.1.1 Инструментальные методы исследований

##### *Рентгенофазовый анализ*

Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab - это новейший и самый инновационный высокоразрешающий рентгеновский дифрактометр (XRD), доступный сегодня. Использовали монохроматизированное Cu-K $\alpha$  излучение методом сканирования по точкам (шаг 0,01°, время накопления в точке 2 с) в интервале значений 2 $\theta$  от 5° до 90°. Расчет размера кристаллитов проводили по уравнению Шеррера.

$$D = 0.94 \cdot \lambda / (B \cdot \cos \theta), \quad (3.1)$$

где  $D$  – средний размер кристаллов, нм,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм,  $B$  – значение ширины линии пика на половине его высоты, рад.,  $\cos \theta$  – значение косинуса угла для пика.

Расчет объема элементарной ячейки  $V$  (нм<sup>3</sup>) осуществляли по формулам 3.2, 3.3:

- для моноклинной и орторомбической фаз:

$$V = a \cdot b \cdot c, \quad (3.2)$$

- для кубической фазы

$$V = a^3 \quad (3.3)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – параметры элементарной ячейки, нм.

Для определения фазового состава использован метод RIR с использованием программы PDXL2 и базы данных PDF2. Все образцы сняты в кварцевой кювете. Площади во всех случаях одинаковые.

### ***Метод фотоэлектронной спектроскопии***

Для исследования структуры материалов были использованы электронно-оптические микроскопы марки Avio 500 ICP. В спектрометре Avio 500 реализован аксиальный и радиальный обзор плазмы, что обеспечивает полный охват рабочего диапазона без потери излучения и чувствительности. В одном цикле измерения можно выполнить анализ в длинноволновой ( $> 500$  нм) и коротковолновой ( $< 200$  нм) части спектра, получая достоверные результаты. Спектрометр Avio 500 демонстрирует высокую точность анализа и стабильность характеристик благодаря термической стабилизации оптической системы: очень низкие пределы обнаружения, высокое разрешение и отличные рабочие характеристики во всем диапазоне длин волн синхронизированная коррекция фона для быстрой смены проб и повышения точности.

### ***Спектральные методы анализа***

Определение элементного состава проводилось методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием энергодисперсионного спектрометра Clever C-31 (ЗАО «ЭЛЕРАН», Россия). Прибор позволяет осуществлять количественный и качественный анализ элементов. Технические возможности прибора обеспечивают определение концентраций элементов в широком диапазоне от 0.00005% до 100%. Использование прецизионной двухкоординатной системы позиционирования пробы позволило достичь высокой точности локального анализа участков размером менее 1 мм. Контроль поверхности образца осуществлялся с помощью встроенной видеосистемы с интерфейсом программного управления.

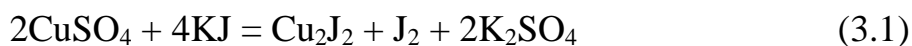
Преимуществом данной модели является возможность проведения как общего, так и локального микроанализа без предварительной подготовки проб, а также работа в различных средах (воздух, вакуум, атмосфера гелия). Анализы проводили с использованием оборудования кафедры технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ.

Взвешивание навесок исследуемых веществ и реагентов проводилось на аналитических электронных весах GH-252 (A&D, Япония). Прибор относится к I специальному классу точности (ГОСТ OIML R 76-1-2011). Использование данной модели позволило обеспечить дискретность измерений до 0,01 мг, что минимизировало погрешность при приготовлении рабочих растворов малых концентраций.

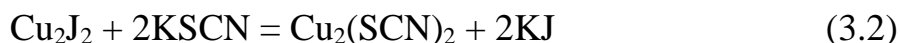
### **3.1.2 Аналитические методы исследования растворов**

#### ***Определение сульфата меди***

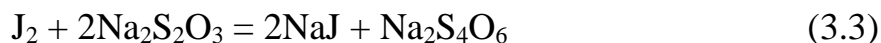
Определение сульфата меди в электролите ведут объемным йодометрическим методом, основанном на восстановлении  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Cu}^+$  йодистым калием в присутствии роданита калия или аммония в кислой среде по реакции:



Йодистая медь (I) реагирует с роданитом калия:



При этом идет регенерация йодистого калия, выделившийся при этом йод титруют тиосульфатом натрия в присутствии крахмала:



Реактивы:

*Кислота серная (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>), разбавленная 1:5;*

*Крахмал растворимый (индикатор), 0,5 % водный раствор (0,5 г крахмала растворимого разбавляют 5 мл холодной воды и вводя в 100 мл кипящую дистиллированную воду);*

*Тиосульфат натрия 0,1 N раствор (79 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в литре раствора);*

*Раствор Брунса: 130 г роданита калия и 20 г КJ в 1 л раствора.*

Ход анализа. В коническую колбу емкостью 250 мл отбираем 1 мл электролита, разбавляем водой до 50 мл, приливаем 5 мл разбавленную (1:5) серную кислоту и 10 мл раствора Брунса и титруем выделившийся йод 0,1 Н раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски раствора.

Расчет. Содержание сульфата меди(Н) в электролите рассчитываем по формуле:

$$H = a \cdot T \cdot 3,93 \cdot 1000 / v, \text{ г/л} \quad (3.4)$$

где: а – количество 0,1Н тиосульфата натрия израсходованное на титрование, мл;

Т – титр тиосульфата натрия по меди (теоретический титр 0,006354), г/мл;

3,93 – коэффициент пересчета с меди на сульфат;

v – количество электролита, взятое на анализ, мл.

### ***Определение свободной серной кислоты***

Свободную серную кислоту в электролите определяли методом, основанным на титровании кислоты едким натром в присутствии метилового оранжевого.

Реактивы:

*Натр едкий 0,1Н раствор (4 г NaOH в литре раствора);*

*Метилловый оранжевый (индикатор) 0,1 % раствор (0,1 г в 1009 мл горячей воды).*

Ход анализа. В коническую колбу емкостью 250 мл отбираем 1 мл электролита. Разбавляем водой до 150-200 мл, добавляем 2-3 капли метилового оранжевого и титруем 0,1Н NaOH до перехода окраски раствора из розовой в желтую.

Расчет. Содержание свободной серной кислоты (S) в электролите рассчитываем по формуле:

$$S = a \cdot T \cdot 1000 / v, \text{ г/л} \quad (3.5)$$

где:  $a$  – количество 0,1Н едкого натра, израсходованного на титрование, мл;

$T$  – титр 0,1 Н NaOH по серной кислоте по меди (теоретический титр 0,00490), г/мл;

$v$  – количество электролита, взятое на анализ, мл.

### ***Определение сульфата цинка***

Сущность метода. Метод основан на комплексонометрическом титровании сульфата цинка трилоном Б с кислотным хромтемносиним.

Реактивы:

*Трилон Б 0,1Н раствор (18,6 г Тр.Б в литре раствора);*

*Аммиачно-буферный раствор (54 г хлорида аммония и 350 мл 25% раствора аммиачной воды в литре раствора);*

*Кислотный хромоген темносиний (0,25 г ХТС растворяем в 50 мл аммиачно-буферного раствора и доводим 50 мл этиловым спиртом).*

Ход анализа. В коническую колбу емкостью 250 мл отбираем 1 мл электролита, приливаем 100 мл воды, 5-10 мл аммиачно-буферного раствора, добавляем 8-10 капель кислотного хромогена темносинего и титруем 0,1Н трилоном Б до перехода окраски раствора из винно-красной в синюю.

Расчет. Содержание сульфата цинка ( $Z$ ) в электролите рассчитываем по формуле:

$$H = a \cdot T \cdot 4,40 \cdot 1000 / v, \text{ г/л} \quad (3.6)$$

где:  $a$  – количество 0,1Н трилона Б, израсходованного на титрование, мл;

$T$  – титр 0,1 Н раствора трилона Б по цинку (теоретический титр 0,00327), г/мл;

4,40 – коэффициент пересчета с цинка на сульфат;

$v$  – количество электролита, взятое на анализ, мл.

## 3.2 Определение основных характеристик исходных сырьевых материалов

### 3.2.1 Результаты определения химического состава отхода производства оксида цинка

В рамках исследования были взяты образцы отходов производства оксида цинка. Образцы «ЦО1» и «ЦО2» имеют кремовый порошковый вид, в то время как образцы Ц3 и Ц4 представлены в виде серебристых брусков. Образцы были исследованы с применением атомно-абсорбционной спектроскопии для количественного определения содержания ртути (ГОСТ 23227-78). Определение содержания ртути в отходах оксида цинка обусловлено необходимостью оценки их пригодности для дальнейшего использования в качестве кормовой добавки, с учётом требований к содержанию тяжёлых металлов. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2 - Результаты химического анализа по выявлению и количественной оценке ртути

Образцы	Hg, мг/кг
ЦО1	0,016
ЦО2	0,012
Ц3	0,012
Ц4	0,005

Уровень ртути в исследуемых образцах от 0,005 до 0,016 мг/кг. Указанные значения значительно ниже предельно допустимой концентрации ртути в почвах, установленной санитарно-эпидемиологическими нормами (ПДК = 2,1 мг/кг, СанПиН 1.2.3685-21). Для оценки опасности отходов по критерию содержания ртути в соответствии с ГН 2.1.7.2041-06, данные показатели соответствуют 4 - 5 классу опасности, что указывает на их низкую токсикологическую значимость. С учетом химических и биологических свойств ртути и ее соединений, а также санитарно-токсикологических характеристик, с целью предотвращения загрязнения окружающей среды ртутью предлагается разработать номенклатуру ртутьсодержащих отходов (PCO), подлежащих обязательному обезвреживанию. Во всех странах ртуть

считается опасным химическим веществом и включена в «черный список», что предусматривает проведение особых мер экологического и гигиенического контроля. Анализ элементного состава выполнен с использованием метода ИСР-спектроскопии, результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3 - Результаты химического анализа отходов оксида цинка

Элементы	ЦО1	ЦО2	Ц4	Ц3
%				
Fe	0,29	0,88	0,05	0,18
Si	0,26	0,72	0,05	0,02
Al	0,31	0,51	0,27	0,47
Pb	0,19	0,40	0,03	0,01
Ca	0,11	0,08	0,02	0,02
Mg	0,04	0,01	0,05	0,04
Na	0,14	0,10	0,12	<0,1
K	0,15	0,13	<0,01	<0,01
<b>Zn</b>	<b>76,00</b>	<b>75,35</b>	<b>99,13</b>	<b>98,81</b>
мг/кг				
Ti	42	162	н/о	н/о
Cu	292	118	42	32
Sr	4	3	3	<1
Mn	31	101	12	11
Ba	<1	208	9	118
Cr	3	4	5	9
Ni	85	26	<1	<1
Co	2	2	1	20
Mo	1	1	<1	7

Концентрация цинка в образцах составляет: ЦО1 – 76 %, ЦО2 - 75,35 %, Ц4 - 99,13 %, Ц3 - 98,81 %, значительно выше содержания остальных элементов, таких как железо, кремний, алюминий и других. Высокое содержание цинка в образцах подтверждает возможность получения сульфата цинка из отходов производства оксида цинка.

Результаты анализа для образцов «ЦО1» и «ЦО2» пересчитаны на оксиды. Полученные данные приведены в табл. 4.

Таблица 4 - Результаты пересчета на оксиды

Содержание	ЦО1	ЦО2
%		
MgO	0,32	0,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,79	6,58
SiO <sub>2</sub>	1,53	0,98
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	0,04
SO <sub>3</sub>	0,15	0,12
Cl	0,1	0,08
K <sub>2</sub> O	0,04	0,04
CaO	0,49	0,48
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,07
MnO	0,21	0,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,46	1,5
NiO	0,09	0,07
<b>ZnO</b>	<b>94,6</b>	<b>93,8</b>

Анализ проводился с использованием рентгенофлуоресцентного метода, относительная погрешность измерений для основных компонентов составила от  $\pm 0,05$  до  $\pm 0,1$  %, для ZnO - не превышала  $\pm 0,8$  %. Полученные значения показывают высокое содержание ZnO - 94,6 % и 93,8 %, доля примесных оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, составляет незначительную часть общей массы.

### 3.2.2 Результаты определения компонентного состава латунных и бронзовых металлургических шлаков

Бронза и латунь – сплавы, основу которых составляет медь. Более того, отдельные марки таких сплавов очень похожи по своему цвету, но при этом их характеристики могут иметь серьезные отличия. Основным легирующим элементом в бронзе является олово, а в латуни - цинк. При этом оба сплава созданы на базе одного металла - меди. Бронза, как и латунь, хотя их основу составляет такой металл, как медь, подразделяются на совершенно разные категории. Бронза может быть оловянной или безоловянной, в то время как латунь бывает двух- или многокомпонентной [82, 83].

В табл. 5 приведены ГОСТы на некоторые виды латуни и бронзы.

Таблица 5 - ГОСТы на латуни и бронзы

Номер	Название
ГОСТ Р 52597-2006	Латунные прутки автоматные
ГОСТ 2208-2007	Листы и ленты латунные
ГОСТ 2208-91	Ленты латунные
ГОСТ 1066-90	Проволока латунная
ГОСТ 15527-70	Латуни обрабатываемые давлением
ГОСТ 931-90	Листы и полосы латунные
ГОСТ 2060-90	Прутки латунные
ГОСТ 17711-93	Литейные латуни
ГОСТ 1066-2015	Проволока латунная
ГОСТ 15527-2004	Латуни обрабатываемые давлением
ГОСТ 2060-2006	Латунные прутки
ГОСТ 18175-78	Бронзы безоловянные, обрабатываемые давлением. Марки.
ГОСТ 493-79	Бронзы безоловянные литейные. Марки.
ГОСТ 5017-2006	Бронзы оловянные, обрабатываемые давлением. Марки.
ГОСТ 613-79	Бронзы оловянные литейные. Марки.
ГОСТ 614-97	Бронзы оловянные в чушках. Технические условия.

В целях изучения методов извлечения меди и цинка из металлургических шлаков, образующихся при переработке латунных и бронзовых сплавов, в качестве исходного материала были использованы шлаки латуни и бронзы. Состав шлаков был исследован с применением аналитических методов: оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, инфракрасной спектроскопии с использованием спектрометра, а также рентгенофазового анализа на дифрактометре и других методов. Результаты приведены в табл. 6-9.

Для определения химического состава исходные пробы шлаков были истерты. Полученные образцы были классифицированы как истертые (1231а, 1232а) и неистертые (металлофаза) (1231б, 1232б). Результаты исследования по определению компонентного состава объединенных приведены в табл. 6. Далее истертые образцы (1231а, 1232а) обрабатывались по технологии НСАМ № 487-ХС с тетраборатом лития, а неистертые образцы (1231б, 1232 б) подвергались растворению смесью соляной и азотных кислот с

использованием печи микроволнового разложения. Затем полученные растворы были объединены в одну колбу.

Таблица 6 - Результаты определения компонентов в шлаках латуни и бронзы

Определяемый компонент, масс. % (на воздушно-сухую навеску)	Бронза (1231 объедин. проба)	Латунь (1232 объедин. проба)
TiO <sub>2</sub>	0,07	0,03
MnO	0,46	0,25
Na <sub>2</sub> O	0,53	0,48
K <sub>2</sub> O	0,14	0,07
SiO <sub>2</sub>	2,66	0,95
MgO	0,93	0,50
CaO	4,40	2,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,94	1,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,82	1,97
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,1	<0,1
<b>Zn</b>	<b>28,49</b>	<b>53,76</b>
Ni	0,38	0,18
<b>Cu</b>	<b>55,69</b>	<b>37,70</b>
Cr	0,087	0,083
V	0,006	0,006

В исследуемом шлаке наибольшее содержание приходится на цинк и медь. В объединенной пробе бронзы содержание меди составляет 55,69 % масс., цинка - 28,49 % масс. В пробе латуни меди - 37,70 % масс., цинка - 53,76 % масс. Это объясняется различиями в химическом составе бронзы и латуни, где бронза обычно содержит более высокое содержание меди, а латунь - цинка. Для TiO<sub>2</sub>, Cr, и V, погрешность составила ±0,01-0,05 %, что соответствует высокой точности измерений для элементов в низких концентрациях. Для элементов с более высоким содержанием Zn и Cu погрешность варьировалась от ± 0,1 % до ± 0,5 %. Эти погрешности являются стандартными для методов, использованных в анализе, и соответствуют высокой точности измерений, обеспечивающей надежность полученных данных.

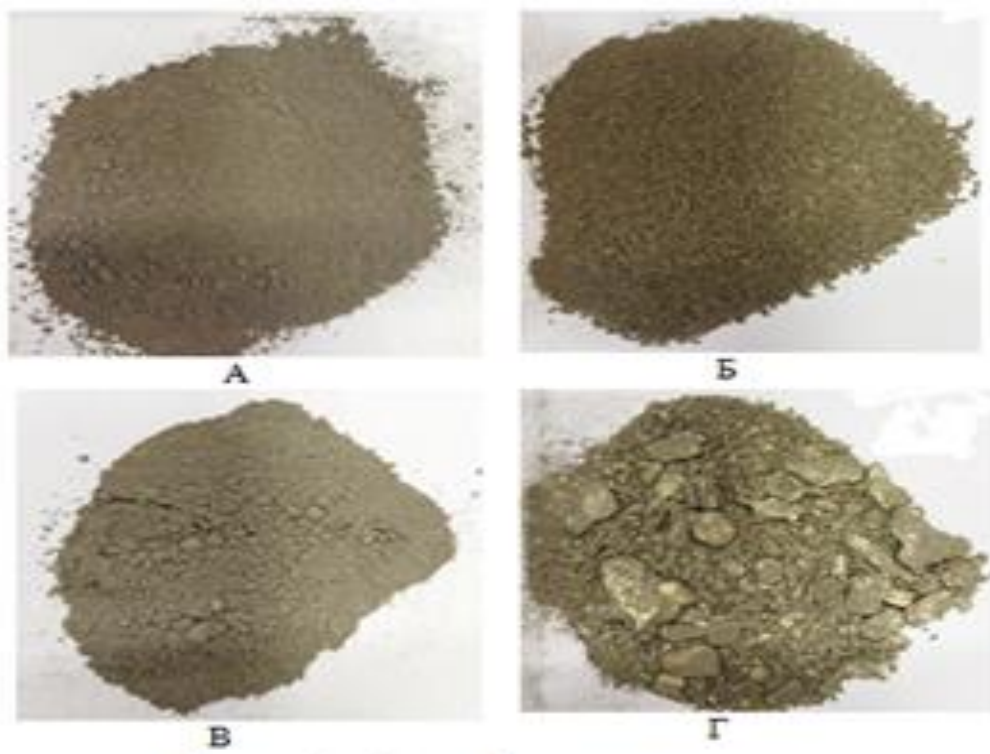
Образцы бронзы и латуни проанализированы на содержание наибольших примесей. Результаты этих анализов приведены в табл. 7.

Таблица 7 - Результаты определения оксидов элементов в истертых образцах шлаков, сплавленных по технологии НСАМ №487-ХС с тетраборатом лития

Определяемый компонент, масс. % (на воздушно-сухую навеску)	Бронза 1231 а	Латунь 1232 а
TiO <sub>2</sub>	0,14	0,06
MnO	1,22	0,52
Na <sub>2</sub> O	0,16	0,49
K <sub>2</sub> O	0,06	0,00
SiO <sub>2</sub>	6,09	2,19
MgO	0,60	0,09
CaO	1,24	0,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,85	1,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,24	4,80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,1	<0,1

Наибольшие примеси представлены в виде оксидов алюминия, кремния и железа, что зависит от химического состава отхода производства. Погрешности измерений ( $\pm 0,01 - 0,1$  %) находятся в пределах допустимых значений для всех компонентов, что подтверждает высокую точность и надежность полученных данных. Анализ содержания оксидов позволяет сделать выводы о составе шлаков и их применении в дальнейших процессах переработки и использования.

Как сказано выше изучены истертые и неистертые образцы бронзы и латуни. В табл. 8 и рис. 9 представлены сравнительные результаты анализов, истертых (1231а, 1232а) и неистертых образцов (1231б, 1232б).



Истертые (1231а, 1232а) и неистертые (1231 б, 1232 б). А - 1231а; Б - 1231 б;  
В - 1232а; Г - 1232 б

Рисунок 9 – Образцы шлаков латуни и бронзы

Истёртые образцы (А и В) характеризуются более однородной мелкодисперсной структурой и меньшей крупностью частиц, что способствует увеличению реакционной поверхности и, соответственно, более интенсивному выщелачиванию металлов. Неистёртые образцы (Б и Г) сохраняют более грубую фракционную структуру с выраженными агломератами, что потенциально затрудняет контакт твердой фазы с кислотой и снижает эффективность извлечения ценных компонентов. Таким образом, степень предварительного измельчения оказывает существенное влияние на морфологические характеристики шлаков, а также на эффективность последующих гидрометаллургических процессов.

Таблица 8 - Результаты определения элементов в истертых и неистертых образцах шлаках бронзы и латуни, переведенные в раствор смесью соляной и азотной кислот с использованием печи микроволнового разложения.

Определяемый компонент, на воздушно-сухую навеску, масс. %	Бронза 1231 а	Латунь 1232 а	Бронза 1231 б	Латунь 1232 б
Zn	17,08	38,17	25,63	49,90
Ni	0,37	0,23	0,26	0,10
Cu	72,97	56,12	41,57	22,47
Cr	0,036	<0,001	0,027	0,012
V	0,007	0,008	0,005	0,004

Имеется различие в процентных содержаниях цинка и меди в истертых и неистертых образцах. Такое различие объясняется механизмами изменения состава в ходе механической и термической обработки металлов, таких как диффузия, испарение или перераспределение компонентов. Погрешности варьируются в зависимости от содержания элементов в образцах и составляют от  $\pm 0,005$  % для следовых элементов V до  $\pm 0,5$  % для более концентрированных элементов Zn, Cu. Эти значения погрешностей находятся в пределах допустимых норм и подтверждают высокую надежность полученных данных для дальнейшего анализа состава шлаков.

Далее проведены исследования по определению серы и углерода в образцах, так как они играют важную роль в процессе извлечения цинка из отходов бронзы и латуни. Углерод влияет для восстановления цинка, но при его избыточном содержании могут возникнуть проблемы с потерями металла. Сера же может привести к образованию сульфидов, что затруднит процесс извлечения и очистки цинка. Контроль содержания этих элементов и использование соответствующих методов переработки необходимы для повышения выхода цинка и улучшения качества получаемого продукта. Результаты определения соединения общей серы и углерода в исследуемых образцах методом инфракрасной спектроскопии представлены в табл. 9.

Таблица 9 – Содержание общей серы и углерода в шлаках бронзы и латуни

Определяемый компонент, масс. % (на воздушно-сухую навеску)	Бронза 1231 а	Латунь 1232 а	Бронза 1231 б	Латунь 1232 б
S <sub>общая</sub>	0,14	0,024	0,029	<0,01
C <sub>общий</sub>	0,54	0,073	0,071	0,034

В исследуемых образцах количество углерода и серы незначительно. Малое содержание серы и углерода не влияют на переработку для извлечения цинка. Однако даже в малых количествах важно контролировать содержание этих элементов, чтобы избежать долгосрочных эффектов на качество материала и эффективность переработки. Метод инфракрасной спектроскопии для определения содержания серы и углерода в шлаках бронзы и латуни показал высокую степень точности, особенно для элементов с более выраженными концентрациями. Погрешности измерений для серы и углерода находятся в пределах  $\pm 0,01-0,1$  %, что соответствует допустимым пределам погрешности для данного аналитического метода. Полученные результаты подтверждают надёжность и высокую точность используемой методики при анализе состава шлаков.

### **3.2.3 Результаты определения фазового состава шлака латуни и бронзы**

Для дальнейшего исследования был определен фазовый состав шлака латуни и бронзы. Фазовый состав шлака был определен методом рентгенофазового анализа (РФА), который позволяет точно и быстро определять содержание различных элементов в сплавах, включая медь, цинк, олово, свинец, серу и другие примеси. Результаты фазового состава образцов шлака латуни и бронзы приведены в табл. 10.

Таблица 10 - Результаты фазового состава образцов шлака латуни и бронзы

№ п/п	Наименование образца	Фазовый состав	Содержание, (% масс)
1	Латунь 1231а	ZnO ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> CuO CuZn Cu <sub>3</sub> Zn	75 9 6 1 3 6
2	Бронза 1232а	ZnO SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni <sub>7</sub> Cu <sub>3</sub> Zn <sub>10</sub> Zn <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	33 20 9 15 4 19
3	Латунь 1231б	Cu <sub>3</sub> Zn Fe <sub>6,8</sub> Zn <sub>3,2</sub> Zn ZnO CuCrO <sub>2</sub>	66 12 2 8 12
4	Бронза 1232б	ZnO Cu <sub>2</sub> NiZn Co <sub>3</sub> ZnC Zn(Al <sub>1,9</sub> Fe <sub>0,1</sub> ) O <sub>4</sub> Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> Cu <sub>3</sub> Ge	16 33 41 7 1 2

По результатам фазового анализа во всех образцах шлака присутствуют соединения цинка и меди. В шлаке латуни содержание оксида цинка в истертых образцах составляет 75 %, что на 67 % больше чем неистертых. В шлаке бронзы количество оксида цинка составил 33 % и 16 % соответственно.

Разница в содержании оксидов цинка между истертыми и неистертыми образцами шлака бронзы и латуни обусловлена процессами окисления при термической обработке. Для латуни с высоким содержанием цинка образование оксида цинка значительно больше 75 % в истертых образцах, чем в бронзе 33 % в истертых образцах. Это учитывается при разработке методов переработки и извлечения цинка из отходов.

Для получения сравнительных результатов анализа ионов меди и цинка при подборе условий извлечения указанных ионов был проведен рентгенофазовый анализ (РФА). Результаты определения компонентного состава исходных шлаков представлены в рис. 10, 11.

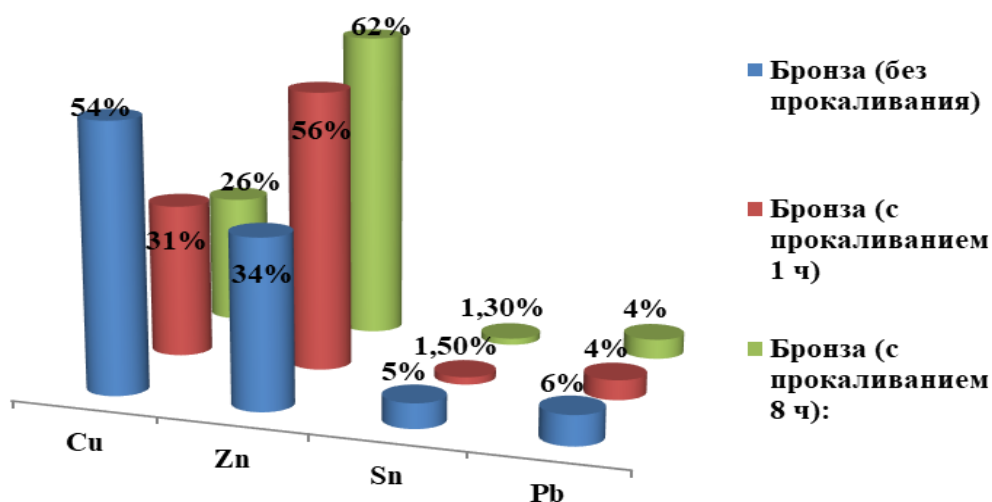
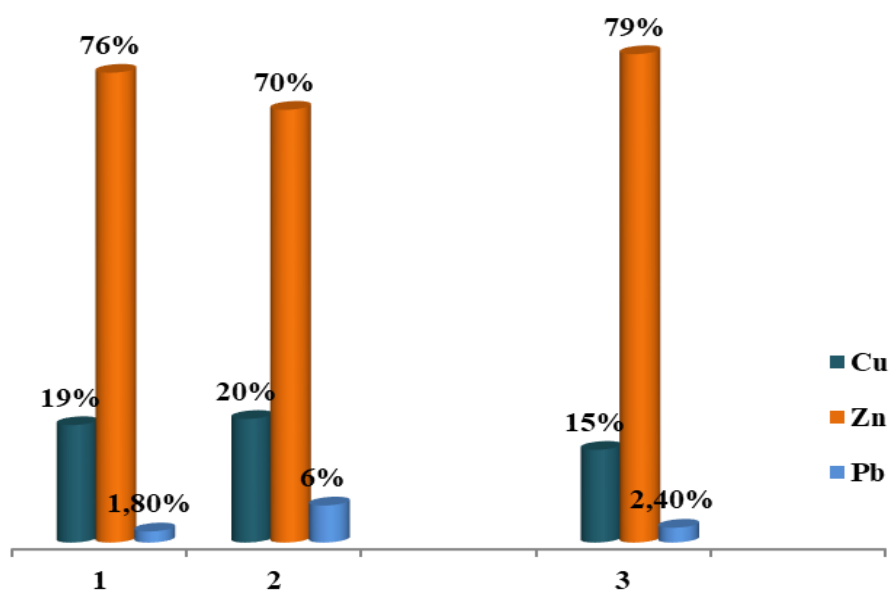


Рисунок – 10 Компонентный состав шлака бронзы

Анализ экспериментальных данных позволяет установить зависимость элементного состава бронзы от продолжительности термической обработки. Установлено, что с увеличением времени прокаливания происходит существенное снижение массовой доли меди Cu: от 54 % в необработанном образце до 31 % после одного часа прокаливания и до 26 % после восьми часов. Одновременно наблюдается значительное увеличение содержания цинка Zn - с 34 % в исходной пробе до 56 % и 62 % соответственно после 1 и 8 часов термообработки. Изменения в содержании олова Sn и свинца Pb имеют менее выраженный характер. Массовая доля олова снижается с 5 % до 1,3 %, что, вероятно, обусловлено испарением или участием в реакциях с образованием вторичных фаз. Содержание свинца демонстрирует незначительное снижение с 6 % до 4 %, оставаясь стабильным при дальнейшем увеличении времени прокаливания. Обнаруженная динамика изменения химического состава бронзы, связана с термически индуцированными процессами, включая испарение более летучих элементов, в частности, Cu и Sn, а также перераспределением компонентов в структуре

сплава. Продолжительность термической обработки оказывает существенное влияние на фазовый и химический состав бронзы, что необходимо учитывать при выборе технологических параметров её термической модификации.



1- Латунь (без прокаливания) 2 - Латунь (с прокаливанием 1 ч) 3 - Латунь (с прокаливанием 8 ч)

Рисунок – 11 Компонентный состав шлака латуни

С увеличением времени прокаливания происходят изменения в массовых долях меди (Cu), цинка (Zn) и свинца Pb в сплаве. В исходной пробе без прокаливания состав латуни включает 19 % меди, 76 % цинка и 1,8 % свинца. При прокаливании в течение одного часа доля меди увеличивается до 20 %, в то время как содержание цинка снижается до 70 %, а доля свинца увеличивается до 6 %. По истечении восьми часов термообработки наблюдается дальнейшее снижение меди до 15 %, тогда как содержание цинка возрастает до 79 %, а содержание свинца снижается до 2,4 %. Результаты проведённого исследования подтверждают, что продолжительность термической обработки оказывает существенное влияние на элементный состав латуни

При агитационном выщелачивании латунного и бронзового шлака в серной кислоте образуется раствор голубого цвета. Предполагается, что полученный раствор представляет собой электролит меднения. Условия получения электролита: 30 г латунного шлака перемешивается с 135 мл

дистиллированной водой в течение 20 мин для равномерного распределения в жидкости частиц латуни. Затем вводится 32 мл серная кислота (плотность 1,83 г /см<sup>3</sup>). При разбавлении серную кислоту выделяется тепло (80 °С), которое поддерживают термопарой в течение 1 ч. Через 20 минут в реакционную смесь добавляют 65 мл разбавленную перекись водорода (1:1) порциями для удаления железа. После горячей фильтрации полученный раствор, представляющий собой электролит анализировали на содержание сульфата меди, сульфата цинка и свободной серной кислоты. Анализ электролита показал следующие концентрации веществ: CuSO<sub>4</sub> – 309,4 г/л, ZnSO<sub>4</sub> – 352,5 г/л, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -54,4 г/л (рис.12).

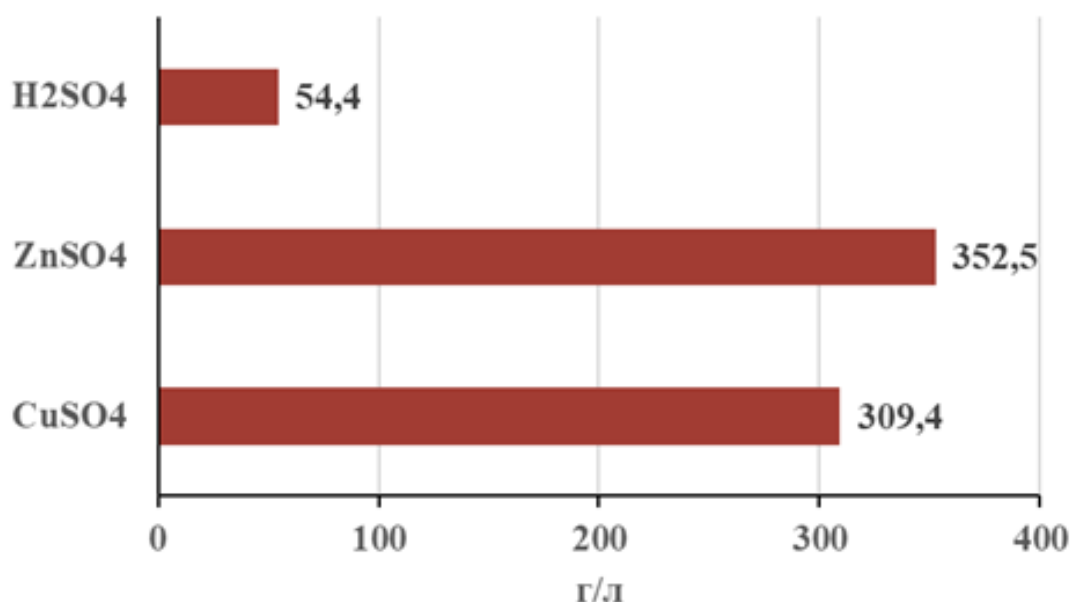


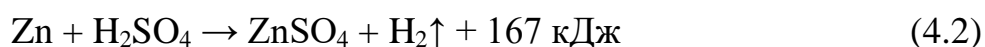
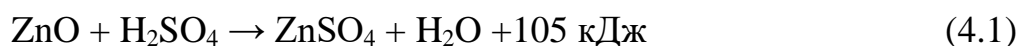
Рисунок 12 – Содержание сульфата меди, цинка и свободной серной кислоты в растворе

Из полученных данных следует, что полученный электролит может быть использован для нанесения покрытий и выделения металлической меди, так как его состав соответствует стандартному электролиту меднения (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 200-250г/л, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50-70 г/л) [86].

## 4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

### 4.1 Разработка лабораторной схемы получения моногидрата сульфата цинка

Изучив лабораторные данные по получению сульфата цинка в виде цинкового купороса ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) и возможности перевода его в моногидрат цинка ( $ZnSO_4 \cdot H_2O$ ), были выделены вероятные этапы проведения этого процесса [91, 93]:



Реакция экзотермическая и не требует дополнительного нагрева, что обеспечивает температуру выше 70 °С.

Сульфат цинка при повышении температуры хорошо растворяется, а при температуре выше 70 °С образуется одноводный  $ZnSO_4 \cdot H_2O$ , который является целевым продуктом.

Отработку технологии начали с отходов производства оксида цинка, которые назвали «ЦО 1» и «ЦО2», «Ц3» и «Ц4». Переувлажненные отходы можно подсушить при температуре 105 °С. К нам поступили образцы в закрытой таре с низкой остаточной влажностью. Этим образцам сушка не требовалась. Очищенный от примесей образец проверили на рентгенофлуоресцентном спектрометре с системой микроанализа Clever C-31 в котором содержание оксид цинка составлял 99,98 % масс. Далее для подбора оптимального условия получения моногидрата сульфата цинка (температура, времени, массы отхода и массы кислоты) проведены расчеты из уравнения реакции необходимого количества воды для получения суспензии при постоянной массе 47 г оксида цинка и 36 мл 92 % масс. серной кислоты (табл. 11).

Таблица 11 - Расчетные данные количества воды для создания концентрации серной кислоты в суспензии

№	m(ZnO), г	V <sub>H2SO4</sub> (мл)	V <sub>H2O</sub> (мл)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% масс)
1	47	36	68	45
2	47	36	174	25
3	47	36	267	18
4	47	36	788	7

Проводили исследования используя разные концентрации серной кислоты (45 % масс., 25 % масс., 18 % масс., 7 % масс.). Заранее было рассчитано количество воды, которая была смешана с порошком так, чтобы после добавления концентрированной серной кислоты получился раствор с необходимой концентрацией. Обращаем внимание, что нужно вливать концентрированную серную кислоту в суспензию, а не наоборот. Кислота имеет большую плотность, чем суспензия и сразу уходит вниз. Если влить суспензию в кислоту, то на поверхности кислоты начнется реакция, смесь закипит и разбрызгивает кислоту во все стороны.

Реакция между оксидом цинка и серной кислотой протекает очень бурно с резким повышением температуры. Из-за резкого повышения температуры не требуется специальный предварительный подогрев суспензии. В таблице приведены данные обработки оксида цинка с серной кислотой в разных концентрациях. Реакция протекает в гетерогенной среде, и ее скорость поэтому зависит от величины поверхности твердой фазы. Следовательно, цинковое сырье должно быть предварительно измельчено. При этом реакция может сопровождаться сильным пенообразованием, что говорит в сырье кроме ZnO содержатся частицы Zn. При этом выделяется H<sub>2</sub>.

В результате проведения экспериментов определили содержание сульфата цинка и свободной серной кислоты в зависимости от концентрации серной кислоты (табл.12, рис 13).

Таблица 12- Содержание сульфата цинка и свободной серной кислоты в зависимости от концентрации исходной серной кислоты

№	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% масс.)	T <sub>0</sub> (°C)	T <sub>н</sub> (°C) ч/з 2 мин	T <sub>к</sub> (°C) (ч/з 10 мин)	C <sub>ZnSO<sub>4</sub></sub> (г/л)	C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> своб.(г/л)
1	45	22,9	107,9	63,1	503	29,4
2	25	26,5	95,8	61,9	985	24,7
3	18	23,5	88,3	50,6	589	23,76
4	7	24,1	50,7	34,6	204	3,43

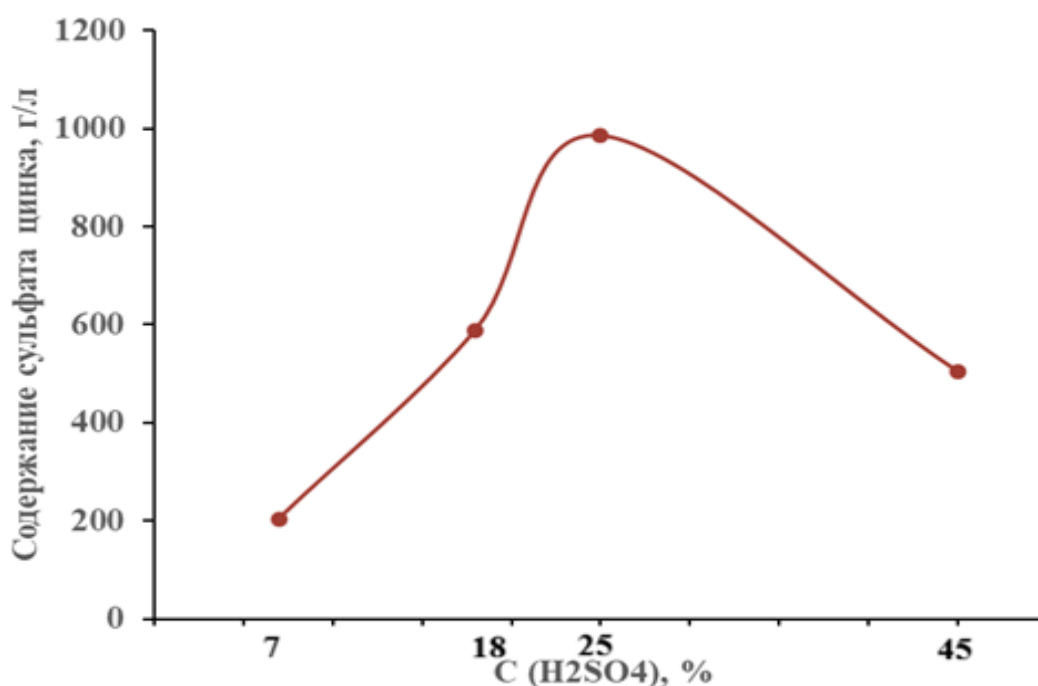


Рисунок 13 - Зависимость содержания сульфата цинка от концентрации исходной серной кислоты

Из диаграммы видно, что, то при более низкой концентрации серной кислоты содержание сульфата цинка увеличивается, за исключением самой высокой концентрации (45 % масс.), где она ниже, чем при 25 % масс. Это может свидетельствовать о сложной зависимости или разных стадиях реакции. Также наблюдается изменение температуры продуктов от концентрации исходной серной кислоты в суспензии (рис.14)

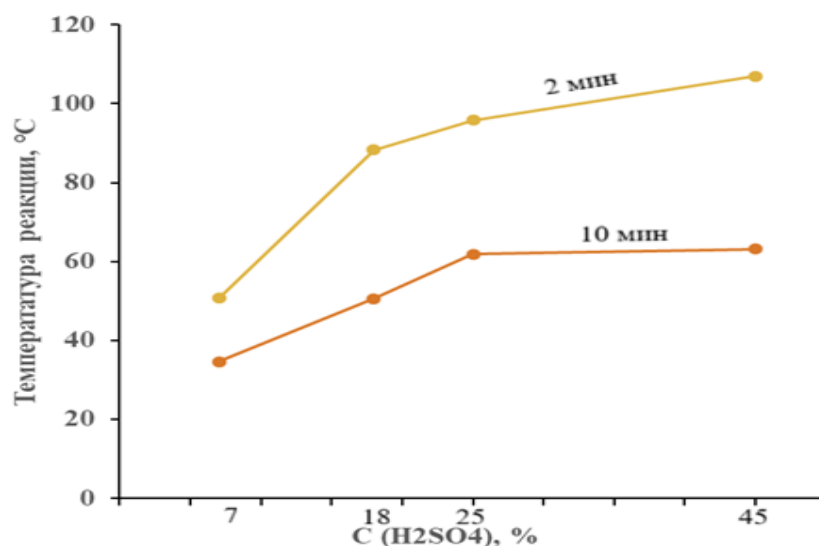


Рисунок 14 – Зависимости температуры продуктов от концентрации исходной серной кислоты в суспензии

При высокой концентрации исходной серной кислоты (45 % масс.) через 2 минуты температура реакции повышается с 22,9 °С до 107°С что является наилучшим показателем высокой скорости реакции в исследуемом диапазоне концентрации. При снижении концентрации температура реакции падает что свидетельствует об уменьшении скорости реакции. Разница между  $T_n$  и  $T_k$  показывает динамику тепловых процессов: более высокая разница при меньших концентрациях может указывать на более медленное или менее интенсивное нагревание. Также были рассчитаны температурные градиенты реакции серной кислоты с отходами производства оксида цинка (рис.15)

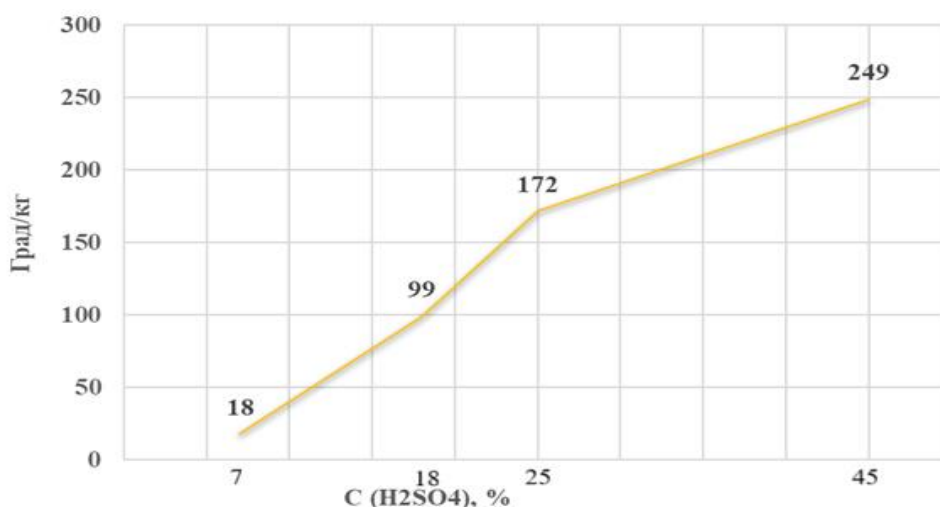


Рисунок 15 – Температурный градиент реакции H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с отходами производства оксида цинка

Данная кривая позволяет составить уравнение теплового баланса, которое необходимо для масштабирования процесса. Анализ данной кривой подтверждает правильность выбора концентрации кислоты 25 % масс.

На основании полученных данных были выбраны условия для дальнейшего использования на цинксодержащих отходах.

Задачей исследования было проведение реакции между образцами «ЦО1» и «ЦО2» с разбавленной 25 % масс. серной кислотой. Отходы производства цинка «ЦО1» и «ЦО2» сушили при 105 °С для дальнейшей переработки.

Изначально предприняли попытки смешивания порошкообразные образцы напрямую с раствором кислоты, проверяя все варианты: вливание кислоты в порошок и добавление порошка в кислоту. Эти методы оказались непригодными из-за плохого смачивания порошка с раствором и бурной реакции, которая приводила к распылению порошка. Поэтому было принято решение помещать образцы в воду, использованием реактора дополнительной мешалки. После 10 минут перемешивания получается однородная суспензия. В эту суспензию добавляется концентрированная серная кислота, количество которой заранее рассчитано так, что после добавления кислоты получился раствор, который имеет концентрацию 25 %. Резкое повышение температуры в ходе реакции позволяет проводить её без предварительного подогрева суспензии, при условии поддержания температуры выше 70 °С для обеспечения эффективного протекания процесса.

По началу была проведена реакция между химически чистым реактивом «Цинковая пыль» и серной кислотой он растворился в течение 5 минут. При использовании образцов отхода оксида цинка полное растворение заняло 0,5 часа. Такая разница времени обусловлена тем, что в образцах «ЦО1» и «ЦО2», «Ц3», «Ц4» оксид цинка связан в сложные соли и комплексы с оксидами других металлов, что требует большего времени для разрушения этих связей кислотой.

Для повышения эффективности получения сульфата цинка необходимо учитывать присутствия ионов олова, так как они усложняют процесс фильтрации. Если в ходе процесса появляется водород, образуя пенный слой, это свидетельствует о наличии частиц цинка (Zn). При отсутствии олова серную кислоту разбавляют до 180 г/л и нагревают до кипения. Скорость реакции зависит от площади поверхности реагирующих частиц, поэтому исходное сырье заранее измельчают в мельницах. В производстве цинковое сырье вводят в избытке в разбавленную кислоту, так как реакция образования замедляется, и реакция считается законченной, если содержание кислоты падает до 1-2 г/л.

Далее следует стадия очистки раствора сульфата цинка, т.к. отфильтрованный раствор содержит кроме сульфата цинка примеси сульфата железа (II), меди (II), кадмия и никеля. Для разложения основных солей цинка нужно перед фильтрацией добавить небольшое количество разбавленной кислоты (18-25 % масс.), если в сырье есть олово – отстаивание в течение 10-15 ч. Для очистки раствора от соединений железа нужно вводить в раствор окислитель для перевода  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ . В промышленности в качестве окислителя применяют гипохлорит натрия. В этом случае необходимо после осаждения соединений железа раствор нагреть (для разрушения избытка гипохлорита натрия) и фильтровать, промывая осадок водой для извлечения сульфата цинка (сам фильтрат направить на разбавление серной кислоты).

Для очистки от соединений от меди (II), кадмия и никеля раствор подогревают в течение 4-6 ч при постоянном перемешивании с добавлением цинковой пыли (смесь оксида цинка и цинка металлического). Перед введением пыли необходимо обработать небольшим количеством слабой серной кислоты для снятия с поверхности металла тонкого слоя оксида выпавший при этом шлам отфильтровать, а сам раствор очищают от железа (может содержаться в цинковой пыли).

В качестве окислителя можно использовать перекись водорода

На производстве для получения 1 т сульфата цинка используют 0,47 т цинка в металлическом эквиваленте и 0,72 т 100 % масс. серной кислоты.

Известно, что на производство 1 т цинкового купороса расходуют 0,47 т цинка (в пересчете на металл) и 0,72 т серной кислоты (100%). Проведя необходимый персчет, установили, что для синтеза моногидрата сульфата цинка нужно брать 48,0 г цинксодержащего сырья в пересчете на оксид, серную кислоту 25 % масс. - для поддержания температурного режима (выше 70°C). Сначала необходимо провести разбавление кислоты до 25 % масс. введением в реакционную колбу дистиллированной воды в количестве 210 г после 40,74 мл 92% серной кислоты.

Результаты исследований подтвердили успешный синтез моногидрата сульфата цинка. Подтверждающие данные о структуре и чистоте полученного продукта приведены на дифрактограммах, показанных на рис. 16 и 17, также в табл. 13.

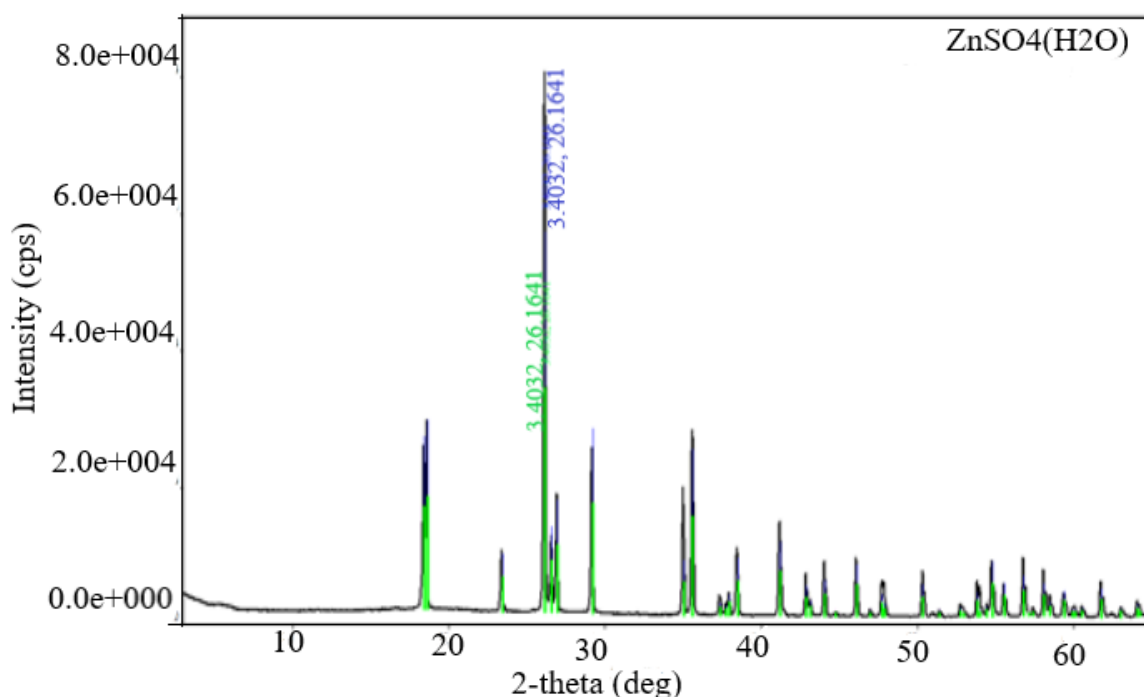


Рисунок 16 - Дифрактограмма ZnSO<sub>4</sub>, синтезированного из образцов ЦО1 (ЦО2)

На дифрактограмме можно увидеть характерные пики ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Наиболее интенсивные дифракционные максимумы наблюдаются в диапазоне

углов  $2\theta$ , что однозначно подтверждает присутствие целевой кристаллогидратной фазы. Образование  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  является результатом кислотного взаимодействия цинксодержащих компонентов, извлечённых из образцов ЦО1 (ЦО2), с серной кислотой. В качестве исходного материала применялись отходы производства оксида цинка, которые отличались высоким содержанием цинка в виде оксидных соединений и растворимых солей. Анализ дифрактограммы показал отсутствие признаков наличия посторонних кристаллических фаз, что свидетельствует о высокой чистоте полученного продукта и эффективности реализованных методов селективного извлечения цинка с последующей кристаллизацией в виде моногидрата сульфата цинка.

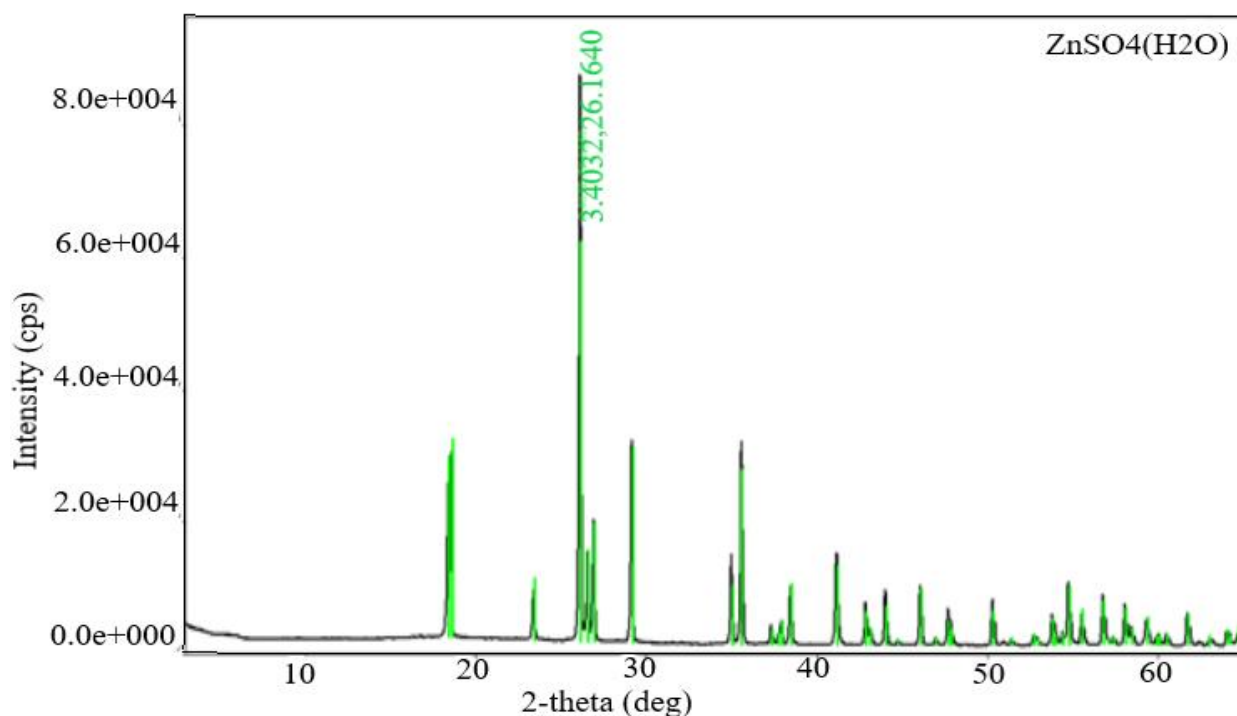


Рисунок 17 – Дифрактометрическое исследование моногидрата сульфата цинка, выделенного из образцов ЦЗ (Ц4)

Дифрактометрический анализ подтвердил наличие чистой кристаллической фазы  $ZnSO_4 \cdot H_2O$ . Полученный в результате селективного извлечения монофазного моногидрат сульфата цинка можно считать конечным продуктом гидрометаллургической технологии.

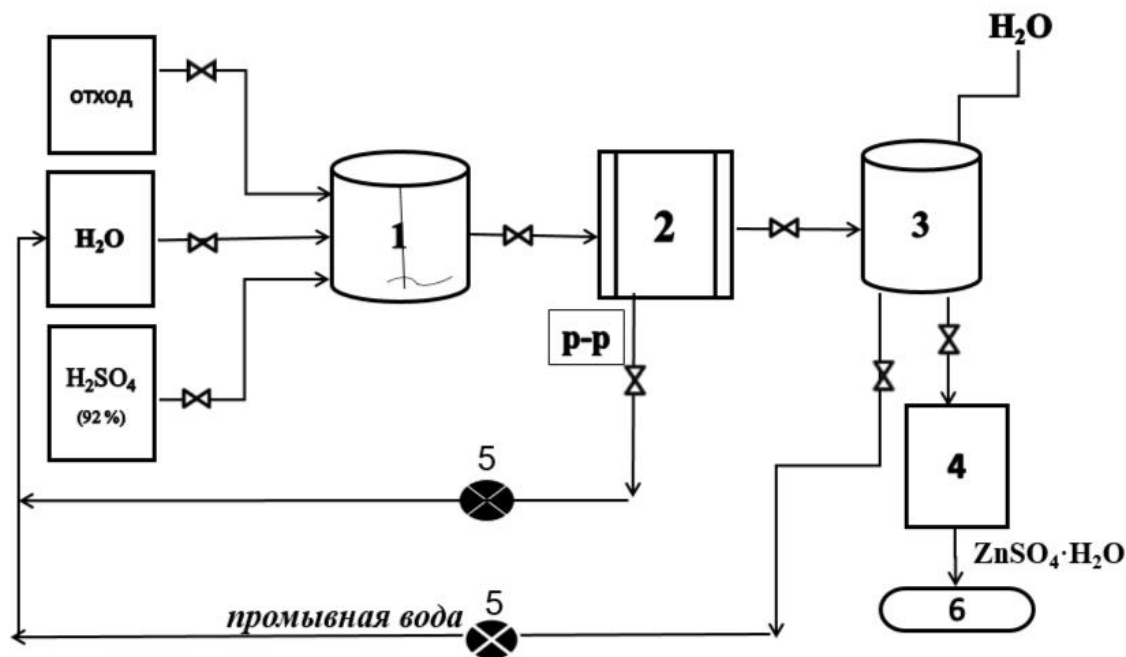
Таблица 13 - Фазовая структура образцов ЦО1, ЦО2, Ц3, Ц4

п/п	Наименование	Фазовый состав	Содержание, (% масс)
1.	ЦО1	$ZnSO_4 \cdot H_2O$	100
2.	ЦО2	$ZnSO_4 \cdot H_2O$	100
3.	Ц3	$ZnSO_4 \cdot H_2O$	100
4.	Ц4	$ZnSO_4 \cdot H_2O$	100

Примеси в образцах составляет: Hg - 4 мкг/кг, ионы Pb и Cd – не обнаружены.

Остаточный маточный раствор обратно возвращается в процесс выпаривания с новой порцией раствора. При выпаривании ниже 70 °С образуются кристаллы сульфата цинка.

Разработана принципиальная технологическая схема производства моногидрата сульфата цинка  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  на основе цинксодержащих отходов, образующихся в процессе производства оксида цинка. Проведённые экспериментальные исследования подтвердили эффективность предложенного технологического подхода, обеспечивающего получение целевой кристаллической фазы моногидрата с высокой степенью чистоты и структурной однородностью. Общая технологическая схема получения моногидрата сульфата цинка из отхода цинкового производства представлена на рис. 18 и может служить основой для масштабирования процесса в промышленных условиях.



1- реактор с мешалкой; 2 - фильтр пресс; 3 - промывной бак; 4 - сушилка;  
5 - циркуляционный насос; 6 - транспортер

Рисунок 18 - Технологическая схема получения моногидрата сульфата цинка из отходов цинкового производства

В реактор 1 загружаются отходы цинкового производства, содержащие цинк. Затем добавляется серная кислота  $H_2SO_4$  и вода в строго контролируемом количестве. В ходе процесса происходит химическая реакция между цинком и серной кислотой с образованием сульфата цинка. Мешалка обеспечивает равномерное перемешивание реагентов, что способствует ускорению протекания реакции. Температура и время проведения реакции поддерживаются в оптимальных диапазонах для достижения максимальной выхода целевого продукта. По завершении реакции суспензия из реактора направляется на фильтрацию (2). В промывном баке (3) фильтрат промывается водой для удаления примесей. Обеспечивается очистка раствора, и промывные воды могут возвращаться в начало процесса, снижая расход воды. Далее по циркуляционному (6) насосу раствор сульфата цинка по технологической линии из промывного бака подается в сушилку (4). Удаляется лишняя вода, при этом происходит кристаллизация моногидрата  $ZnSO_4 \cdot H_2O$ . Температурный режим контролируется для получения именно моногидратной формы.

Готовый моногидрат сульфата цинка подаётся (7) на упаковку или склад. Механический транспортер перемещает высушенные кристаллы к следующему этапу логистики. На выходе получается моногидрат сульфата цинка  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  - чистый кристаллический продукт, применяемый в агрохимии, производстве удобрений, кормовых добавках и других отраслях.

Разработаны и отработаны различные технологические режимы получения моногидрата сульфата цинка, в том числе с использованием отходов производства оксида цинка марок «ЦО1», «ЦО2», «ЦЗ» и «Ц4». Для обеспечения единых стандартов процесса был создан лабораторный регламент, включающий основные этапы синтеза: осаждение, фильтрацию и кристаллизацию. Этот регламент предназначен для унификации условий проведения реакции и повышения качества конечного продукта

#### ВЫВОДЫ:

1. В результате проведенных исследований были выбраны условия для получения моногидрата сульфата цинка из цинк содержащих отходов – концентрация серной кислоты – 25 % масс., исходный объем серной кислоты 36 мл и воды 174 мл.

2. В результате проведенных исследований был получен моногидрат сульфата цинка с выходом 100 %.

3. В качестве кормовой добавки обычно используют оксид цинка или моногидрат сульфата цинка.

4. В образцах ЦО1 и ЦО2 оксида цинка 94,6 - 93,8 % масс. и имеются примеси. Оксиды таких элементов, как кремний и алюминий, варьируются в пределах от 0,98 до 1,58 и от 6,58 до 6,79 соответственно. Оксиды других элементов присутствуют в незначительных количествах (менее 1%). Ртуть содержится в минимальных количествах.

5. В результате проведенного исследования установлено, что при содержании свинца ниже установленного предельно допустимого уровня (<10 мг/кг сухого вещества), образцы ЦО1 и ЦО2, особенно образец ЦО1, могут

рассматриваться в качестве потенциальных кормовых добавок. Для повышения их санитарно-гигиенической безопасности, а также с целью удаления возможных загрязняющих примесей, рекомендуется предварительная обработка образцов посредством промывания деионизированной водой или раствором перекиси водорода, с последующей сушкой до постоянной массы. При взаимодействии с перекисью водорода возможно протекание окислительно-восстановительных реакций, в ходе которых свинец переходит в растворимую форму. Этот процесс обусловлен тем, что перекись водорода выступает источником атомарного кислорода, способного окислять элементарный свинец до ионных форм, в частности до  $Pb^{2+}$ , что способствует снижению его содержания в образцах.

#### **4.2 Разработка лабораторной схемы получения соединений меди и цинка из шлака латуни**

Переработка отходов латуни привлекает внимание благодаря богатому содержанию меди и значительным количеством цинка, что дает возможности для повторного извлечения ценных металлов. При разработке методов переработки необходимо учитывать химический состав сырья, степень окисленности металлов и их химическую форму, чтобы обеспечить эффективное извлечение и переработку. Особое значение имеет экологическая безопасность технологий, что предполагает использование безопасных методов обработки, минимизацию вредных выбросов и отходов, а также соблюдение экологических нормативов для защиты окружающей среды [87].

В промышленных условиях в качестве растворителей используются кислоты ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ), растворы аммиака.

Применение азотной кислоты нежелательно из-за выделения оксидов азота «лисий хвост», который требует повторной каталитической очистки. Реакция меди с соляной кислотой и аммиачной водой протекает медленно с образованием трудноотделимых хлоридов меди.

Аммиак, в присутствии солей аммония, способен переводить цветные металлы в раствор за счет образования комплексов. Эти комплексы нестабильны и разлагаются при нагревании.

В наших научных исследованиях в качестве растворителя использовали  $H_2SO_4$ , хотя она наиболее агрессивна [92]. При взаимодействии меди и цинка с серной кислотой выделяются металлическая медь и цинк, а также образуются растворы сульфатов соответствующих металлов, которые могут использоваться в качестве электролитов для нанесения покрытий и получения металлических порошков меди и цинка.

Перед проведением агитационного выщелачивания шлак латуни подвергался предварительной обработке, которая включала следующие этапы: измельчение латунного шлака (при необходимости, в зависимости от партии шлака); классификация шлака на сите с размером ячеек 0,315 мм; прокаливание при 600 °С в течение 8 часов. После этого обожженный продукт подвергался процессу выщелачивания. Выщелачивание проводили «горячим» и «холодным» методами.

Далее для подбора оптимального условия получения сульфата цинка «горячим» методом (температура, время, количество отхода и кислоты) проведены расчеты необходимого количества воды для получения суспензии. Масса навески шлака латуни во всех экспериментах составляло 15 г и объём 92 % масс. серной кислоты составлял 15 мл. Концентрация серной кислоты в суспензии регулировалась изменением объема взятой воды (табл. 14).

Таблица 14 - Расчетные данные количества воды для создания различных концентраций серной кислоты в суспензии.

№	$V_{H_2O}$ (мл)	$C_{H_2SO_4}$ (% масс.)
1	27	45
2	68,8	25
3	105,5	18
4	311,5	7

В ходе исследования использовались концентрации серной кислоты: 45 % масс., 25 % масс., 18 % масс., и 7 % масс. Процесс разбавления серной кислоты сопровождается экзотермическим эффектом; заданный температурный режим (80°C) контролируется термопарой и выдерживается в течение часа. В результате реакции шлака латуни с серной кислотой медь выпадает в осадок и образуется раствор в котором содержатся в растворенном виде сульфаты цинка и меди (табл.15, и рис. 19, 20). Результаты химического анализа полученных электролитов подтвердили эти данные.

Таблица 15 – Зависимость начальной и температуры реакции от концентрации серной кислоты

№	$C_{H_2SO_4}$ (% масс.)	$T_0(^{\circ}C)$	$T_H(^{\circ}C)$	$C_{ZnSO_4}$ (г/л)	$C_{H_2SO_4}$ своб.(г/л)	$C_{CuSO_4}$ (г/л)
1	45	24,5	105	374,1	87,5	128
2	25	24,5	81,4	272,6	79,4	128
3	18	26,7	67,2	242,5	99,4	129,8
4	7	25,7	40,2	122	38,5	97,5

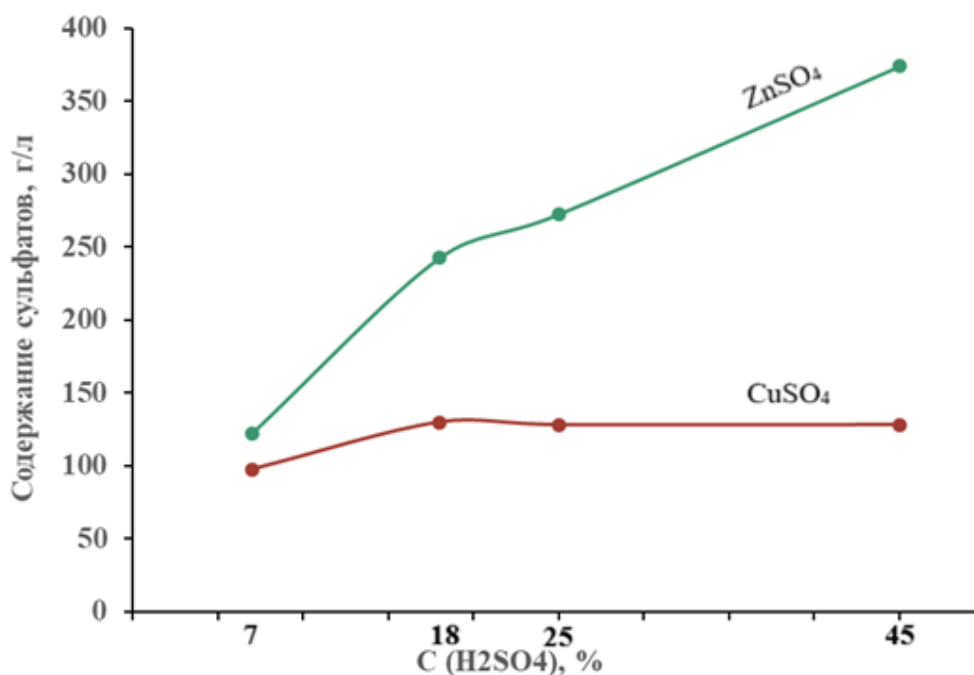


Рисунок 19 - Зависимости содержания сульфатов цинка и меди от концентрации серной кислоты в суспензии

Из графика видно что в растворе образуются сульфаты цинка и меди. Причем сульфата цинка образуется в большем количестве, так как в исходной латуни содержание цинка больше чем меди. Максимальный выход сульфата цинка наблюдается при концентрации исходной серной кислоты 45 % масс.

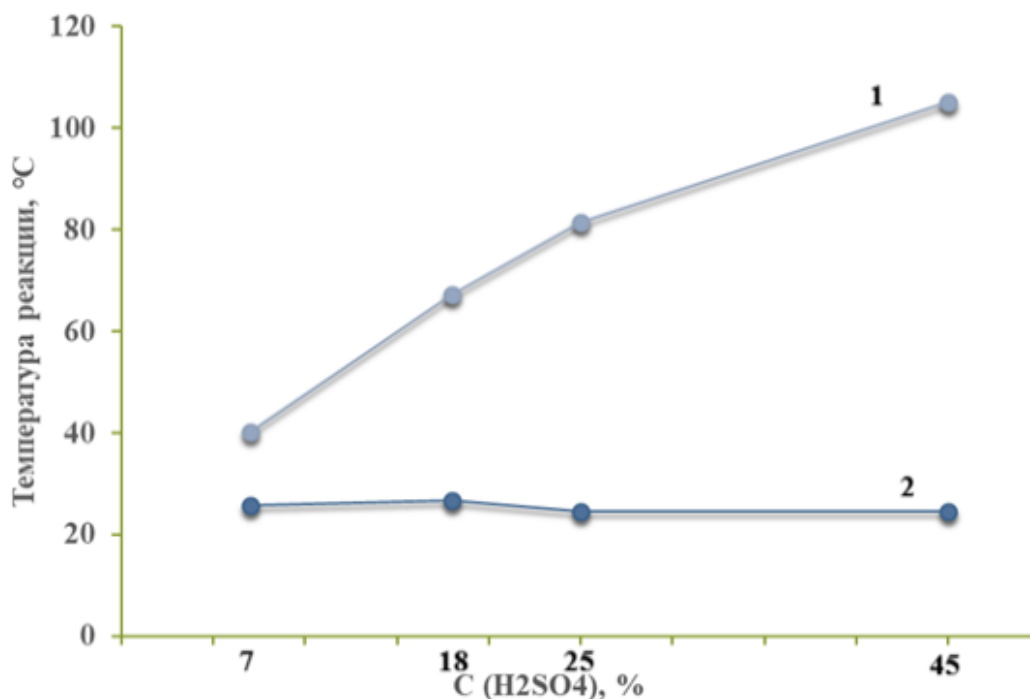


Рисунок 20 - Зависимость температуры продуктов от концентрации серной кислоты

1 -  $T_0$  (°C), 2 -  $T_n$  (°C)

При высокой концентрации (45%) температура  $T_0$  достигает 105°C, а  $T_n$  - 81,4°C. При снижении концентрации выщелачивателя до 7%,  $T_0$  составляет около 25,7°C, а  $T_n$  - 40,2°C. Разница между  $T_0$  и  $T_n$  меняется в зависимости от концентрации, что отражает изменения тепловых условий и скорости реакции. На основе полученных результатов были определены оптимальные условия для дальнейшего использования при обработке отходов латунного производства - концентрация серной кислоты 25 % масс., температура реакции - 81,4°C. Также были рассчитаны температурные градиенты реакции серной кислоты с отходами производства латуни (рис.21)

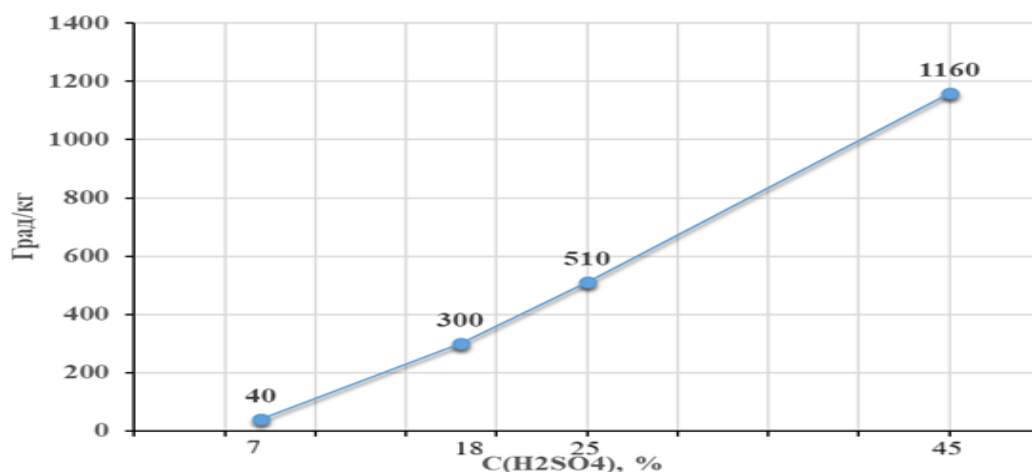


Рисунок 21 – Температурный градиент реакции H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с отходами производства латуни

Данная кривая позволяет составить уравнение теплового баланса, которое необходимо для масштабирования процесса. Анализ данной кривой подтверждает правильность выбора концентрации кислоты 25 % масс.

Для снижения расхода энергетических затрат также была проведена серия пробных экспериментов «холодным» подходом.

15 г шлак латуни растворяли в 180,5 мл 0,5 М растворе серной кислоты в реакционном стакане. Время растворения 40 мин, температура 20 °С, при перемешивании. Наблюдается характерный график химической реакции с выделением тепла, идет экзотермический процесс. Температура сначала интенсивно растет от 22,9 °С до 31,8°С, достигает своего пика к 25-й минуте - 38 °С, после 40 минут начинает снижаться до 29 °С (рис. 22), температурный градиент составляет 13,9 град/кг.

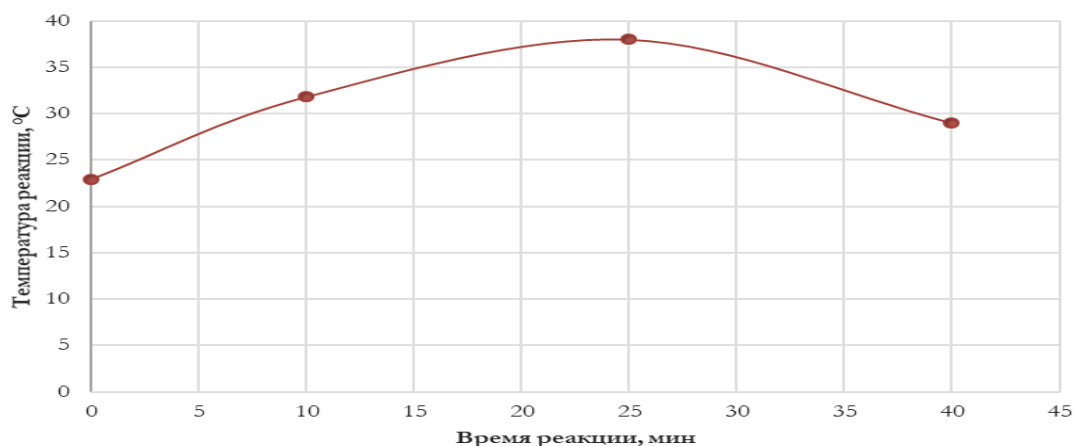


Рисунок 22 –Зависимость температуры от времени реакции

Наблюдается идентичный с горячим методом процесс выделения металлической меди (3,91 г/л) и образования раствора голубого цвета. Анализ полученного раствора показал, что он содержит  $\text{CuSO}_4$  – 6,4 г/л,  $\text{ZnSO}_4$  -19,6 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  свободная -1,21 г/л.

Условия проведения экспериментов и результаты определения элементного и компонентного состава полученных продуктов приведены в таблице 16.

Таблица 16 - Условия проведения экспериментов и результаты определения элементного и компонентного составов полученных продуктов

Условия выщелачивания	Определяемая фаза	Определяемый компонент
1	2	3
1. Шлак латуни + серная кислота 30 г латунного шлака, выщелачивают 20 минут 25% серной кислотой в реакторе. С целью освобождения от примесей железа после указанного времени вводится 65 мл перекиси водорода (разбавленная 1:1)	Фильтрат Латунь-1	<p>мг/дм<sup>3</sup></p> <p>Cu 20900</p> <p>Zn 53104</p> <p>Cr 2,02</p> <p>V 0,77</p> <p>Ni 60</p> <p>Фторид-ион 59</p> <p>Хлорид-ион 49</p> <p>Нитрит-ион &lt;10</p> <p>Нитрат-ион 28</p> <p>Сульфат-ион 215916</p> <p>Фосфат-ион &lt;10</p>
	Осадок-шлак на фильтре Латунь - 2	<p>% масс.</p> <p><math>\text{Zn}(\text{Al}_{1,9}\text{Fe}_{0,1})\text{O}_4</math> 54</p> <p><math>\text{SrSO}_4</math> 22</p> <p><math>\text{FeN}_{0,076}</math> 3</p> <p><math>\text{CuMnSb}</math> 5</p> <p><math>\text{Na}_2\text{SO}_3</math> 3</p> <p><math>\text{MnSO}_4</math> 1</p> <p><math>\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}</math> 11</p>

1	2	3
Фильтрат Латунь - 1 делится на 3 части:		
<p>а) в 30 мл фильтрата вводится 90 мл 2М NaOH (выпадает осадок зеленого цвета).</p> <p>В 100 мл фильтрата Латунь - 4 вводится 10 мл 10% NH<sub>4</sub>OH, образуется плотная муть светло-зеленого цвета, далее вводится при нагревании 10 мл 9 -15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Раствор остужается и фильтруется (осадок Латунь - 8 и фильтрат Латунь - 9)</p>	Фильтрат Латунь-4	<p>мг/дм<sup>3</sup></p> <p>Cu 1063</p> <p>Zn 14486</p> <p>Cr -0,02</p> <p>V 0,63</p> <p>Ni 19,28</p> <p>Фторид-ион 16</p> <p>Хлорид-ион 36</p> <p>Нитрит-ион &lt;10</p> <p>Нитрат-ион &lt;10</p> <p>Сульфат-ион 85926</p> <p>Фосфат-ион 231</p>
	Осадок зеленого цвета Латунь-3	<p>% масс</p> <p>Na<sub>2</sub>Zn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 85</p> <p>Гейлюссит 14</p> <p>Розицкит 1</p>
	Фильтрат Латунь-9	<p>мг/дм<sup>3</sup></p> <p>Cu 15,7</p> <p>Zn 2895</p> <p>Cr -0,02</p> <p>V 0,59</p> <p>Ni 9,86</p> <p>Фторид-ион 53</p> <p>Хлорид-ион 85</p> <p>Нитрит-ион 12</p> <p>Нитрат-ион 132</p> <p>Сульфат-ион 70558</p> <p>Фосфат-ион 458</p>
	Осадок Латунь-8	<p>% · масс.</p> <p>(Zn<sub>3,2</sub>Cu<sub>0,8</sub>)(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O 63</p> <p>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 11</p> <p>Zn(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 26</p>

продолжение таблицы

1	2	3																						
<p>б) в 30 мл фильтрата вводится при нагревании 100 мл 10 % <math>\text{NH}_4\text{OH}</math>, раствор становится темно-синим. Раствор фильтруется. На осадок приливается 100 мл 10 % <math>\text{NaOH}</math>, происходит переход цвета осадка в зеленый цвет</p>	<p>Фильтрат (темно-синего цвета) Латунь–10</p>	<p>мг/дм<sup>3</sup></p> <table> <tr><td>Cu</td><td>1860</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>1445</td></tr> <tr><td>Cr</td><td>7,85</td></tr> <tr><td>V</td><td>1,32</td></tr> <tr><td>Ni</td><td>93</td></tr> <tr><td>Фторид-ион</td><td>199</td></tr> <tr><td>Хлорид-ион</td><td>22</td></tr> <tr><td>Нитрит-ион</td><td>11</td></tr> <tr><td>Нитрат-ион</td><td>130</td></tr> <tr><td>Сульфат-ион</td><td>57460</td></tr> <tr><td>Фосфат-ион</td><td>473</td></tr> </table>	Cu	1860	Zn	1445	Cr	7,85	V	1,32	Ni	93	Фторид-ион	199	Хлорид-ион	22	Нитрит-ион	11	Нитрат-ион	130	Сульфат-ион	57460	Фосфат-ион	473
	Cu	1860																						
Zn	1445																							
Cr	7,85																							
V	1,32																							
Ni	93																							
Фторид-ион	199																							
Хлорид-ион	22																							
Нитрит-ион	11																							
Нитрат-ион	130																							
Сульфат-ион	57460																							
Фосфат-ион	473																							
<p>Осадок после щелочи (зеленый) Латунь–11</p>	<p>% масс</p> <table> <tr><td>ZnO</td><td>64</td></tr> <tr><td>Cu(OH)<sub>2</sub></td><td>36</td></tr> </table>	ZnO	64	Cu(OH) <sub>2</sub>	36																			
ZnO	64																							
Cu(OH) <sub>2</sub>	36																							
<p>в) в 30 мл фильтрата вносится 5 г металлического цинка (в виде гранул или порошка). Идет реакция замещения. Цинк переходит в раствор в виде <math>\text{ZnSO}_4</math>, а медь в виде металлической меди в осадок. Раствор проходит процесс фильтрации. Осадок промывается 18 % серной кислотой и спиртом. Фильтрат Латунь–6 выпаривается, образуется кристаллический осадок белого цвета</p>	<p>Фильтрат Латунь–6</p>	<p>мг/дм<sup>3</sup></p> <table> <tr><td>Cu</td><td>8,2</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>70717</td></tr> <tr><td>Cr</td><td>1,65</td></tr> <tr><td>V</td><td>0,72</td></tr> <tr><td>Ni</td><td>36</td></tr> <tr><td>Фторид-ион</td><td>44</td></tr> <tr><td>Хлорид-ион</td><td>37</td></tr> <tr><td>Нитрит-ион</td><td>&lt;10</td></tr> <tr><td>Нитрат-ион</td><td>&lt;10</td></tr> <tr><td>Сульфат-ион</td><td>208306</td></tr> <tr><td>Фосфат-ион</td><td>&lt;10</td></tr> </table>	Cu	8,2	Zn	70717	Cr	1,65	V	0,72	Ni	36	Фторид-ион	44	Хлорид-ион	37	Нитрит-ион	<10	Нитрат-ион	<10	Сульфат-ион	208306	Фосфат-ион	<10
	Cu	8,2																						
	Zn	70717																						
Cr	1,65																							
V	0,72																							
Ni	36																							
Фторид-ион	44																							
Хлорид-ион	37																							
Нитрит-ион	<10																							
Нитрат-ион	<10																							
Сульфат-ион	208306																							
Фосфат-ион	<10																							
<p>Осадок рыжий Латунь–5</p>	<p>% масс</p> <table> <tr><td>Cu<sub>2</sub>O</td><td>47</td></tr> <tr><td>Cr<sub>2</sub>N</td><td>11</td></tr> <tr><td>Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O</td><td>18</td></tr> <tr><td>KZnPO<sub>4</sub></td><td>3</td></tr> <tr><td>SrZn<sub>13</sub></td><td>16</td></tr> <tr><td>NaZnPO<sub>4</sub></td><td>5</td></tr> </table>	Cu <sub>2</sub> O	47	Cr <sub>2</sub> N	11	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	18	KZnPO <sub>4</sub>	3	SrZn <sub>13</sub>	16	NaZnPO <sub>4</sub>	5											
Cu <sub>2</sub> O	47																							
Cr <sub>2</sub> N	11																							
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	18																							
KZnPO <sub>4</sub>	3																							
SrZn <sub>13</sub>	16																							
NaZnPO <sub>4</sub>	5																							
<p>Выпаренный кристаллический осадок Латунь–7</p>	<p>% масс</p> <table> <tr><td>ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O</td><td>100</td></tr> </table>	ZnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	100																					
ZnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	100																							

1	2	3	
<p>2. Шлак латуни + азотная кислота К 47 г шлака приливается порциями 270 мл концентрированной азотной кислоты. Идет бурная реакция, выделяются оксиды азота («лисий хвост»). Раствор подогревается и тщательно перемешивается до прекращения выделения «лисий хвоста». После этого раствор отфильтровывается. Осадок Латунь–30 анализируется на РФА. Фильтрат разбавленный 1:10 отправляется на электролиз для выделения меди Латунь–31 – аноды нержавеющая сталь, катод – а) металлическая пластинка Ст3 Латунь–31 б) катод – медная пластинка Латунь–38</p>	<p>Осадок Латунь–30</p>	<p>% масс</p> <p>Zn 83 Cu 5 Fe 5 Cr 1,6</p>	
	<p>Осадок на катоде (металлическая пластинка) Латунь–31</p>	<p>% масс</p> <p>Zn 0,4 Cu 93 Fe 0,5</p>	
	<p>Осадок на катоде (медная пластинка) Латунь–38</p>	<p>% масс</p> <p>Zn 0,0 Cu 99</p>	

1	2	3
<p>3. Шлак латуни + серная кислота для выделения меди и цинка электролизом</p> <p>а) 30 г латунного шлака добавляется 135 мл дистиллированной воды и перемешивается 20 мин для равномерного распределения частиц латуни в растворе. Далее добавляется 32 мл серной кислоты (плотность 1,83 г/см<sup>3</sup>). При разбавлении серной кислоты выделяется тепло (80°С), которое поддерживают термопарой в течение 1 ч. Для удаления примесей железа через 20 мин, вводится 65 мл перекиси водорода (разбавленный 1:1) порциями. Фильтрация реакционной смеси ведется в горячем виде.</p> <p>Для выделения меди и цинка из шлака латуни электролитическим способом проводят обработку: 30 г шлака смешивают с 135 мл дистиллированной воды в течение 20 минут для равномерного распределения частиц. Затем добавляют 32 мл серной кислоты (плотность 1,83 г/см<sup>3</sup>), при этом выделяется тепло (около 80°С), которое поддерживают в течение часа с помощью термопары. Для удаления железных примесей через 20 минут вводят 65 мл разбавленной перекиси водорода (1:1) порциями. Реакционная смесь фильтруется в горячем виде. Полученный голубой фильтрат (электролит сульфатный Латунь–86, разбавленный 1:3), а также электролит после осаждения меди на медной пластине (Латунь–87) и отработанный электролит Латунь-82 направляют на повторное выщелачивание шлака после анализа содержания сульфатов меди и цинка и уровня свободной серной кислоты для корректировки состава электролита.</p>	<p>Электролит</p> <p>Латунь–86</p>	<p>мг/дм<sup>3</sup></p> <p>Cu 7748</p> <p>Zn 14719</p> <p>Cr 3,27</p> <p>V 0,56</p> <p>Ni 22,3</p>
	<p>Отработанный электролит</p> <p>Латунь–82</p>	<p>мг/дм<sup>3</sup></p> <p>Cu 977</p> <p>Zn 15028</p> <p>Cr 580</p> <p>V 1,67</p> <p>Ni 271</p>
	<p>Порошковая медь</p> <p>Латунь–87</p>	<p>РФА, %</p> <p>Zn 0,23</p> <p>Cu 99,35</p> <p>% масс</p> <p>Cu 98</p> <p>CuO 2</p>

1	2	3											
<p>4. Шлак латуни + серная кислота методом электролиза</p> <p>а) к 30 г латунного шлака приливается 135 мл дистиллированной воды для приготовления суспензии, суспензия перемешивается в течение 20 мин для равномерного распределения частички латуни в жидкости. Приливается 32 мл серной кислоты (плотность 1,83 г/см<sup>3</sup>). При разбавлении серной кислоты выделяется тепло (80°С), которое поддерживается термопарой в течение 30 минут. Сразу наблюдается выпадение металлической меди в осадок (Латунь-405). Латунь-406 осадок шлака после промывки Латунь-405. Фильтрация реакционной смеси ведется в горячем виде. Фильтрат голубого цвета (Латунь-400). Осадок Латунь-401. Осадок Латунь-402 с медью оставляется в стакане и к нему приливается 100 мл подогретой 18 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Суспензия перемешивается в течении 30 минут. Затем отфильтровывается, фильтрат латуни-403. В фильтрате белая взвесь латуни-404. 120 мл фильтрата латуни-400 смешивается со 100 мл фильтрата латуни-403, затем из полученного смешанного фильтрата проводится электролиз. Используются аноды свинцовые в мешочках и катод – медная пластинка. Время электролиза 35 мин. На свинцовых анодах наблюдается образование налета (Латунь-407). Осажденная медь на медной пластинке осаждается металлическая медь (Латунь-408). Электролит отфильтровывается, разбавляется в 10 раз и направляется на повторный электролиз. Аноды Ст3 в мешочках. Через 22 мин электролиза наблюдается пожелтение электролита, после чего процесс электролиза останавливается. На катоде образуется медное покрытие Латунь-416. Отработанный электролит выпаривается до влажных солей (Латунь-501).</p>	<p>Латунь-401 (осадок шлам 1 фильтрации) (рис.23)</p>	<p>РФА, % масс.</p> <table> <tr><td>Cu</td><td>11</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>62</td></tr> <tr><td>Sn</td><td>2</td></tr> <tr><td>Hg</td><td>1,8</td></tr> <tr><td>Pb</td><td>19</td></tr> </table>	Cu	11	Zn	62	Sn	2	Hg	1,8	Pb	19	
	Cu	11											
	Zn	62											
	Sn	2											
	Hg	1,8											
	Pb	19											
	<p>Латунь-402 (осадок шлам 2 фильтрация)</p>	<p>РФА, % масс.</p> <table> <tr><td>Cu</td><td>3</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>63</td></tr> <tr><td>Sn</td><td>1,7</td></tr> <tr><td>Hg</td><td>3,9</td></tr> <tr><td>Pb</td><td>25</td></tr> </table>	Cu	3	Zn	63	Sn	1,7	Hg	3,9	Pb	25	
	Cu	3											
	Zn	63											
	Sn	1,7											
Hg	3,9												
Pb	25												
<p>Латунь-404 (белая взвесь в фильтрате)</p>	<p>РФА, % масс.</p> <table> <tr><td>Sn</td><td>44</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>17</td></tr> <tr><td>Pb</td><td>5</td></tr> <tr><td>Mo</td><td>7,6</td></tr> <tr><td>Ag</td><td>3,1</td></tr> <tr><td>Nb</td><td>6,2</td></tr> </table>	Sn	44	Zn	17	Pb	5	Mo	7,6	Ag	3,1	Nb	6,2
Sn	44												
Zn	17												
Pb	5												
Mo	7,6												
Ag	3,1												
Nb	6,2												
<p>Латунь-405 (медь, замещенная металлическ им цинком) (рис.23)</p>	<p>РФА, % масс.</p> <table> <tr><td>Cu</td><td>77</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>20</td></tr> <tr><td>Sn</td><td>0,6</td></tr> <tr><td>Pb</td><td>1,1</td></tr> </table>	Cu	77	Zn	20	Sn	0,6	Pb	1,1				
Cu	77												
Zn	20												
Sn	0,6												
Pb	1,1												
<p>Латунь-406 (рис.23)</p>	<p>РФА, % масс.</p> <table> <tr><td>Cu</td><td>26</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>56</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>1,7</td></tr> <tr><td>Hg</td><td>2,7</td></tr> <tr><td>Pb</td><td>10</td></tr> </table>	Cu	26	Zn	56	Fe	1,7	Hg	2,7	Pb	10		
Cu	26												
Zn	56												
Fe	1,7												
Hg	2,7												
Pb	10												
<p>Латунь-407</p>	<p>РФА, % масс.</p> <table> <tr><td>Pb</td><td>88</td></tr> <tr><td>Hg</td><td>6</td></tr> <tr><td>Cu</td><td>0,3</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>0,9</td></tr> </table>	Pb	88	Hg	6	Cu	0,3	Zn	0,9				
Pb	88												
Hg	6												
Cu	0,3												
Zn	0,9												
<p>Латунь-408</p>	<p>РФА, % масс.</p> <table> <tr><td>Cu</td><td>99</td></tr> <tr><td>Pb</td><td>0,6</td></tr> </table>	Cu	99	Pb	0,6								
Cu	99												
Pb	0,6												
<p>Латунь-416</p>	<p>РФА, % масс.</p> <table> <tr><td>Cu</td><td>100</td></tr> </table>	Cu	100										
Cu	100												
<p>Латунь-501</p>	<p>РФА, % масс.</p> <table> <tr><td>Zn</td><td>80</td></tr> <tr><td>Cu</td><td>8,3</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>6</td></tr> <tr><td>Ni</td><td>1</td></tr> </table>	Zn	80	Cu	8,3	Fe	6	Ni	1				
Zn	80												
Cu	8,3												
Fe	6												
Ni	1												

1	2	3
<p><b>5. Шлак латуни + серная кислота для выделения меди и цинка электролизом «горячий метод»</b>                      а) 30 г латунного шлака, смешивается с 135 мл дистиллированной воды и в течение 20 мин перемешивается для равномерного распределения в жидкости частички латуни. Затем вводится 32 мл серной кислоты (плотность 1,83 г/см<sup>3</sup>). При разбавлении серной кислоты выделяется тепло (80°С), которое поддерживается термопарой в течение 1 ч. Выделяется медный осадок латуни–313. Для удаления примесей железа, через 20 мин после внесения кислоты вводят 65 мл перекиси водорода (разбавленная 1:1) порциями.                      После этого, проводится декантация раствора и отстаивание осадка. Фильтрация реакционной смеси ведется в горячем виде.                      Осадок на фильтре латуни–311 промывается горячей 18 % серной кислотой. Осадок латуни–313 с медью оставляется в стакане и к нему приливается 100 мл подогретой 18 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Проводится перемешивание в течении 30 мин, после чего суспензию отфильтровывают и осадок на фильтре промывается горячей водой (латунь–312). Фильтрат голубого цвета, при понижении температуры наблюдается выделение белой мути (латунь–304). Электролит разбавляется в 10 раз и проводится электролиз, в качестве анода используются свинцовые пластинки, в качестве катода – медная пластинка. Латунь – 306 медное покрытие на катоде. Латунь – 305 взвесь в растворе электролита.</p>	Латунь–311	РФА, % масс. Cu 3 Zn 69 Sn 1,4 Fe 1,5
	Латунь–313 (рис. 23)	РФА, % масс. Cu 84 Zn 14 Sn 0,5
	Латунь–312	РФА, % масс. Cu 7 Zn 58 Sn 2,4 Fe 1
	Латунь–304	РФА, % масс. Cu 5 Zn 7 Sn 51
	Латунь–305	РФА, % масс. Mn 67 Cu 2 Zn 5 Sn 1,4 Hg 2 Pb 19
	Латунь–306	РФА, % масс. Cu 99 Sn 0,02

1	2	3
<p><b>6. Шлак латуни + серная кислота для выделения меди и цинка электролизом «холодный метод»</b>                      15 г латунного шлака, растворяется в 180,5 мл 0,5М раствора серной кислоты в реакционном стакане. Время растворения 40 мин, температура 20 °С, при перемешивании. Полученная суспензия осторожно фильтруется с декантацией, чтобы на дне стакана осталась химически осажденная медь. В результате фильтрования образуется электролит (Латунь-700) и твердый остаток кек (Латунь-702). Отфильтрованный осадок кек (Латунь-702) направляется на растворение в медно-аммиачном растворе для дальнейшего выделения меди. Остаточный медь промывается и высушивается (Латунь-701). Определяется содержание свободной серной кислоты и сульфаты цинка и меди. Далее раствор электролита Латунь-700 направляется для электролитического осаждения меди. Процесс электролиза проводится в течении 2 часов, поддерживая плотность тока в диапазоне 0,1-0,5 А/дм<sup>2</sup>. Электролиз ведут до обесцвечивания электролита. На поверхности медного катода образуется тонкий слой восстановленной меди (Латунь-703). После этого из этого же электролита проводится восстановление цинка на медной пластинке. Плотность тока 5 А/дм<sup>2</sup>, время электролиза 30 мин при перемешивании. Небольшое время электролиза связано с тем, что во время электролиза наблюдается значительное дендритообразование по краям катода, и с течением времени они попадают в электролит. На поверхности медной пластины образовался темный металлический налет (Латунь-710).</p>	Фильтрат (Латунь-700)	CuSO <sub>4</sub> 6,8 г/л ZnSO <sub>4</sub> 1,11 г/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> свободная 1,23 г/л
	Латунь-702 (рис.26)	РФА, % масс. Cu 30 Zn 44 Sn 0,5 Pb 17 Fe 4,3 Mn 2,1
	Латунь-701 (рис.24)	РФА, % масс. Cu 58 Zn 39 Pb 1,8
	Латунь-703 (рис.28)	РФА, % масс. Cu 98
	Латунь-710 (рис.28)	РФА, % масс. Cu 12 Zn 86

Основным способом выщелачивания был сернокислотный метод (условия 1, 3, 4, 5, 6). Также использовалась азотная кислота в качестве растворителя (условия 2), позже отказались от этого метода, т.к. выделялся «лисий хвост».

Условия 5,6 были выбраны для изучения процесса получения соединений цинка и меди из шлака латуни. Изображения осадков, полученных в результате переработке латунного шлака с серной кислотой, представлены на рис. 23-28.

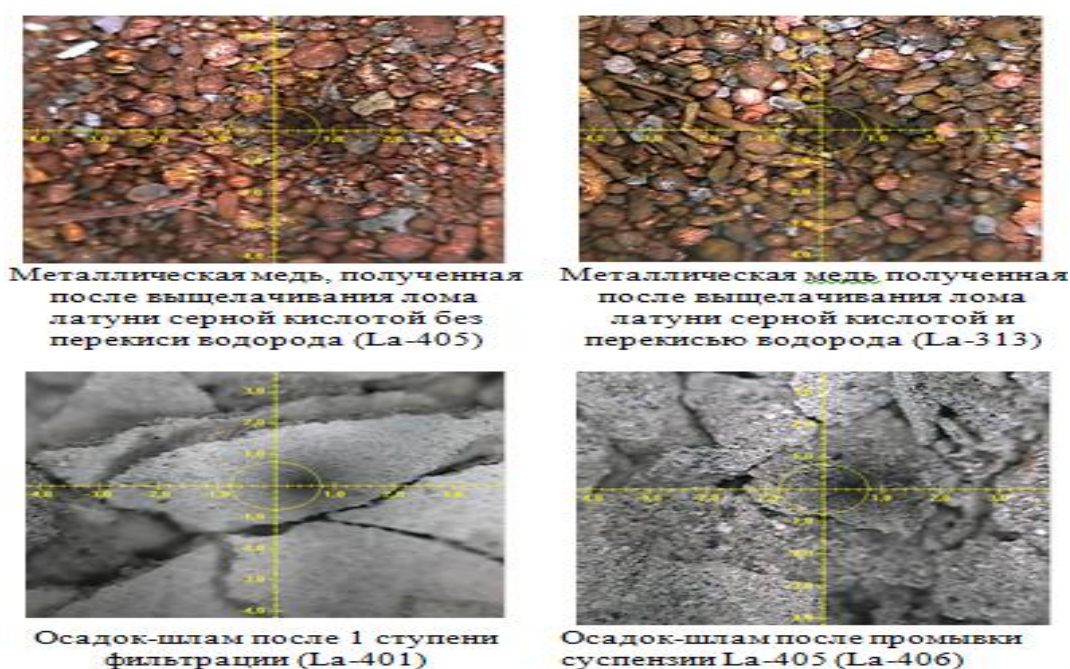


Рисунок 23 - Металлическая медь, полученная после выщелачивания шлака латуни серной кислотой и перекисью водорода (латунь-313)



Рисунок 24 - Металлическая медь, полученная после выщелачивания

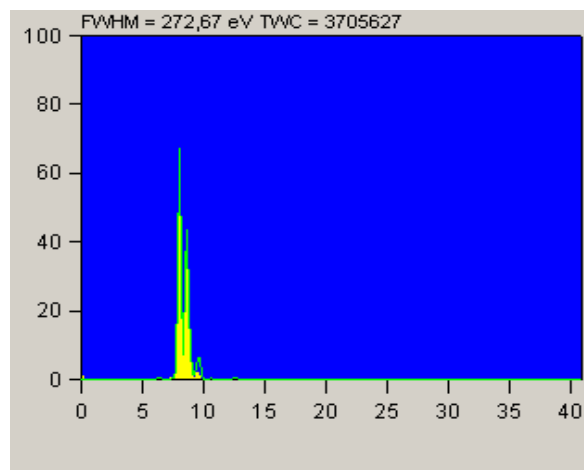
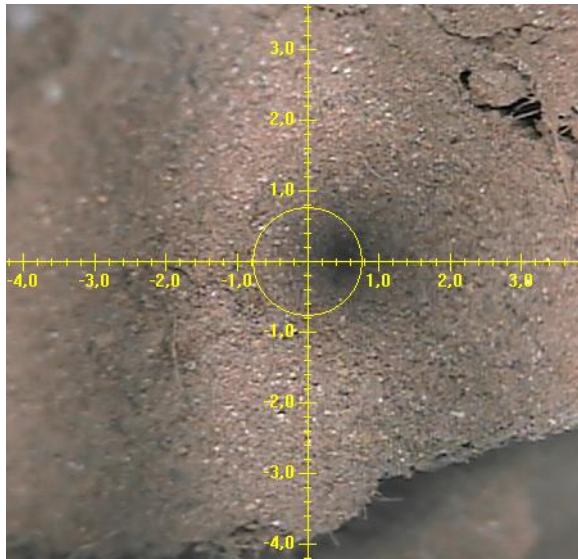


Рисунок 25- Спектр количественного определения состава металлической меди,

шлака латуни серной кислотой  
(латунь-701)



полученной после выщелачивания шлака  
латуни серной кислотой (латунь - 701)

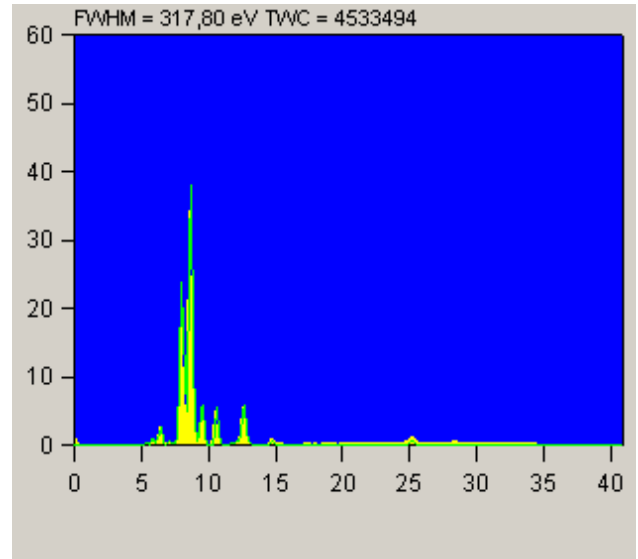
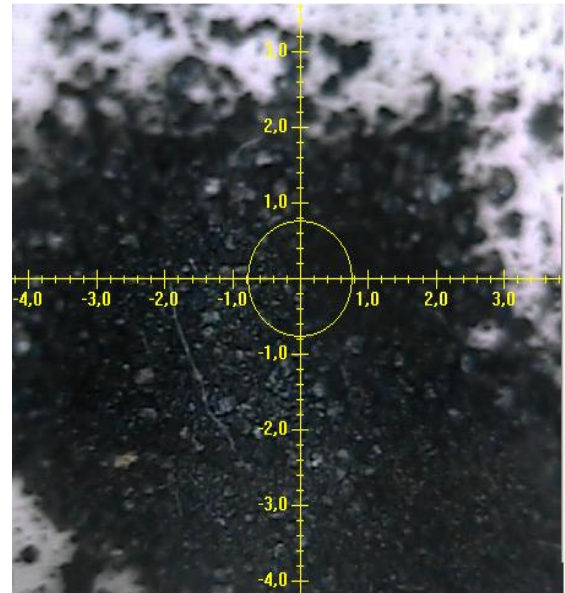
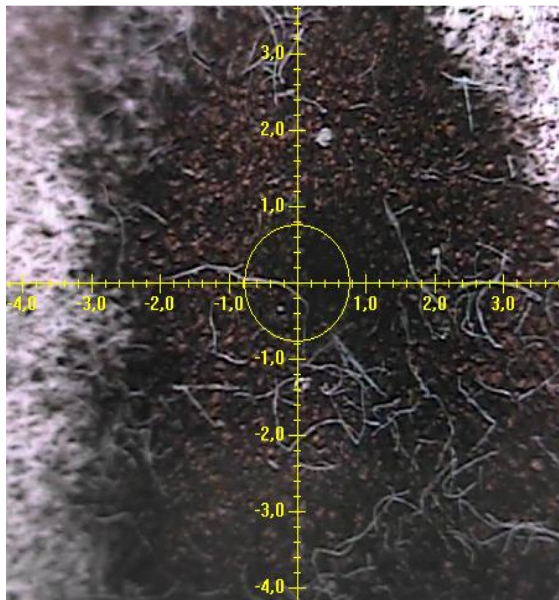


Рисунок 26 - Отфильтрованный осадок кека, полученного после выщелачивания шлака латуни серной кислотой (латунь-702)

Рисунок 27 - Спектр количественного определения состава осадка кека, полученного после выщелачивания шлака латуни серной кислотой (латунь-702)



1. Латунь-703

2. Латунь-710

Рисунок 28 - Электровосстановленная медь (1.) и цинк (2.) после электролиза

В качестве оптимальных условий для выщелачивания меди и цинка из металлического шлака латуни выбраны условия 5 и 6, указанные в таблице 12.

## Выводы:

1. Рентгенофазовый анализ выявил, что латунный шлак, в основном состоит из сплавов меди с цинком. Также в состав шлама входят соединения алюминия, железа, хрома, свинца, что говорит о его многокомпонентности, которые оказывают большое влияние на процесс выщелачивания.

2. Использование в качестве реагентов для выделения меди и цинка в промышленных объемах едкого натра и металлического цинка экономически не выгодно. Для проведения исследований в лабораторных условиях эти реагенты являются самыми лучшими и позволяют получать хорошие результаты.

3. Азотнокислотное выщелачивание использовать нецелесообразно с экологической точки зрения, ввиду образования «лисьего хвоста» (оксидов азота), требующего дополнительной каталитической очистки.

4. В качестве способа выщелачивания был выбран сернокислотный, т.к. он является более эффективным, дает меньше побочных продуктов, и не требует дополнительных вложений на их переработку.

5. Для выщелачивания меди и цинка из шлама латуни рекомендуется использовать два способа:

– Способ 1: для повышения скорости выщелачивания и снижения затрат на предварительный нагрев смеси нужно использовать концентрированную серную кислоту. За счет выделения тепла повышается температура выщелачивания до требуемой температуры 80 °С, и за счет разбавления водой концентрация снижается до 25 % масс. При температуре 80 °С в растворе образуются моногидрат сульфата цинка  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  и гидратная медь. Для исключения влияния большого количества примесей на выход металлической меди необходимо введение в раствор 9-15 % раствора перекиси водорода. Соотношение между шлаком и концентрированной серной кислотой необходимо поддерживать 1:1. Процесс проводят при перемешивании раствора.

– Способ 2: использование 0,5 М раствора серной кислоты.

Выщелачивание проводится при 20 °С при перемешивании раствора. Соотношение между шлаком и серной кислотой необходимо поддерживать 1:6-7.

6. На стадиях промывки осадков, выделения меди и электролиза необходимо контролировать и корректировать содержание в растворах свободной серной кислоты, сульфата меди и сульфата цинка.

7. Образовавшаяся в начале выщелачивания обоими способами металлическая медь, представляет собой бурый порошок с вкраплениями металлического цинка. Это подтверждается результатами рентгенфазовыми анализами, содержание меди больше, чем цинка.

8. Образовавшийся в ходе выщелачивания обоими способами осадок (кек) представляет собой серый порошок, содержащий в большем количестве сульфат цинка, примеси и незначительное количество нерастворимой меди.

9. Образовавшийся в ходе выщелачивания обоими способами раствор после фильтрации можно использовать как электролит для электрохимического восстановления меди с содержанием основного вещества до 98 - 100 %. Причем из электролита, полученного по 2 способу, после электроосаждения меди можно выделить и цинк.

10. Образовавшиеся в ходе выщелачивания обоими способами промывные воды можно возвращать обратно на выщелачивание или на подготовку растворов.

На основе кратких выводов предлагается лабораторный способ извлечения меди и цинка из шлаков латунного производства (рис. 29, 30).

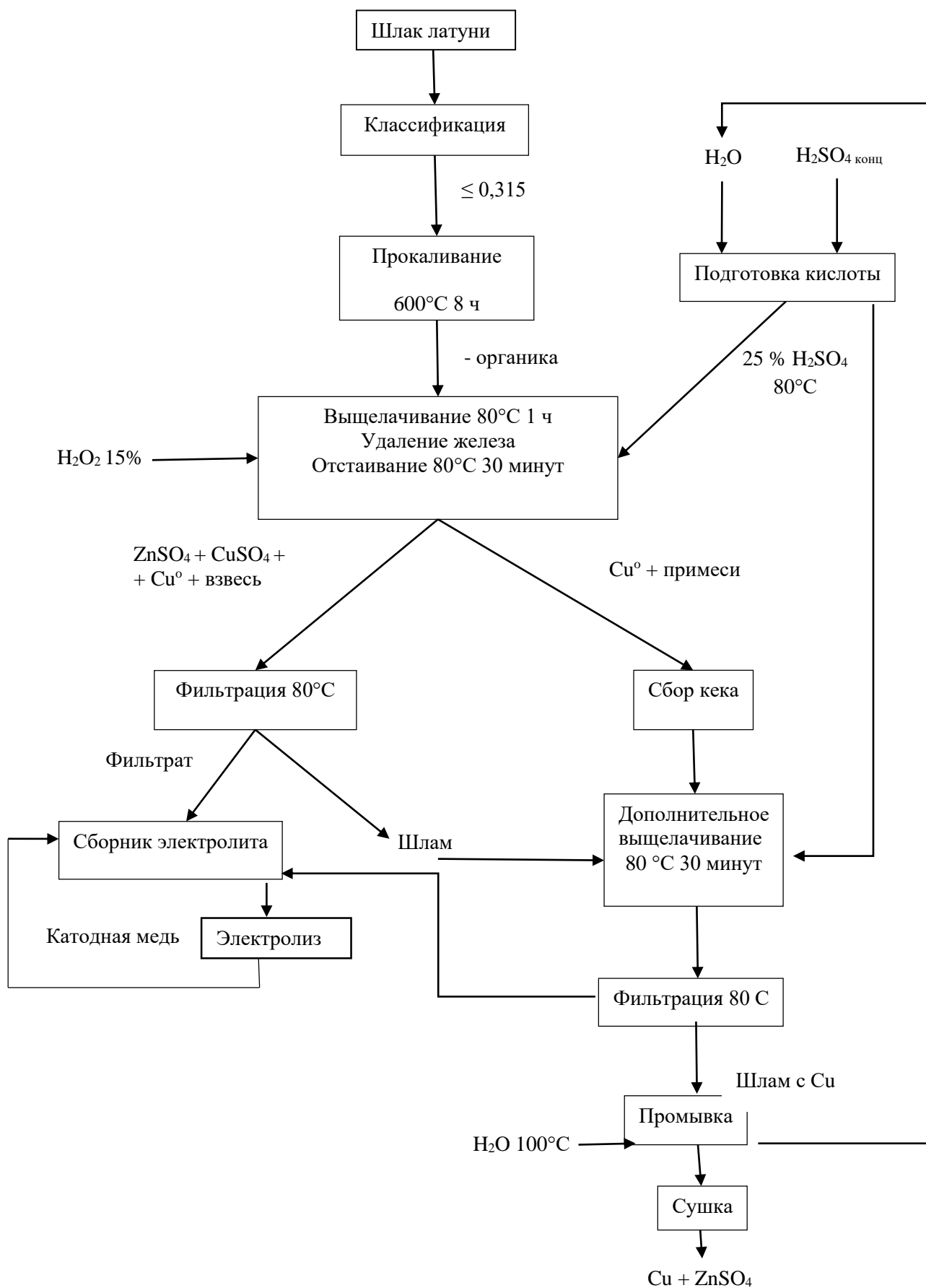


Рисунок 29 - Блок-схема лабораторного способа переработки шлака латуни («горячее» выщелачивание) (способ 1)

Этапы лабораторного способа извлечения меди и цинка из шлаков латунного производства «горячим» выщелачиванием (способ 1) (рис.29):

1. Классификация шлака латуни - не более 0,315 мм.
2. Прокаливание шлака при 600 °С в течение 8 часа - удаление органических примесей.

3. Шлак латуни перерабатывают в реакционном реакторе 25 % масс. серной кислотой в течение 1 часа при температуре 80 °С и одновременно перемешивая смесь в 400 об/мин. Далее для осаждения железа после 20 мин. добавляют 9-15 % перекись водорода.

4. Для осаждения меди полученный раствор отстаивается в реакторе 20-30 мин. при температуре 80 °С.

5. Фильтрация реакционной смеси в горячем виде - раствор отделяют от седиментационной металлической меди ступенчатым фильтрованием таким образом, чтобы медь оставалась на дне реактора. После удаления части реакционной смеси на фильтре образуется первичный твердый шлам (кек), а фильтрат направляется на электролиз (первичный фильтрат). После фильтрации первичный шлам возвращается обратно в реактор и туда порциями добавляется 25 % масс. серная кислота. Реакционная смесь окрашивается в насыщенный голубой цвет, что указывает о дополнительном переходе меди из кека в раствор.

Реакционная смесь повторно фильтруется с учетом вышеперечисленных условий. Не полностью удаленный шлам с нерастворимой металлической медью и частично с цинком направляется на промывку горячей водой до тех пор, пока промывная вода не станет прозрачной.

6. Вторичный фильтрат после повторного отделения кека направляется в сборник электролита, где контролируют и корректируют содержание свободной кислоты, сульфата меди и сульфата цинка. Полученный электролит используют для приготовления 25 % масс. серной кислоты и для разбавления электролита перед дальнейшими процессами.

7. Отработанный шлам кека с фильтра направляется на дальнейшую переработку для извлечения цинка, меди или утилизации отходов.

8. После анализа на содержание свободной серной кислоты промывная вода направляется в реактор для повторного выщелачивания шлака, что способствует извлечению оставшихся цинка и меди. Подготовка фильтрата к электролизу – это определение его годности как сульфатный электролит после анализа на содержание сульфатов меди, цинка и свободной кислоты.

9. Электролиз проводят в течение 1 ч при силе тока  $5\text{A}/\text{дм}^2$ , аноды - хромированная сталь или свинец 98 - 99 % чистоты. Катод - медная пластинка.

10. Осаженная металлическая медь снимается с катода и высушивается при  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

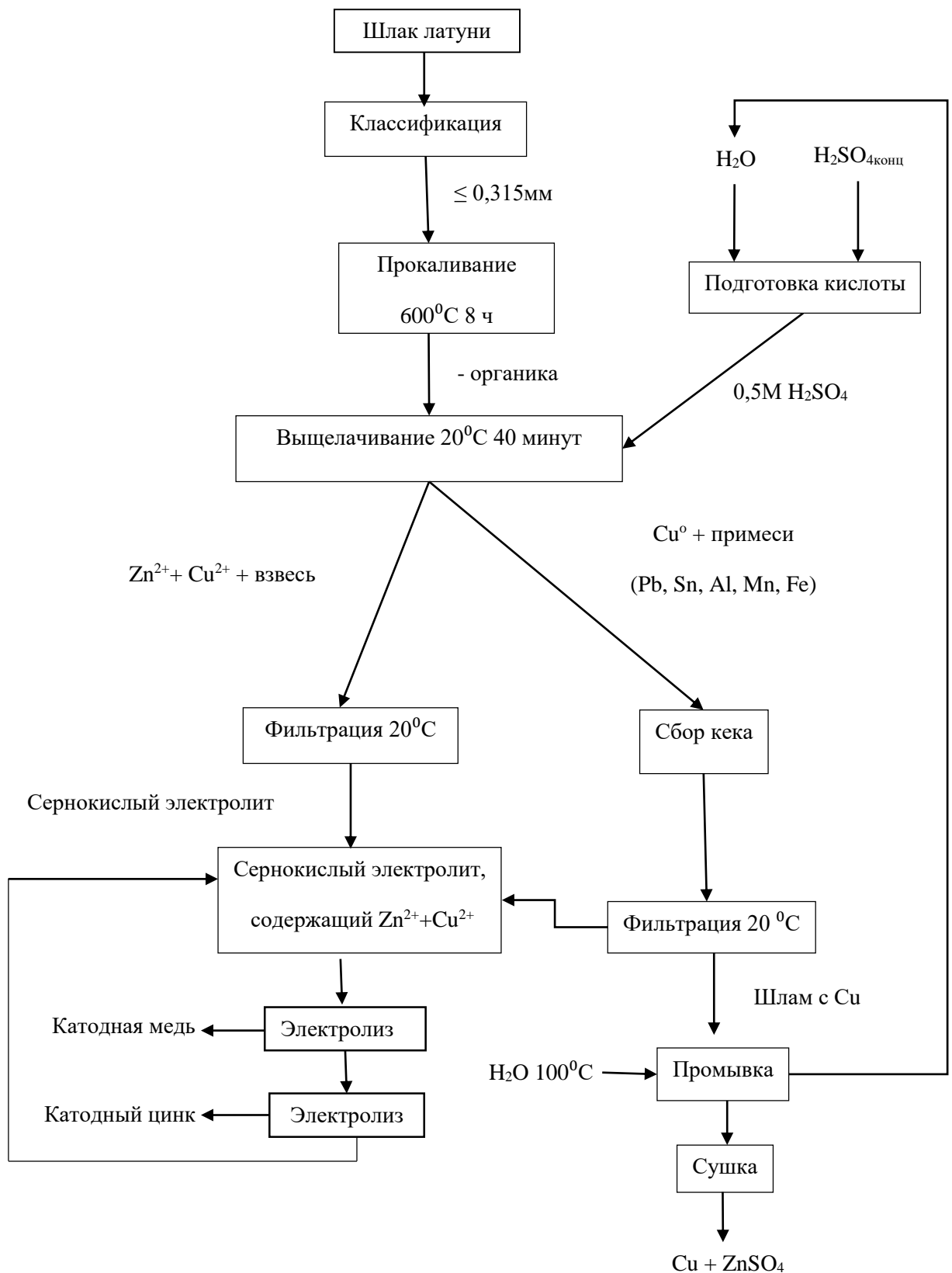


Рисунок 30 - Блок-схема лабораторной переработки шлаков латуни «холодное» выщелачивание (способ 2)

Стадии лабораторного способа переработки шлаков латуни «холодное» выщелачивание (способ 2) (рис.30):

1. Классификация шлака латуни - не более 0,315 мм.
2. Прокаливание шлака при 600 °С в течение 8 часа - удаление органических примесей.
3. Подготовка 0,5 М раствора серной кислоты.
4. Выщелачивание шлака в реакторе осуществляется с использованием 0,5 М раствора серной кислоты в течение 40 минут при комнатной температуре и постоянном перемешивании на комбинированной мешалке со скоростью 400 об/мин.

5. Процесс фильтрования реакционной смеси, фильтрат содержит преимущественно цинк и небольшое количество ионов меди, а сухой осадок (кек) состоит из меди и сопутствующих металлов.

6. Выделение меди из сухого осадка (кека) в два этапа: 1 – промывка нерастворенной осажденной меди на фильтре горячей водой до прозрачности (промывная вода после анализа на содержание свободной кислоты, сульфатов меди и цинка направляется на приготовление 0,5М раствора серной кислоты); 2 – выщелачивание растворенной меди в медно-аммиачным растворе.

7. Электрохимическое выделение меди и цинка в два этапа при комнатной температуре после анализа на содержание сульфатов цинка, меди и свободной кислоты: 1 – катодное восстановление порошковой меди при плотности тока 0,1-0,5 А/дм<sup>2</sup> в течение 2 ч; 2 – затем из электролита после выделения меди проводят электрохимическое восстановление цинка при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> в течение 30 мин.

Аноды - хромированная сталь или свинец 98 - 99 % чистоты. Катод - медная пластинка.

### **4.3 Разработка лабораторной схемы получения соединений меди и цинка из шлака бронзы**

В современной индустрии из-за сокращения минеральных баз используют бедные и труднообогатимые руды, также отходы горно-металлургических производств [88].

Одним из методов извлечения меди и цинка из шлаков является выщелачивание. Выщелачивание меди и цинка – это процесс перевода металла в раствор используя в качестве растворителя серную кислоту или компоненты на ее основе, а также аммиачные растворы [56, 89].

Из-за сложности обогащения окисленных медных руд обычными методами, для их переработки чаще всего используют гидрометаллургические методы.

При обработке бронзы с горячей концентрированной серной кислотой образуются сульфаты меди и олова, цинка, а также возможно образование кислых солей данных металлов.

Выщелачивание представляет собой метод, позволяющий вовлекать в переработку минеральное сырье низкого качества и эффективно осваивать месторождения с малыми запасами, экономически невыгодными для переработки другими методами.

Агитационное выщелачивание – это выщелачивание, при интенсивном перемешивании пульпы воздухом или механической мешалкой.

В наших исследованиях в качестве растворителя использовали  $H_2SO_4$ , которая обладает высокой агрессивностью. В ходе реакции отходов с серной кислотой выделяются металлическая медь и цинк, а также образуются растворы сульфатов меди и цинка. Эти растворы могут служить электролитами для нанесения покрытий и для получения металлических порошков меди и цинка.

В ходе исследований использовался сернокислотный метод выщелачивания (условия 1, 3, 4, 5, 6), также в качестве растворителя применяли азотную кислоту (условие 2). Позже отказались от этого метода,

т.к. выделялся «лисий хвост». При взаимодействии бронзы с концентрированной азотной кислотой, практически все олово, которое содержалось в бронзе, перейдет в осадок, образуя металлооловянную кислоту. Цель наших исследований выделение из шлака бронзы меди и цинка.

Перед агитационного выщелачивания шлак бронзы подвергался предварительной обработке:

- измельчение бронзового шлака (в зависимости от партии шлака, если это необходимо);
- классификация шлака на сите с размером ячеек 0,315 мм;
- прокаливание при температуре 600 °С в течение 8 часов.

После этого обожженный продукт подвергался выщелачиванию.

Для определения оптимальных условий получения сульфата цинка (учитывая температуру, время, массу отхода и массу кислоты) были проведены соответствующие расчёты (табл. 17). Они учитывают необходимое количество воды для получения суспензии при постоянной массе - 15 г шлака бронзы и 15 мл 92 % масс. серной кислоты.

Таблица 17 - Расчетные данные количества воды для создания различных концентраций серной кислоты в суспензии.

№	V <sub>H2O</sub> (мл)	C <sub>H2SO4</sub> (%)
1	27	45
2	68,8	25
3	105,5	18
4	311,5	7

В ходе исследования применялись разные концентрации серной кислоты: 45 % масс., 25 % масс., 18 % масс. и 7 % масс. Реакционная смесь термостатируется при 80 °С в течение 1 часа, при этом тепловыделение при гидратации кислоты регулируется с помощью термодатчика. В ходе реакции бронзовым шлаком с серной кислотой медь осаждалась в виде осадка, а также образовался раствор голубого цвета, содержащий в растворенном виде

сульфаты цинка и меди. Таблицы и рисунки демонстрируют полученные результаты (табл.18 и рис 31,32). Проведенный химический анализ электролитов подтвердил достоверность полученных данных.

Таблица 18 - Зависимость начальной и температуры реакции от концентрации серной кислоты

№	$C_{H_2SO_4}$ (% масс.)	$T_0(^{\circ}C)$	$T_H(^{\circ}C)$	$C_{ZnSO_4}$ (г/л)	$C_{H_2SO_4}$ своб.(г/л)	$C_{CuSO_4}$ (г/л)
1	45	25	104,5	142,44	108,53	262,19
2	25	25,4	68,4	263,3	79,87	177,29
3	18	23,5	56,8	237,4	55,37	148,57
4	7	23,2	35,4	103,59	43,61	129,85

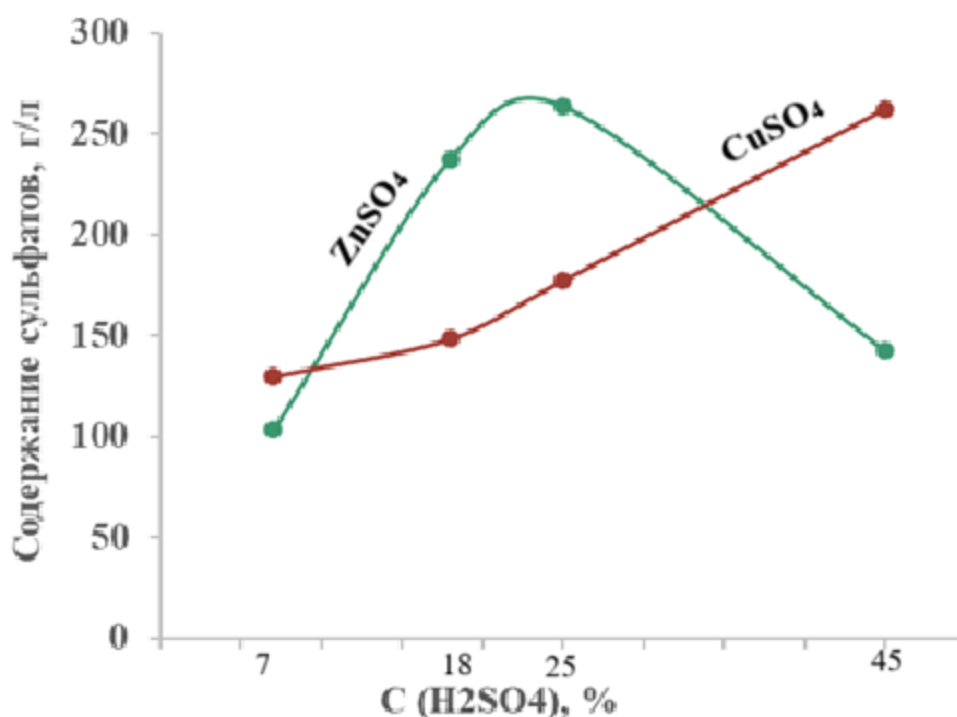


Рисунок 31 - Зависимость содержания сульфатов цинка и меди от концентрации серной кислоты

При концентрации серной кислоты (45 % масс.) содержание цинка и меди относительно высоко - 142,44 г/л для сульфата цинка и 262,19 г/л сульфата меди. При снижении концентрации (до 7%) оба содержание уменьшается, однако уровень цинка падает заметнее, чем уровень меди. В

целом, сульфат цинка показывает большую вариацию, а сульфат меди — менее выраженное изменение.

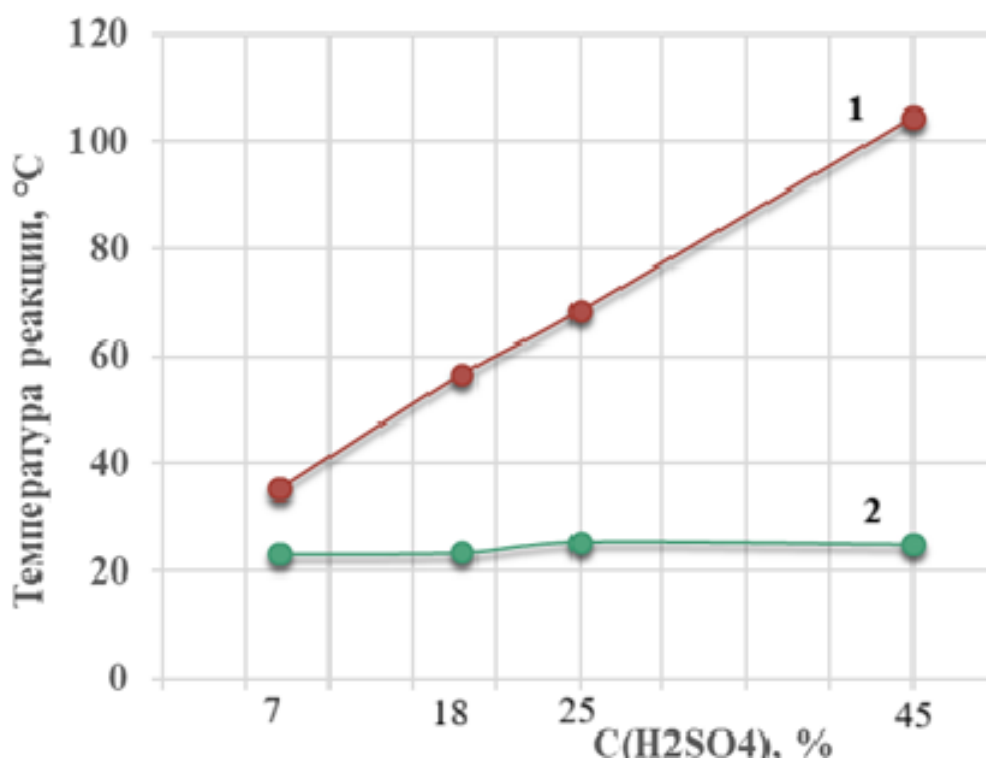


Рисунок 32— Зависимости температуры продуктов от концентрации серной кислоты

1 -  $T_0$  (°C), 2 -  $T_n$  (°C)

При высокой концентрации (45%) температура  $T_0$  достигает 104,5°C, а  $T_n$  чуть ниже — 68,4°C. При снижении концентрации и до 7%, температуры падают:  $T_0$  - 23,2°C, а  $T_n$  - 35,4°C. Разница между  $T_0$  и  $T_n$  уменьшается при снижении концентрации, что может свидетельствовать о снижении активности реакции или изменении условий. Также были рассчитаны температурные градиенты реакции серной кислоты с отходами производства латуни (рис.33).

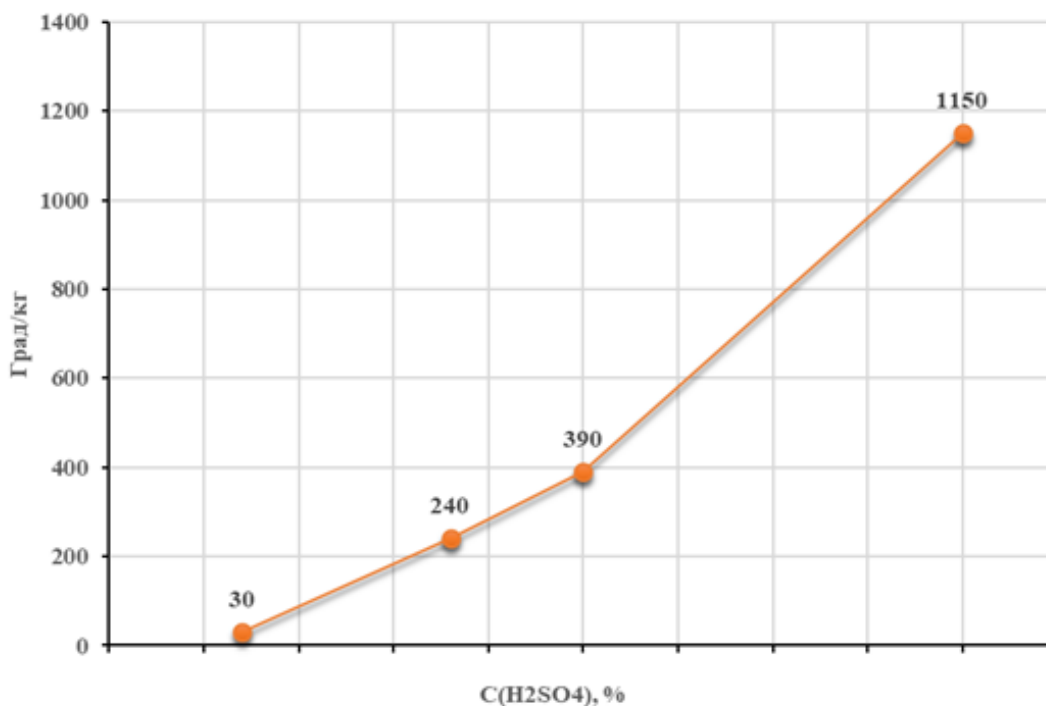


Рисунок 33 – Температурный градиент реакции H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с с отходами производства бронзы

Данная кривая позволяет составить уравнение теплового баланса, которое необходимо для масштабирования процесса. Анализ данной кривой подтверждает правильность выбора концентрации кислоты 25 % масс.

В целях минимизации энергозатрат проведен эксперимент по экстракции металлов «холодным» методом. Навеска шлака бронзы массой 15 г подвергалась растворению в 180,5 мл 0,5 М раствора серной кислоты при температуре 20 °С. Процесс осуществлялся при постоянном перемешивании в течение 40 минут.

Динамика температурных изменений в ходе реакции (рис. 34) подтверждает экзотермический характер процесса. После стартового подъема температуры ( $\Delta T = 6,2$  °С за 10 мин) система достигает пикового значения 34,1 °С на 25-й минуте. Дальнейшее снижение температуры до 27,1 °С к окончанию эксперимента (40 мин) свидетельствует о завершении активной фазы взаимодействия реагентов, температурный градиент составляет 9,4 град/кг.

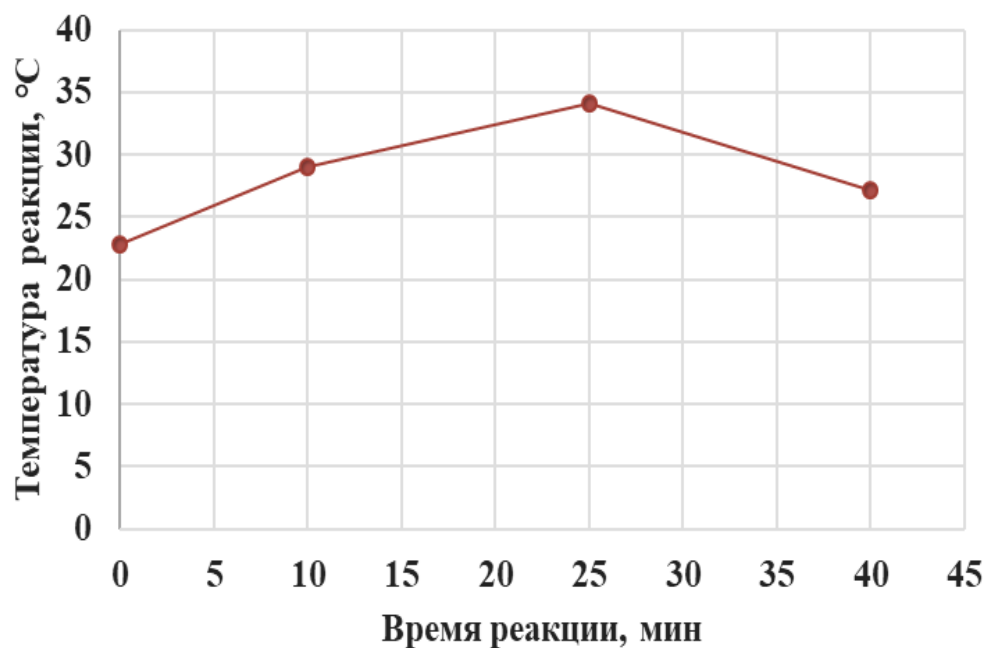


Рисунок 34 –Зависимость температуры реакции от времени реакции в суспензии

Визуальные признаки протекающей реакции идентичны процессам, характерным для «горячего» метода: отмечается выделение элементной меди и формирование раствора интенсивного голубого цвета. Согласно данным химического анализа, концентрация сульфата цинка в полученном фильтрате составила 16,4 г/л, сульфата меди – 9,6 г/л., свободная серная кислота – 4,6 г/л.

В табл. 19 представлены условия научных экспериментов переработки шлака бронзы и результаты анализа элементного и компонентного состава полученных продуктов.

Таблица 19 – Условия проведения экспериментов и результаты определения элементного и компонентного составов полученных продуктов

Условия выщелачивания	Определяемая фаза	Определяемый компонент		
1	2	3		
<p>1. 30 г шлака бронзы, выщелачивается в течение 20 минут серной кислотой, разбавленной в реакторе до 25 %. С целью освобождения от примесей железа в раствор вводится 65 мл перекиси водорода (разбавленной 1:1)</p>	<p>Фильтрат Бронза-1</p>	<p>мг/дм<sup>3</sup></p> <p>Cu 14289</p> <p>Zn 14610</p> <p>Cr 20,77</p> <p>V 1,30</p> <p>Ni 137</p> <p>Фторид-ион 122</p> <p>Хлорид-ион 119</p> <p>Нитрит-ион &lt;10</p> <p>Нитрат-ион &lt;10</p> <p>Сульфат-ион 188644</p> <p>Фосфат-ион 249</p>		
		<p>Осадок-шлам на фильтре Бронза-2</p>	<p>% масс</p> <p>(Co<sub>0.55</sub>Zn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.05</sub>)(Co<sub>0.05</sub>Al<sub>1.95</sub>)O<sub>4</sub> 21</p> <p>Cu<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>4</sub> 12</p> <p>Кварц 17</p> <p>CaSO<sub>4</sub> 31</p> <p>ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 10</p> <p>SrSO<sub>4</sub> 8</p> <p>Cu<sub>0.4</sub>Sr<sub>2.6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 1</p>	
		Фильтрат Бронза-1 делим на 3 части:		

продолжение таблицы

1	2	3	
<p>а) в 60 мл фильтрата вводится 90 мл 2М NaOH (выпадает осадок темно-зеленого цвета). В 100 мл Бронза-4 вводится 10 мл 10 % NH<sub>4</sub>OH образуется раствор светло-зеленого цвета, переходящий в синий, далее вводится при нагревании 10 мл 9-15 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Суспензия остужается и фильтруется (осадок Бронза-8 коричневый и фильтрат Бронза-9 темно-синий)</p>	Фильтрат Бронза-4	<p>мг/дм<sup>3</sup></p> <p>Cu 799</p> <p>Zn 3993</p> <p>Cr 0,00</p> <p>V 1,24</p> <p>Ni 9,89</p> <p>Фторид-ион 63</p> <p>Хлорид-ион 44</p> <p>Нитрит-ион &lt;10</p> <p>Нитрат-ион 27</p> <p>Сульфат-ион 70981</p> <p>Фосфат-ион 423</p>	
	Осадок зеленого цвета Бронза-3	%масс	<p>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 70</p> <p>AgClO<sub>3</sub> 20</p> <p>Na<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O 10</p>
	Фильтрат Бронза-9	мг/дм <sup>3</sup>	<p>Cu 484</p> <p>Zn 182</p> <p>Cr 6,72</p> <p>V 0,18</p> <p>Ni 79</p> <p>Фторид-ион 37</p> <p>Хлорид-ион 45</p> <p>Нитрит-ион 82</p> <p>Нитрат-ион &lt;10</p> <p>Сульфат-ион 48833</p> <p>Фосфат-ион &lt;10</p>
	Осадок Бронза-8	% масс	<p>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 53</p> <p>Тенардит (Zn<sub>3,2</sub>Cu<sub>0,8</sub>)(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub> · 4H<sub>2</sub>O 30</p> <p>17</p>

продолжение таблицы

1	2	3
б) в 60 мл фильтрата вводится при нагревании 100 мл 10 % NH <sub>4</sub> OH раствор становится темно-синего цвета. После фильтрации раствора на осадок добавляют 100 мл 10 %-ного раствора NaOH, в результате чего цвет осадка изменяется на зеленый.	Фильтрат (темно-синий цвет) Бр.-10	<p>мг/дм<sup>3</sup></p> <p>Cu 2662</p> <p>Zn 2633</p> <p>Cr 7,03</p> <p>V 0,24</p> <p>Ni 83</p> <p>Фторид-ион 30</p> <p>Хлорид-ион 42</p> <p>Нитрит-ион 85</p> <p>Нитрат-ион &lt;10</p> <p>Сульфат-ион 47402</p> <p>Фосфат-ион &lt;10</p>
	Осадок после щелочи (коричневый) Бронза-11	<p>% масс</p> <p>Тенардит 75</p> <p>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25</p>
в) в 30 мл фильтрата вносится 5 г металлического цинка (в гранулах или порошок). Цинк переходит в раствор в виде сульфата цинка, металлический медь выпадает в осадок. Далее раствор фильтруется, а осадок промывают 18 %-ной серной кислотой и спиртом. Далее выпаривают фильтрат Бронза-6, где образуется кристаллический осадок белого цвета	Фильтрат Бронза-6	<p>мг/дм<sup>3</sup></p> <p>Cu 288</p> <p>Zn 38977</p> <p>Cr 6,40</p> <p>V 1,87</p> <p>Ni 22</p> <p>Фторид-ион 66</p> <p>Хлорид-ион 79</p> <p>Нитрит-ион &lt;10</p> <p>Нитрат-ион &lt;10</p> <p>Сульфат-ион 146790</p> <p>Фосфат-ион 353</p>
	Осадок рыжий Бронза-5	<p>%масс</p> <p>Cu<sub>2</sub>O 76</p> <p>CoSO<sub>4</sub>•6H<sub>2</sub>O 14</p> <p>ZnSO<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O 10</p>
	Выпаренный кристаллический осадок Бронза-7	<p>% масс</p> <p>ZnSO<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O 95</p> <p>Корунд 5</p>

1	2	3
<p>2. Шлак бронза + азотная кислота К 23,5 г шлака вводится 60 мл дистиллированной воды и 112 мл концентрированной азотной кислоты. Идет бурная реакция выделения нитрозного газа. Осадок черного цвета отфильтровывается.</p>	<p>Не рекоменду ется для анализа</p>	
<p>3. Шлак бронзы + серная кислота для выделения меди и цинка электролизом 30 г шлака перемешивается с 135 мл дистиллированной воды в течение 20 мин водой для равномерного распределения в жидкости частиц бронзы. Затем добавляется 32 мл серной кислоты (плотность 1,83 г/см<sup>3</sup>). При разбавлении серной кислоты выделяется тепло (80 °С), которое поддерживается термопарой в течение 1 ч. Для удаления примесей железа, через 20 мин после добавления кислоты вливается 65 мл перекиси водорода (разбавленной 1:1) порциями. Фильтрация реакционной смеси ведется в горячем виде. Фильтрат голубого цвета используется для электролиза (электролит сульфатный Бронза-85). После осаждения меди на медной пластинке (Бронза-81) отработанный электролит (разбавленный 1:3 Бронза-84 и 1:10 Бронза-83) направляются после анализа на содержание сульфатов меди и цинка и свободной серной кислоты на выщелачивание новой порции бронзового шлака</p>	<p>Электроли т Бронза- 85</p>	<p>мг/дм<sup>3</sup> Cu 31240 Zn 27880 Cr 20,2 V 2,80 Ni 114</p>
	<p>Порошков ая медь Бронза-81</p>	<p>РФА, % Zn 0,5 Cu 99,5  % масс CuO 63 Cu 37</p>
	<p>Отработан ный электролит Бронза-84</p>	<p>мг/дм<sup>3</sup> Cu 2671 Zn 9087 Cr 460 V 1,87 Ni 233</p>
	<p>Отработан ный электролит Бронза-83</p>	<p>мг/дм<sup>3</sup> Cu 440 Zn 2480 Cr 219 V 0,98 Ni 106</p>

1	2	3								
<p>4. Шлак бронзы + серная кислота методом электролиза «горячий метод»</p> <p>К 30 г шлака бронзы, приливается 135 мл дистиллированной воды для приготовления суспензии, которая перемешивается в течение 20 мин для равномерного распределения частиц бронзы в жидкости. Вносится 32 мл серной кислоты (плотность 1,83 г/см<sup>3</sup>). При разбавлении серной кислоты выделяется тепло (80 °С), которое поддерживается термопарой в течение 30 минут. Сразу в осадок выпадает металлическая медь (Бронза-211).</p> <p>Фильтрация реакционной смеси ведется в горячем виде. После этого фильтрат отстаивают и затем фильтруют с целью удаления взвеси (Бронза-803):</p> <p>Фильтрат голубого цвета (Бронза-210):</p> <p>а) 20 мл фильтрата (Бронза-210) разбавляют водой до 200 мл и используется для электролиза. Аноды Ст.3 в мешочках и катод медная пластинка. Электролиз 30 минут. На катоде образуется медный налет (Бронза-504).</p> <p>б) 20 мл фильтрата (Бронза-210) разбавляют водой до 200 мл используется для электролиза. Аноды Ст.3 в мешочках и катод медная пластинка. Электролиз 60 мин. На катоде образуется медный налет (Бронза-503) (рис. 37).</p> <p>Отработанный электролит отправляется на выпаривание до влажных солей (Бронза-502)</p>	<p>Бронза-211 (рис. 35)</p>	<p>РФА, % масс.</p> <table border="0"> <tr><td>Cu</td><td>81</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>15</td></tr> <tr><td>Sn</td><td>1,1</td></tr> <tr><td>Ni</td><td>0,6</td></tr> </table>	Cu	81	Zn	15	Sn	1,1	Ni	0,6
	Cu	81								
	Zn	15								
	Sn	1,1								
	Ni	0,6								
	<p>Бронза-504</p>	<p>РФА, % масс.</p> <table border="0"> <tr><td>Cu</td><td>98,9</td></tr> <tr><td>Zn</td><td>0,6</td></tr> </table>	Cu	98,9	Zn	0,6				
Cu	98,9									
Zn	0,6									
<p>Бронза-503 (рис. 37)</p>	<p>РФА, % масс.</p> <table border="0"> <tr><td>Cu</td><td>98,5</td></tr> </table>	Cu	98,5							
Cu	98,5									
<p>Бронза-502 (рис. 36)</p>	<p>РФА, % масс.</p> <table border="0"> <tr><td>Zn</td><td>70</td></tr> <tr><td>Cu</td><td>11</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>12</td></tr> <tr><td>Ni</td><td>2</td></tr> </table>	Zn	70	Cu	11	Fe	12	Ni	2	
Zn	70									
Cu	11									
Fe	12									
Ni	2									
<p>(Бронза-803) (рис. 38)</p>	<p>РФА, % масс.</p> <table border="0"> <tr><td>Sn</td><td>70</td></tr> </table>	Sn	70							
Sn	70									

1	2	3
<p>5. Шлак бронзы + серная кислота для выделения меди и цинка электролизом «холодный метод»</p> <p>15 г шлака бронзы растворяется в 180,5 мл 0,5М раствора серной кислоты в реакционном стакане. Время растворения 40 мин, температура 20 °С, при перемешивании. Полученная суспензия осторожно фильтруется с декантацией, чтобы на дне стакана осталась химически осажденная медь. В результате фильтрования образуется электролит и твердый остаток кек. Отфильтрованный осадок кек может быть направлен на растворение в медно-аммиачном растворе для дальнейшего выделения Cu. Металлическая медь, оставшаяся на дне, дополнительно отделяется от остатков суспензии, промывается водой и высушивается (Бронза -804). Затем раствор электролита, после определения концентрации сульфатов меди и цинка и уровня свободной серной кислоты, применяется для электрохимического осаждения меди. Электролиз ведут из разбавленного электролита 1:10. Плотность тока 0,1-0,5 А/дм<sup>2</sup>, время электролиза 2 ч при перемешивании. Электролиз ведут до обесцвечивания электролита. На поверхности медного катода образуется тонкий слой восстановленной меди (Бронза-800). После этого из этого же электролита проводится восстановление цинка на медной пластинке. Плотность тока 5 А/дм<sup>2</sup>, время электролиза 30 мин при перемешивании. Небольшое время электролиза связано с тем, что во время электролиза наблюдается значительное дендритообразование по краям катода и с течением времени они попадают в электролит. На поверхности медной пластины образовался темный металлический налет (Бронза-801).</p>	(Бронза-800) (рис. 39)	РФА, % масс. Cu 95
	(Бронза-801) (рис.40)	РФА, % масс. Zn 91 Cu 6,5
	(Бронза-804)	РФА, % масс. Cu 66

Рентгенофазовый анализ выявил, что бронзовый шлак, в основном состоит из сплавов цинка с медью. Также в состав шлака входят соединения олова, железа, хрома, свинца, что говорит о его многокомпонентности, которые оказывают большое влияние на скорость процесса выщелачивания.

Использование в качестве реагентов для выделения меди и цинка едкого натра, гидроксида аммония и металлического цинка, экономически является дорогим способом и при использовании аммиачной воды в воздухе присутствует запах аммиака.

Азотнокислотное выщелачивание использовать нецелесообразно с из-за образования оксидов азота «лисий хвост» который требует дополнительной каталитической очистки. В результате взаимодействия шлака с азотной кислотой образуется осадок черного цвета, вследствие присутствия олова в сплаве.

В качестве способа выщелачивания был выбран сернокислотный, т.к. он является более эффективным, дает меньше побочных продуктов, и не требует дополнительных вложений на их переработку.

Для выщелачивания необходимо использовать концентрированную серную кислоту, т.к. в результате взаимодействия ее с суспензией, состоящей из шлака и воды, концентрация ее снижается до 25 % масс., происходит нагревание раствора за счет выделения тепла. При температуре 80 °С в растворе образуется моногидрата сульфата цинка  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  и гидратная медь. Для исключения влияния большого количества примесей на выход металлической меди необходимо введение в раствор 9-15 % раствора перекиси водорода. Соотношение между шлаком и концентрированной серной кислотой необходимо поддерживать 1:1. Процесс проводят при перемешивании раствора.

После удаления нерастворившейся части меди и цинка в растворе при понижении температуры образуется взвесь. Методом РФА определено, что взвесь по химическому составу состоит из олова. Для ее удаления требуется

повторная фильтрация раствора, так как при дальнейшем его использовании в качестве электролита олово отрицательно влияет на электролиз. На рисунках 35-40 представлены фото осадков, полученных в результате взаимодействия шлака бронзы с серной кислотой.



Рисунок 35 -  
Металлическая медь,  
полученная после  
выщелачивания шлака  
бронзы серной  
кислотой без перекиси  
водорода (Бронза -211)

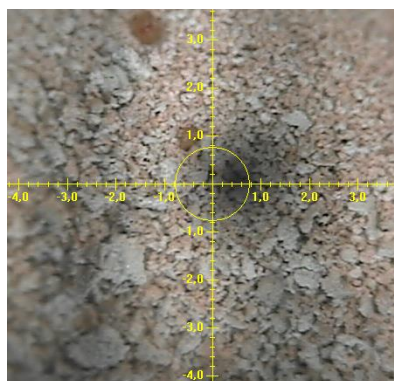


Рисунок 36 - Осадок  
образовавшийся в  
результате  
выпаривания  
отработанного  
электролита  
(Бронза-502)

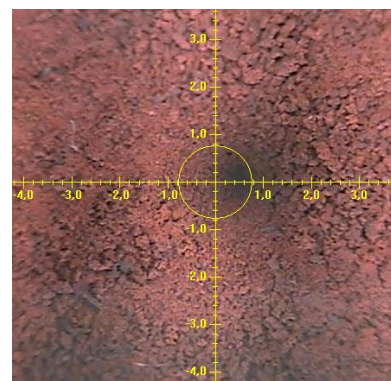


Рисунок 37 - Медь  
электроосажденная  
(Бронза-503)

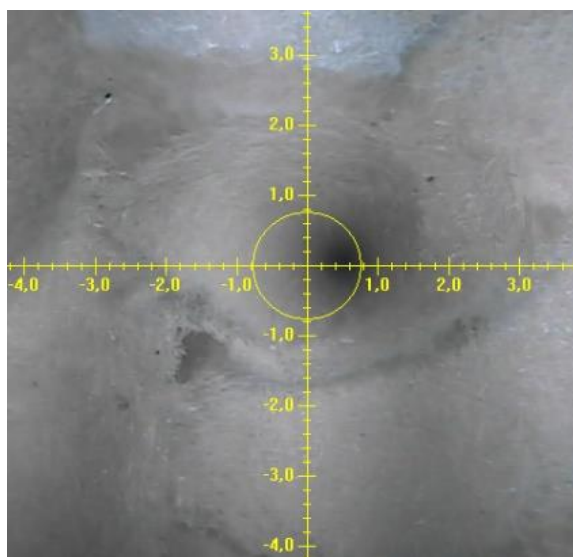


Рисунок 38 - Порошок олова, образующийся после выщелачивания  
бронзы серной кислотой с перекисью водорода (Бронза - 803)

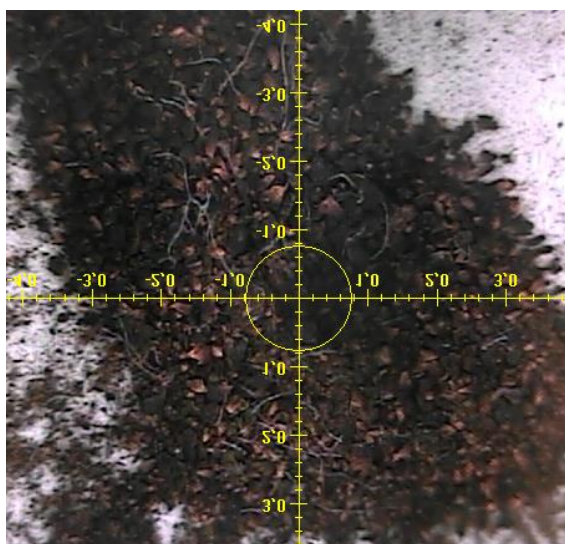


Рисунок 39 - Металлическая медь, полученная электролизом из электролита после выщелачивания шлака бронзы серной кислотой «холодным методом» (Бронза - 800)

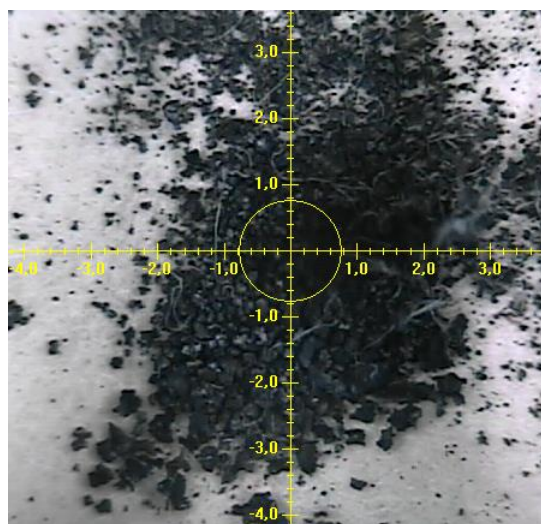


Рисунок 40 - Металлический цинк, полученный электролизом из электролита после выщелачивания шлака бронзы серной кислотой «холодным методом» (Бронза - 801)

Выделенная в процессе выщелачивания металлическая медь, представляет собой бурый порошок с вкраплениями цинка, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа, которые показывают более высокое содержание меди по сравнению с цинком [94,95]. Образовавшийся в ходе выщелачивания осадок представляет собой серый порошок, содержащий в большем количестве сульфата цинка и примесей. Раствор после фильтрации можно использовать как электролит для электрохимического восстановления меди с содержанием основного вещества до 98-100%. Образовавшиеся в ходе выщелачивания промывные воды можно возвращать обратно на выщелачивание или на подготовку растворов. На основе полученных выводов разработан лабораторный способ извлечения меди и цинка из шлаков бронзового производства, как показано на рис. 41 и 42.

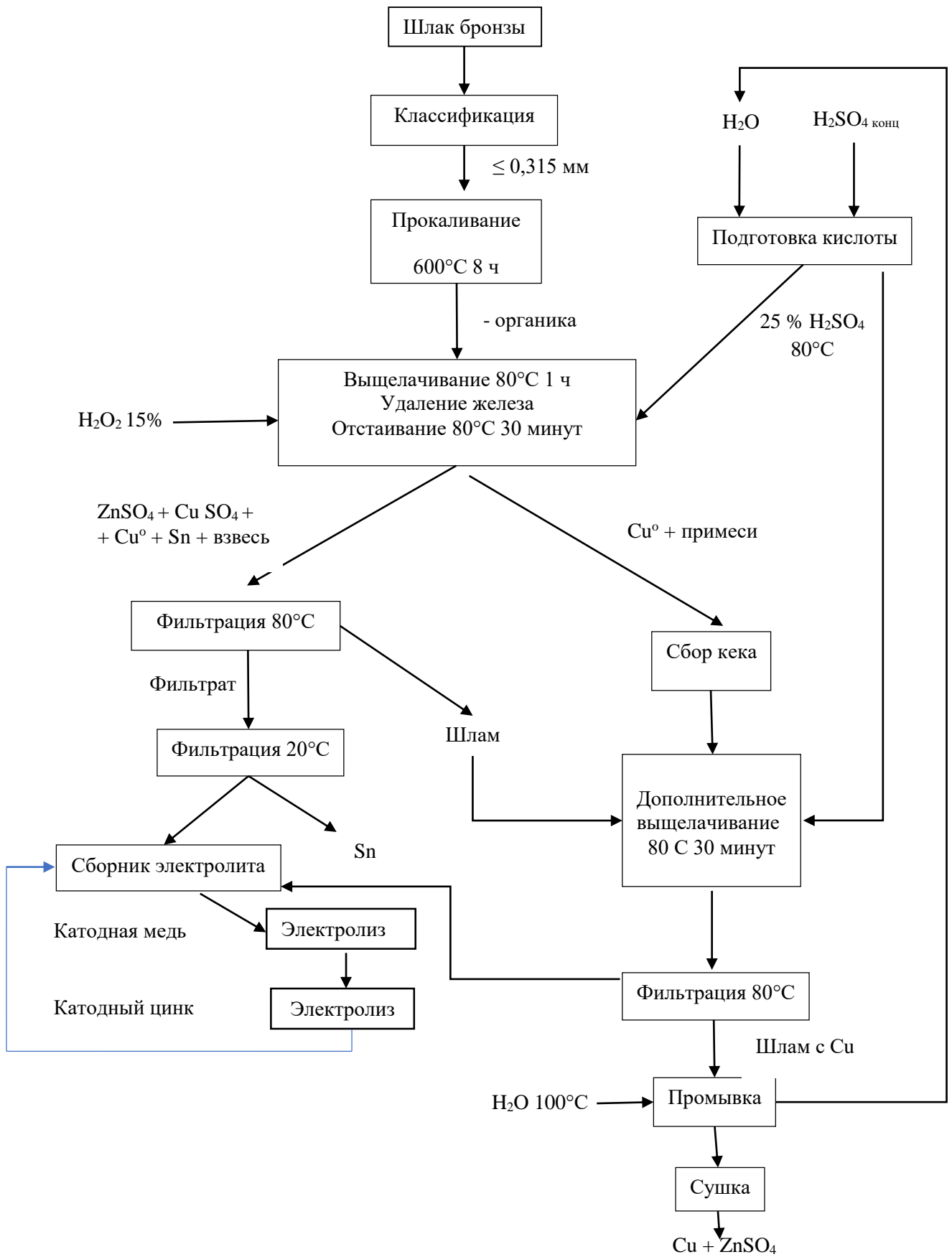


Рисунок 41 - Блок схема лабораторного способа переработки шлака бронзы «горячим» выщелачиванием (способ 1)

Процесс извлечения меди и цинка из шлаков бронзового производства с применением «горячего» выщелачивания (способ 1) включает несколько стадий.

1. Классификация шлака бронзы - не более 0,315 мм.

2. Прокаливание шлака при 600 °С в течение 8 часа - удаление органических примесей.

2. Выщелачивание шлака в реакторе 25 % масс. раствором серной кислоты в течение 1 часа при температуре 80 °С и постоянном перемешивании (400 об/мин), через 20 мин. в раствор вводят 9-15 % раствор перекиси водорода для осаждения примесей железа [90]. Для осаждения нерастворимой меди, образовавшейся в результате химического осаждения в реакторе, отстаивают реакцию смесь при температуре 80 °С в течение 20-30 мин.

3. Фильтрация реакционной смеси в горячем виде - раствор отделяют от седиментационной металлической меди ступенчатым фильтрованием таким образом, чтобы медь оставалась на дне реактора. После удаления части реакционной смеси на фильтре образуется первичный твердый шлам, а фильтрат отстаивается 30-40 мин., при охлаждении в нем образуется взвесь, выделяется олово. Фильтрат повторно фильтруют. Фильтрат направляется в сборник электролита, и может использоваться как электролит для электрохимического выделения меди и цинка. Образовавшийся на фильтре осадок олова промывается водой и сушится при 80 °С.

4. После фильтрации первичный шлам возвращается обратно в реактор и туда порциями добавляется горячая чистая 25 % масс. серная кислота. Реакционная смесь окрашивается в насыщенный голубой цвет, что указывает о дополнительном переходе меди из кека в раствор.

Реакционная смесь повторно фильтруется с учетом вышеперечисленных условий. Не полностью удаленный шлам с нерастворимой металлической медью и частично с цинком направляется на промывку горячей водой до тех пор, пока промывная вода не станет прозрачной.

5. После повторного отделения кек, вторичный фильтрат направляется в сборник электролита. Раствор используется для приготовления серной кислоты концентрацией 25 % масс.

6. Остатки фильтра направляют на дальнейшую переработку и утилизации.

7. Промывная вода идет в реактор для повторного выщелачивания шлака, обеспечивая эффективное использование ресурсов.

8. Подготовка фильтрата к электролизу после определения в его составе содержания сульфатов меди, цинка и свободной кислоты.

9. Электролиз проводят в течение 1 ч при силе тока 5А/дм<sup>2</sup>, аноды – хромированная сталь или свинец 98 - 99 % чистоты. Катод – медная пластинка.

10. Осаженная металлическая медь снимается с катода и высушивается при 80 °С.

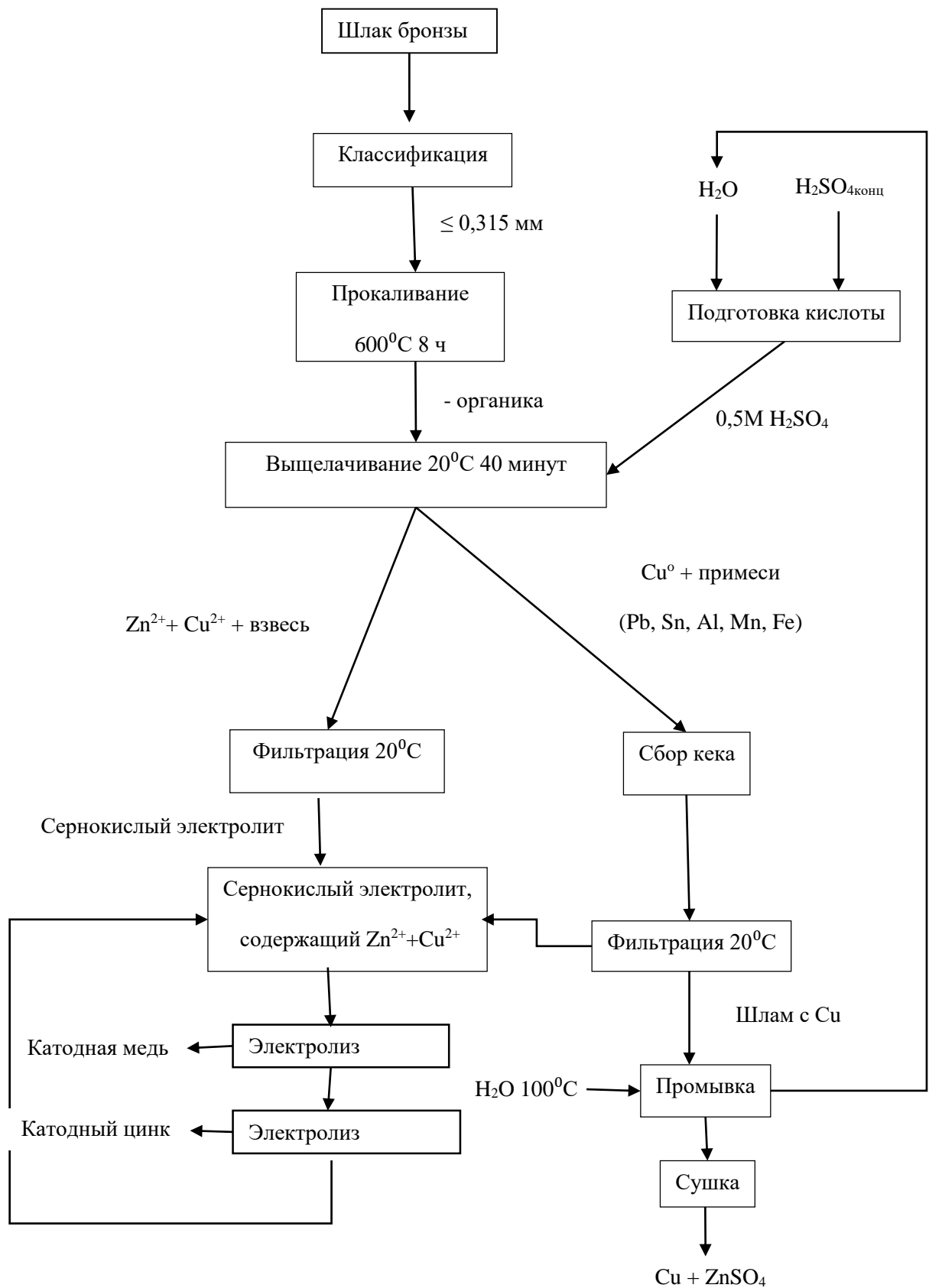


Рисунок 42 - Блок-схема переработки шлаков бронзы «холодным» выщелачиванием (способ 2)

Стадии лабораторного способа извлечения меди и цинка из шлаков бронзового производства («холодном» выщелачиванием) (способ 2):

1. Классификация шлака бронзы - не более 0,315 мм.
2. Прокаливание шлака при 600 °С в течение 8 часа - удаление органических примесей.
3. Приготовление раствора серной кислоты 0,5 М.
4. Выщелачивание шлака в реакторе раствором серной кислоты 0,5М в течение 40 мин при комнатной температуре и постоянном перемешивании 400 об/мин комбинированной мешалкой.

5. После процесса фильтрования реакционной смеси фильтрат содержит в основном цинк и небольшое количество меди, тогда как сухой осадок (кек) состоит из меди и сопутствующих металлов.

6. Выделение меди из сухого осадка в два этапа: 1 - промывка нерастворенной осажденной меди на фильтре горячей водой до прозрачности; 2 – повторное выщелачивание осадка в медно-аммиачном растворе.

7. Электрохимическое выделение меди и цинка выполняется в два этапа при комнатной температуре после анализа содержания сульфатов цинка, меди и свободной кислоты в электролите. Перед началом процесса электролит разбавляют водой в соотношении 1:10. Первый этап включает катодное восстановление порошковой меди при плотности тока 0,1–0,5 А/дм<sup>2</sup> в течение 2 часов. Второй этап – электрохимическое восстановление цинка при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> в течение 30 минут.

Аноды - хромированная сталь или свинец 98-99 % чистоты. Катод - медная пластинка.

Предлагается технология промышленной переработки шлаков, образующихся при металлургическом производстве латуни и бронзы по двум следующим схемам: схема «горячего» и схема «холодного» выщелачивания. Схема горячего выщелачивания обеспечивает более высокую степень извлечения меди до 90-95 % и цинка 85-90 %, что объясняется ускорением диффузионных и химических процессов при повышенной температуре, а

также большей агрессивностью концентрированной кислоты. Однако данный подход сопровождается увеличением энергозатрат, необходимостью использования термостойкого оборудования и повышенными требованиями к промышленной безопасности.

Схема холодного выщелачивания характеризуется меньшей глубиной извлечения меди 60-70 % и цинка 55-65 %, показывает высокую селективность, поскольку при данных условиях практически не растворяются такие элементы, как свинец, железо и хром. К преимуществам данной схемы также относятся простота реализации, низкие энергетические и эксплуатационные затраты, а также более благоприятные экологические характеристики.

Таким образом, выбор конкретной схемы выщелачивания должен определяться с учётом технологических и экономических приоритетов: горячее выщелачивание целесообразно при необходимости максимального извлечения металлов, тогда как холодное - при ограниченных ресурсах, необходимости селективного растворения и высоких требованиях к безопасности процесса.

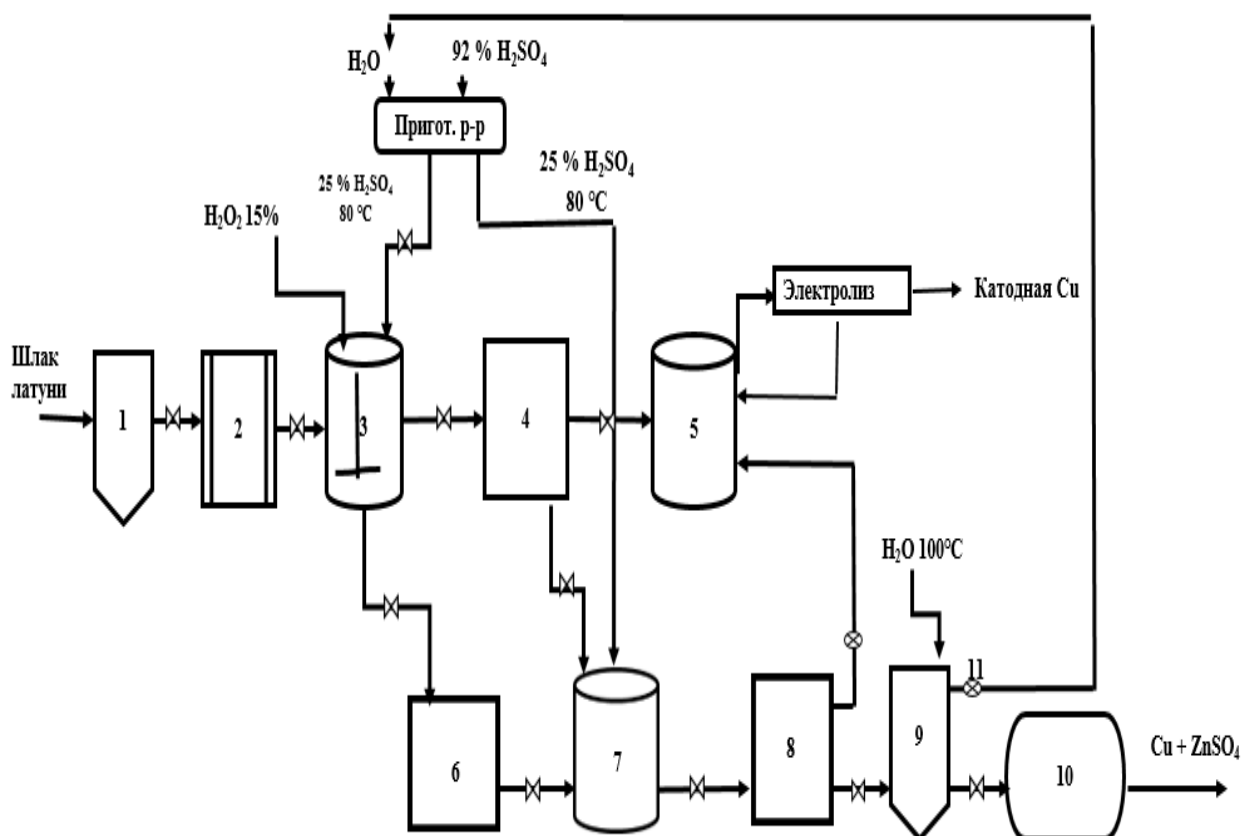
#### **4.4 Технология «горячего» выщелачивания шлаков латуни и бронзы**

Процесс выщелачивания является важной технологической операцией в металлургической переработке отходов, предназначенной для извлечения металлов, таких как медь, цинк и др. из различных видов шлаков. Среди множества методов переработки горячее выщелачивание занимает особое место благодаря своей высокой эффективности, обеспечивающей значительное улучшение извлечения металлов за счет ускорения химических реакций при повышенных температурах.

Технологическая отработка блок-схем горячего выщелачивания предполагает создание и оптимизацию процессов извлечения металлов, что требует тщательной проработки каждой стадии, включая выбор реагентов,

температурных режимов и времени воздействия. Такой подход обеспечивает не только повышение выхода целевых продуктов, но и улучшение экологических характеристик процесса за счет минимизации побочных образований и оптимизации расхода реагентов.

На рис. 43, 44 представлена технологическая схема горячего выщелачивания переработки шлаков латуни и бронзы.



1- классификатор, 2-печь для прокаливания, 3-реактор выщелачивания, 4 - фильтр, 5 - сборник электролита, 6 - сборник кека, 7 - реактор выщелачивания, 8 - фильтр, 9 - промывной бак, 10 - сушилка, 11-циркуляционный насос

Рисунок 43- Технологическая схема горячего выщелачивания шлака латуни



температуру топочных газов на входе в печь около 500 °С. Далее, подготовленный таким образом отход направляется на сернокислотное выщелачивание (3). Для выщелачивания отходов использовали 25 % масс. серную кислоту. Перед запуском процесса выщелачивания отходы смачивают водой для равномерного распределения твердых частиц по объему реакционной смеси и в течение 20 мин. (в случае с латунью) и 30 мин (в случае с бронзой) проводят перемешивание, включив мешалку на 400 об/мин. По истечении времени вследствие реакции взаимодействия происходит, нагрев раствора до 70-90°С. Такой температуры достаточно для начала растворения. В процессе выщелачивания поддерживается температура в реакторе 80 °С при постоянном перемешивании. Через 2-3 мин начинается осаждение нерастворимой части меди (металлическая медь). Через 20 мин с начала выщелачивания в реактор вносится осторожно по порциям раствор перекиси водорода для осаждения железа. При этом идет бурная реакция восстановления металлов примесей. Реакционная смесь постепенно синееет, возможно происходит образование соединений меди и цинка. По истечении 1 ч выключают мешалку и на 20 мин реакционная смесь оставляется на отстаивание при температуре 80 °С (4).

После отстаивания верхняя часть раствора – осветленный электролит – направляется в сборник (5) для дальнейшего использования. в электроосаждении меди и цинка после анализа на содержание свободной серной кислоты, сульфатов меди и цинка. Осадок (6) направляется на дополнительное выщелачивание горячей (7) 18 % масс. серной кислотой при температуре около 80°С в течение 30 мин. После дополнительного выщелачивания раствор с осадком направляется на фильтрацию (8). Фильтрат направляется в сборник электролита. Осадок, который содержит металлическую медь и частично сульфат цинка промывается (9) горячей водой и направляется на сушку (10). Технологическая схема отражает этапы переработки отходов латуни и бронзы методом горячего выщелачивания, где каждый из процессов направлен на извлечение меди и цинка с максимальной

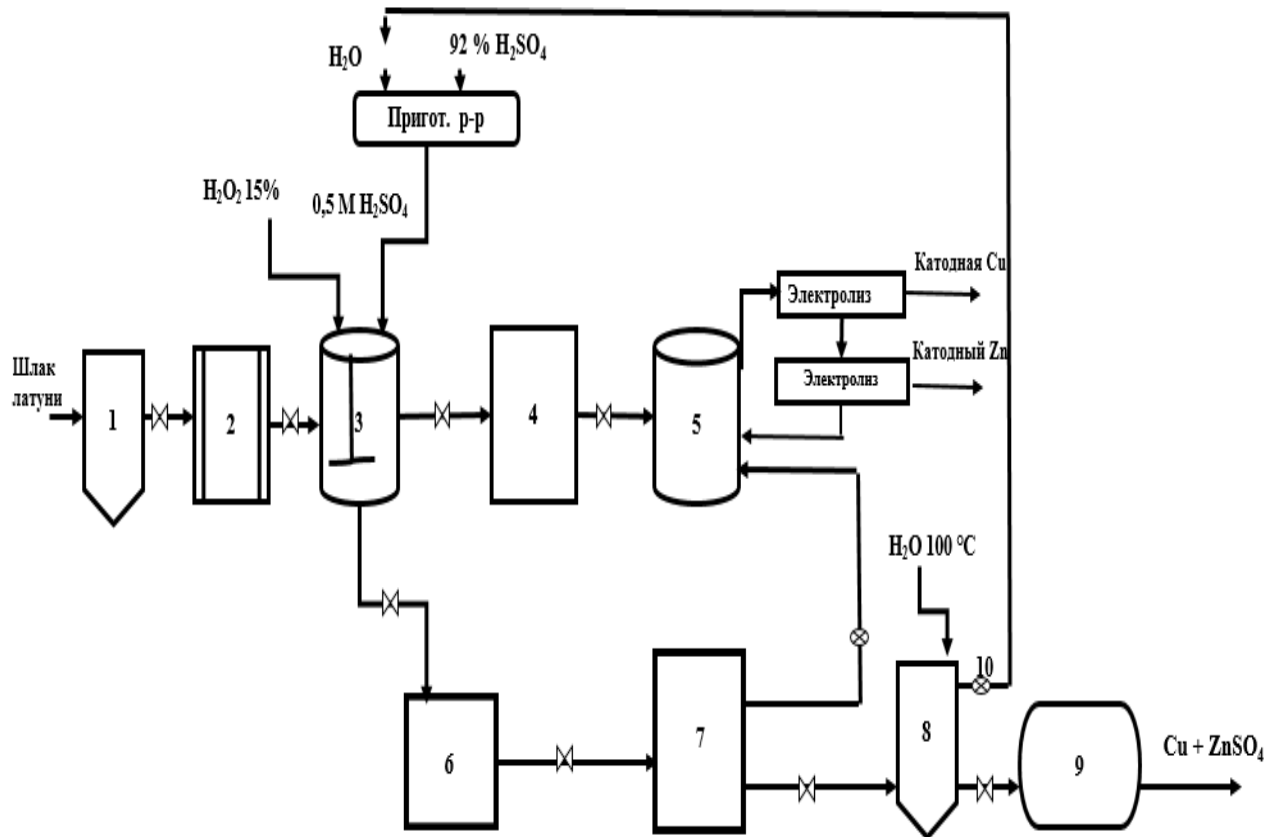
эффективностью. Система включает как первичное, так и повторное выщелачивание для повышения коэффициента извлечения металлов, а также фильтрацию и очистку растворов для последующей переработки.

#### **4.5 Технология «холодного» выщелачивания шлаков латуни и бронзы**

В последние десятилетия холодное выщелачивание становится более популярным для извлечения ценных металлов из отходов металлургического производства. Холодное выщелачивание представляет собой перспективную альтернативу горячим процессам, поскольку оно позволяет извлекать металлы при более низких температурах, что снижает затраты на энергоресурсы и минимизирует влияние на окружающую среду. Метод широко используется для переработки шламов, металлошлака, а также для извлечения металлов из низкосортных руд.

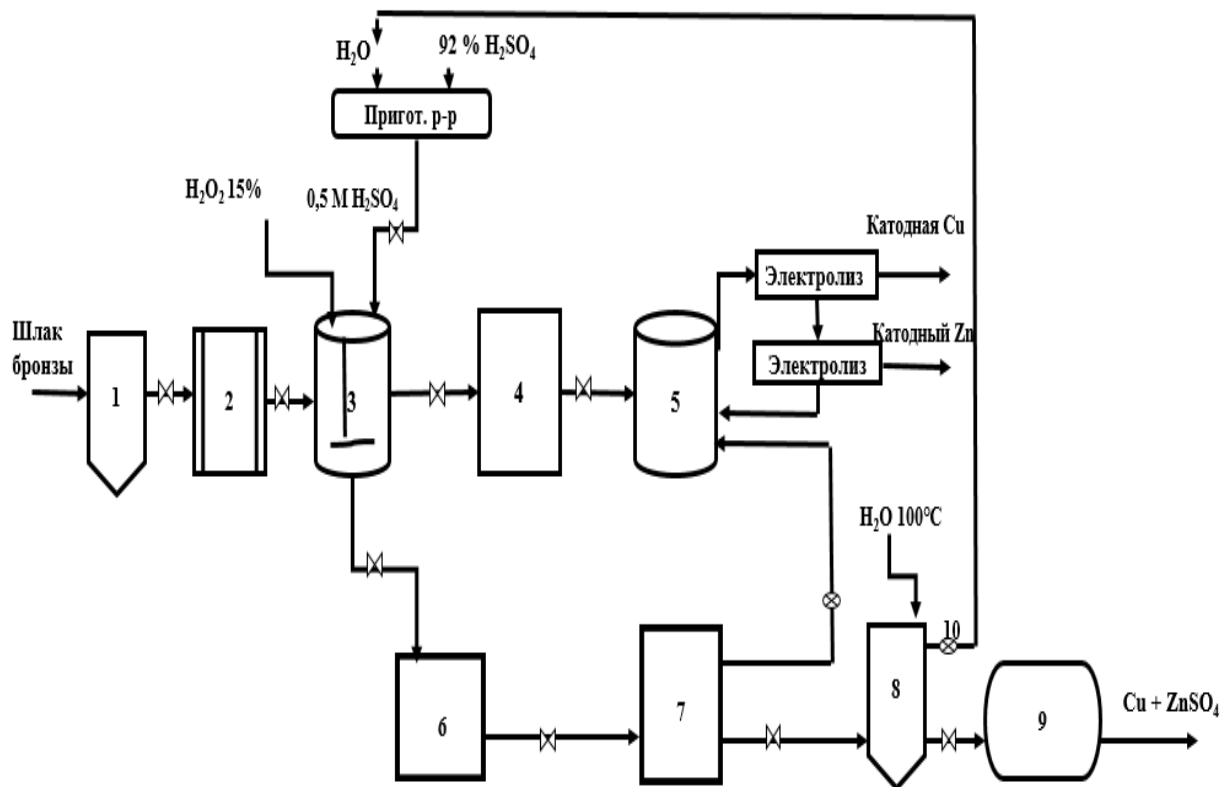
Процесс холодного выщелачивания требует тщательной разработки технологических схем, поскольку эффективное извлечение металлов зависит от множества факторов, таких как состав сырья, концентрация кислот, длительность выщелачивания и другие параметры. Важным аспектом является также минимизация использования агрессивных реагентов и снижение негативного воздействия на экологию.

На рис. 45, 46 представлены технологические схемы холодного выщелачивания шлаков латуни и бронзы.



1 - классификатор, 2 - печь для прокаливания, 3 - реактор выщелачивания, 4 - фильтр, 5 - сборник электролита, 6 - сборник кека, 7 - фильтр, 8 - промывной бак, 9 - сушилка, 10 - циркуляционный насос

Рисунок 45 - Технологическая схема холодного выщелачивания шлама латуни



1- классификатор, 2 - печь для прокаливания, 3 - реактор выщелачивания, 4 - фильтр, 5 - сборник электролита, 6 - сборник кека, 7 - фильтр, 8 - промывной бак, 9 - сушилка, 10 - циркуляционный насос

Рисунок 46 - Технологическая схема холодного выщелачивания шлака бронзы

На первом этапе шлаки латуни и бронзы проходят классификацию с помощью классификатора (1), который разделяет частички по размеру. Все частицы с размером менее 0,315 мкм подлежат дальнейшей переработке. Этот процесс помогает повысить эффективность выщелачивания, поскольку более мелкие частицы обладают большей поверхностью для взаимодействия с реагентами. Далее, подготовленные отходы прокаливаются в печи (2) при температуре 600 °С в течение 8 часов. Это необходимо для удаления органических веществ и улучшения растворимости металлов в кислотных растворах. Прокаливание способствует разрушению оксидов металлов, что делает их более доступными для химической реакции с кислым раствором в дальнейшем. После прокаливания отходы отправляются в реактор для

выщелачивания (3). Процесс проводится при температуре 20°C в течение 40 минут. В реакторе шлам обрабатывается кислым раствором (0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), в результате чего металлы, такие как медь и цинк, растворяются в растворе. Это позволяет извлекать ценные металлы из отходов при низкой температуре, что уменьшает энергозатраты. После выщелачивания раствор пропускается через фильтр (4) при температуре 20°C. Фильтрация необходима для отделения твердых частиц (кеков), которые не растворились в процессе выщелачивания. Это очищает раствор от остатков твердых материалов и готовит его к следующей стадии переработки. Очищенный раствор собирается в сборник электролита (5), где он может быть использован для электрохимического восстановления меди и цинка. Этот раствор служит источником для осаждения металлов, что позволяет получить чистые металлы в процессе электролиза. Нерастворенные твердые остатки, представляющие собой кек, собираются в отдельный сборник (6). Осадок может содержать металлы и примеси, которые не были выщелочены, и его можно переработать дополнительно или использовать для других целей. После предварительной фильтрации раствор проходит повторную фильтрацию (7) для удаления оставшихся мелких твердых частиц и примесей. Этот дополнительный процесс обеспечивает чистоту раствора и повышает эффективность следующих стадий обработки. После фильтрации раствор направляется в промывной бак (8), где он промывается для удаления остаточных загрязнений. Этот процесс способствует дальнейшему очищению раствора, который затем можно использовать для восстановления металлов или других целей. Образующиеся твердые осадки сушатся в сушилке (9), что позволяет удалить из них влагу. Этот этап необходим для подготовки осадков к дальнейшей переработке или утилизации. Циркуляционный насос (10) используется для постоянного перемещения раствора в системе, обеспечивая его равномерное распределение по трубопроводам и реактору. Это также способствует эффективному использованию реагентов, улучшает контакт раствора с твердыми частицами и помогает поддерживать стабильный поток в процессе

выщелачивания. Применение таких этапов позволяет эффективно перерабатывать отходы, извлекая ценные металлы и минимизируя загрязнение окружающей среды.

#### 4.6 Экономическая эффективность переработки отходов оксида цинка в моногидрат сульфата цинка

Для оценки эффективности переработки металлургических цинксодержащих отходов была рассчитана сравнительная оценка выхода продукта  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  в зависимости от содержания цинка в сырье. Расчётные данные по содержанию цинка в образцах и диаграмма выхода продукта  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  представлены табл. 20 и рис. 47. Полученные значения позволяют оценить технологическую и экономическую целесообразность использования каждого типа отходов для получения целевого соединения.

Таблица 20 – Выход продукта при разном содержании цинка

Образцы	Содержание Zn в отходах (%)	Доля Zn	Масса отходов для получения 1 т купороса (т)	Выход
ЦО1	76	0,76	0,618	1,618
ЦО2	75	0,75	0,627	1,595
Ц3	98	0,98	0,480	2,083
Ц4	99	0,99	0,475	2,105

В качестве основных параметров рассмотрены: массовая доля цинка в отходах (%), доля цинка в расчёте на единицу массы, потребность в исходном сырье для получения 1 тонны целевого продукта, а также выход  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  при переработке 1 тонны отходов. Анализ представленных данных свидетельствует о том, что наибольшим содержанием цинка характеризуются образцы Ц3 и Ц4 - 98 % и 99 % соответственно, что обуславливает их высокую технологическую ценность. Выход сульфата цинка при переработке 1 тонны

данных отходов составляет 2,083 и 2,105 тонны соответственно, при этом для получения 1 тонны целевого продукта требуется лишь 0,480 и 0,475 тонны сырья. В то же время образцы ЦО1 и ЦО2 содержат цинк в значительно меньших количествах (75-76 %), что отражается на снижении выхода целевого продукта до 1,618 и 1,595 тонны на тонну переработанного сырья, соответственно. Для получения 1 тонны сульфата цинка при переработке данных отходов требуется более 0,6 тонны исходного материала. Наибольший технологический и экономический потенциал для промышленного получения  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  показывают образцы Ц3 и Ц4, отличающиеся как высоким содержанием цинка, так и наибольшим выходом целевого продукта на единицу массы перерабатываемого сырья.

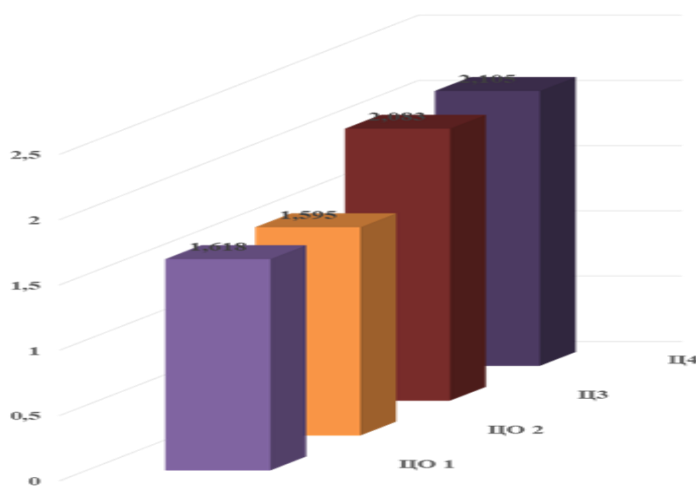


Рисунок 47 – Диаграмма выхода  $ZnSO_4$  переработки 1 т отхода (т)

Зависимость выхода  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  от типа перерабатываемых цинксодержащих отходов. Наибольший выход достигается при использовании обогащённых отходов Ц3 и Ц4 - 2,083 и 2,105 т соответственно, что существенно превышает показатели для ЦО1 и ЦО2, 1,618 т и 1,595 т. Полученные данные подтверждают эффективность переработки цинксодержащих отходов для получения целевого продукта. Далее представлена рентабельность производства моногидрата сульфата цинка табл. 21 и рис.48.

Таблица 21 - Рентабельность переработки отходов оксида цинка для производства ZnSO<sub>4</sub> при различном содержании цинка в сырье

Сод. Zn (%)	Масса отходов (т)	Стоимость отходов (руб)	Себестоимость (руб)	Цена продажи (руб)	Прибыль (руб)	Рентабельность
76	0,618	6 180	82 540	150 000	67 460	81,8
75	0,627	6 270	82 630	150 000	67 370	81,5
98	0,480	4 800	81 160	150 000	68 840	84,8
99	0,475	4 750	81 110	150 000	68 890	84,9

С повышением содержания цинка в сырье наблюдается снижение массы и стоимости отходов, а также уменьшение себестоимости конечного продукта – моногидрата сульфата цинка. При содержании Zn - 75 % себестоимость составляет 82 630 руб., а при содержании 99 % - 81 110 руб. Это приводит к росту прибыли с 67 370 руб. до 68 890 руб. и увеличению рентабельности с 81,5 % до 84,9 %. Наиболее высокая экономическая эффективность достигается при использовании сырья с содержанием цинка 99 %, при котором наблюдается минимальный уровень затрат и максимальные значения прибыли и рентабельности. При этом стоит отметить, что показатели при 98 % содержании цинка лишь незначительно уступают данным при 99 %, что делает оба варианта приемлемыми с экономической точки зрения, в зависимости от рыночной стоимости и доступности сырья. Таким образом, повышение качества исходного сырья прямо влияет на экономические результаты производства, позволяя оптимизировать издержки и повысить финансовую устойчивость предприятия.

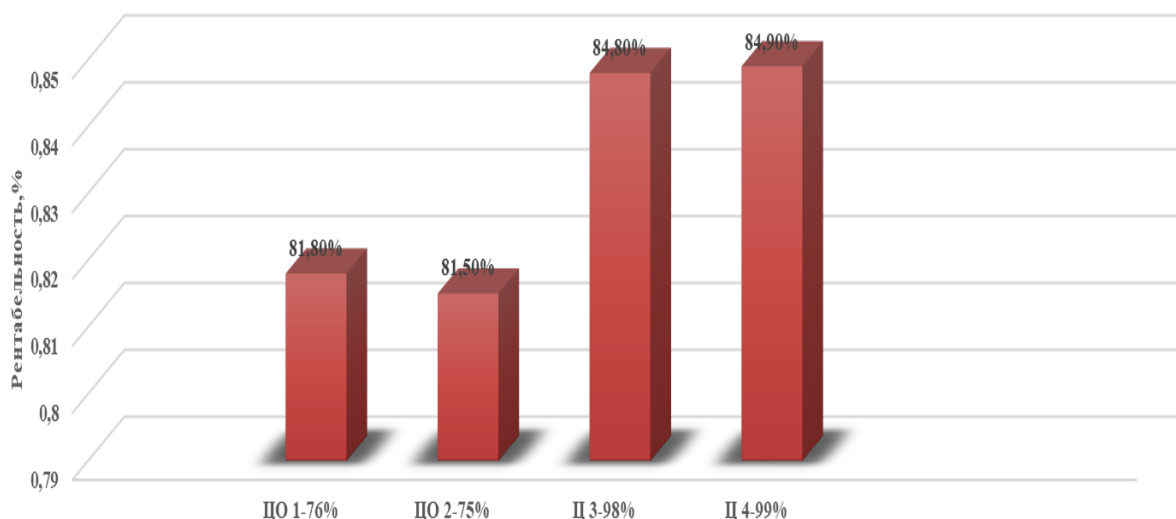


Рисунок 48 – Диаграмма рентабельности производства моногидрата сульфата цинка

Диаграмма отражает связь между уровнем прибыльности процесса получения моногидрата сульфата цинка  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  и долей цинка в исходном сырье. Можно увидеть чёткую положительную зависимость между содержанием цинка и уровнем рентабельности: при содержании Zn 75 % масс. рентабельность составляет 81,5 %, в то время как при 99 % масс. она достигает максимального значения - 84,9 %. Указанная тенденция обусловлена снижением массы и стоимости отходов, а также уменьшением совокупной себестоимости продукции при использовании сырья с более высокой концентрацией цинка. В результате возрастает прибыль на единицу продукции, что положительно влияет на общий уровень рентабельности производства. Полученные результаты свидетельствуют о высокой экономической целесообразности применения вторичного сырья с повышенным содержанием цинка. Это позволяет не только оптимизировать производственные затраты, но и значительно повысить эффективность функционирования предприятия в условиях рыночной экономики.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе исследован состав отходов производства цинка и оксида цинка. Установлено, что концентрация цинка в исследуемых образцах составляет: ЦО1 - 76 % масс., ЦО2 - 75,35 % масс., Ц3 - 98,81 % масс., Ц4 - 99,13 % масс. Это свидетельствует о возможности эффективной переработки указанных отходов в технологическом процессе получения сульфата цинка. Кроме того, установлено низкое содержание соединений ртути в шлаках от 0,005 до 0,016 мг/кг, что существенно ниже предельно допустимых концентраций, регламентируемых действующими санитарно-эпидемиологическими нормами для почв.

2. Показано изменение содержания меди и цинка в металлургических шлаках в ходе термообработки. Так в шлаках бронзы содержание меди достигает 55,7 % масс., цинка - 28,5 % масс., тогда как в шлаках латуни содержание меди - 37,7 % масс., цинка - 53,7 % масс. Термическая обработка приводит к снижению Cu с 54 % масс. до 26 % масс., и увеличению Zn с 34 % масс. до 62 % масс. в бронзе, а также к росту Zn в латуни с 76 % масс. до 79 % масс., при снижении Cu с 19 % масс. до 15 % масс. Эти изменения подтверждают существенное влияние термообработки на распределение элементов в шлаках. Различия в составах проб может повлиять на выбор методов переработки и извлечения металлов.

3. Разработана лабораторная технология получения моногидрата сульфата цинка  $ZnSO_4 \cdot H_2O$  из цинксодержащих отходов производства оксида цинка образцов «ЦО1», «ЦО2», Ц3 и Ц4. Установлены оптимальные условия: температура процесса 70 - 90 °С и использование 25 % масс. раствора  $H_2SO_4$ . Получен целевой продукт высокой чистоты, что подтверждает эффективность и практическую применимость предложенного метода переработки техногенного сырья.

4. Разработаны лабораторные методы и технологические схемы получения соединений цинка и меди с применением «горячего» и «холодного» способов, основанных на сернокислотном выщелачивании из шлаков латуни

и бронзы. Полученный фильтрат содержит:  $\text{CuSO}_4$  - 309,4 г/л,  $\text{ZnSO}_4$  - 352,5 г/л и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 54,4 г/л. Доказано, что полученный состав электролита соответствует требованиям стандартного раствора для электролитического меднения, что позволяет использовать его для нанесения медных покрытий и выделения металлической меди.

5. По схеме «горячего» выщелачивания при  $t=80\text{ }^\circ\text{C}$  с использованием 25 % масс. раствора серной кислоты и 15 % перекиси водорода эффективно извлекаются ценные компоненты из отходов латуни и бронзы, содержащие соединения меди и цинка.

6. По схеме «холодного» выщелачивания при  $t=20\text{ }^\circ\text{C}$  для растворения был использован 0,5 М раствор серной кислоты. При электровосстановлении осаждается медь с содержанием основного веществ 98 % масс., а затем - цинк с содержанием основного вещества 86 % масс. Образующиеся в ходе промывки осадков растворы могут быть использованы для разбавления кислот и промывных вод.

Моногидрат сульфата цинка, полученный из техногенных отходов, имеет огромный потенциал для использования в различных отраслях, включая сельское хозяйство, медицину, производство аккумуляторов и металлов. Экологические и экономические преимущества предлагаемых процессов очевидны, однако для полноценного внедрения необходимо решить вопросы очистки и повышения эффективности переработки отходов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mukhametkhan M., Mukhametkhan, Ye., Zhabalova, G., Kamkina, L. Investigation of physico-chemical characteristics of iron-containing technogenic raw materials in the conditions of JSC “AMT” // *Metalurgija*. 2023, Vol 62, No.1. P. 129 - 131. DOI: 10.17580/chm.2021.11.14.
2. Golik V., Titova A., Titov G., Hydrometallurgical processes in underground metal ore mining // *Gornaya Promyshlennost*. 2023. No. 2. P. 85 - 92. DOI: 10.30686/1609-9192-2023-2-85-92.
3. Shubov L.Ya., Doronkina, I.G., Borisova, O.N., Tyger, L.M., Lyubetskaya, T.R. Analytical evaluation and systematization of technologies for extraction of rare metals from production waste // *International Conference on Ecological Paradigms of Sustainable Development: Political, Economic and Technological Dimension of Biosphere Problems, EPSD 2021*. Saint Petersburg, 2021. P. 185521. DOI: 10.1051/e3sconf/202131109005.
4. Kolesnikov V.A., Brodskiy, V.A., Zhukov, D.Yu., Kolesnikov, A.V. Man-made metal-containing waste of I-II class—raw materials for obtaining new products and materials // *Chernye Metally*. 2021. No. 11. P. 81–85. DOI: 10.17580/chm.2021.11.14.
5. Рукотворные месторождения ждут своего часа // *Уральский рынок металлов*. 2012. No. 3. С. 34 - 39.
6. Gorai B., Jana, R.K., Premchand. Characteristics and utilisation of copper slag – a review // *Resources, Conservation and Recycling*. 2003. Vol. 39. P. 299 - 313. DOI: 10.1016/S0921-3449(02)00171-4.
7. Tuncuk A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E.Y., Devenci, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling // *Minerals Engineering*. 2012. Vol. 25. P. 28 - 37. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.09.019.
8. Доронина М.С., Карпов, Ю.А., Барановская, В.Б., Лолейт, С.И. Возвратное металлосодержащее сырье - общая характеристика и классификация для целей сертификации // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2016. Т. 82. No. 6. С. 70 - 80.

9. Набойченко С.С. [и др.]. Процесс и аппараты цветной металлургии: учебник для вузов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 700 с.
10. ГОСТ 1639-2009. Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2011.
11. Снурников А.П. Гидрометаллургия цинка.–М.: Металлургия, 1981. – 384 с.
12. Zhang T., Liu X., Qu G., Lu P., Wang J., Wu F., Ren Y. Secondary resource utilization of metallurgical solid waste: Current status and future prospects of wet extraction of valuable metals // Separation and Purification Technology. 2025. Volume 361, Part 1. Article 131278.
13. Beisebayeva A.S., Zhantikeyev U.Ye., Kunarbekova M.S., Azat S., Merkibayev Y.S. Transformation of mining and metallurgical waste into functional materials: overview of technologies and applications // Complex Use of Mineral Resources. 2026. Vol. 336, No. 1. P. 86 - 95.
14. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей и кислот): Учебник для вузов. – Л.: Химия, Лен. отд., 1961. – 791 с.
15. Ермуханова С.Т., Хацринов А.И. Технология переработки медно-цинковых отходов латуни и бронзы // Инновационные подходы в современной науке: сб. ст. по материалам CLXXI междунар. науч.-практ. конф. № 15 (171). М.: Интернаука, 2024. С. 11 - 17.
16. Живописцев В.П., Селезнева Е.А. Аналитическая химия цинка. – М.: Наука, 1975. – 200 с.
17. Кузьминых И.Н., Любалина С.Л. Получение цинкового купороса из медистой окиси цинка // Журнал прикладной химии. 1952. Т. XXV. № 3. С. 257 - 264.
18. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. – Ленинград: Изд-во «Химия», 1990. – 234 с.
19. Кляйн С.Э. Извлечение цинка из рудного сырья / С.Э. Кляйн, П.А. Козлов, С.С. Набойченко. – Е: УГТУ-УПИ, 2009. – 491 с.

20. Ермоленко Н., Тарасевич Н., Васильева Г. Исследование тройных систем  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-NiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  методом физико-химического анализа // Труды химического фак. Белорусского гос. унив. 1960. С. 83 - 89.
21. Шевчук В.Г., Пилипченко В.Н. Система  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при 25 и 75 °С // Журнал неорганической химии. 1970. Т. 15. Вып. 1. С. 215 - 218.
22. Шевчук В.Г., Лепешков И.Н. Изотерма растворимости четверной системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при 35 °С // Журнал неорганической химии. 1956. Т. 1. Вып. 8. С. 1888 - 1895.
23. Салин А.А., Сыроежкин М.Е. Электролиз сернокислого цинка. М.: Металлургия. 1959.– 184 с.
24. Титов С.А. Выщелачивание и электролиз цинка. – М.: Госметаллургиздат, 1943. – 88 с.
25. Каталымов М.В. Исследования по прикладной химии. – Изд. АН СССР, 1955. – 325 с.
26. Вольфкович С.И. Микроэлементы в жизни растений и животных. – Изд. АН СССР, 1952. – 615 с.
27. ГОСТ 8723-82. Купорос цинковый. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1983.
28. Махмаёров Ж.Б., Абдуллаев Б.У., Рахимкулов Ш.Р., Самадий М.А. Способы производства сульфата цинка // Сборник тезисов Республиканской конференции «Инновационные технологии в химической и строительной отраслях промышленности и решение актуальных экологических проблем» - Ташкент (Узбекистан), 2024. – С.18 - 19.
29. Дуктова Н.А., Мастеров А.С., Равков Е.В. Введение в аграрные профессии: учебно-методическое пособие. Основы сельскохозяйственного производства: агрономия. В 3 ч. Ч. 3. – Горки: БГСХА, 2020. – С. 139 - 145.
30. Лапа В.В., Емельянова В.Н., Леонов Ф.Н. Система применения удобрений: учебное пособие для студентов учреждений высшего образования по

- специальностям «Агрохимия и почвоведение», «Защита растений и карантин».
- Гродно: ГГАУ, 2011. – С. 335 - 350.
31. Уразов Г.Г., Эдельсон Л.Р. Материалы по металлургии цветных металлов. – Кубуч, 1932. Т. IV. – 468 с.
32. Рей М., Раффино П. Обзор промышленной минералогии // *Revue de l'industrie minérale*. 1954. Т. 35, № 605. С. 134 - 195.
33. Кадирова З.Ч., Рахмонова Д.С. Химический и минералогический состав сфалеритового концентрата месторождения Хандиза // VII Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» // Материалы конференции. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2015. С. 55 - 57.
34. Ушаков А.Г. Утилизация и переработка цинксодержащих отходов химических производств // *Успехи современного естествознания*. – 2007. – № 2. – С. 47 - 49.
35. Ермуханова С.Т., Хацринов А.И. Методы синтеза нано- и микрометрического оксида цинка // *Инновационные подходы в современной науке: сб. ст. по материалам CXLVI междунар. науч.-практ. конф. № 14 (146)*. М.: Интернаука, 2023. С. 50 - 55.
36. Юсфин Ю. С. Металлургия железа / Ю.С. Юсфин, Н.Ф. Пашков. – М.: Академкнига, 2007. – 464 с.
37. International Zinc Association. Zinc Production: From Ore to Metal. 2011. – С. 4-12.
38. Фан Х., Гао Шичжун, В.И., Гуань Х., Ву Х., Гу Н. Изучение приготовления активного оксида Zn из сырого порошка оксида Zn // *Wujiyan gongye = Inorg. Chem. Ind.* 2007. Т. 39, № 2. С. 36 - 37.
39. Соуза А.Д. и др. Кинетика выщелачивания, обожженного цинкового силикатного концентрата растворами серной кислоты // *Hydrometallurgy*. 2007. Т. 89, № 3–4. С. 337 - 345.
40. Кришнан К. Х., Моханти Д. Б., Шарма К. Д. Влияние микроволнового излучения на выщелачивание цинка из сульфидных концентратов //

- Hydrometallurgy. 2007. Т. 89, № 3–4. С. 332 - 336.
41. Гордон Г.М., Пейсахов И.Л. Пылеулавливание и очистка газов в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1977. 456 с.
42. Панышин А.М. Кинетика окисления сульфидных цинковых концентратов. / А.М. Панышин, П.А. Козлов, В.М. Терентьев. // Цветные металлы. – 2014. – №2. – С. 34 – 37.
43. Смирнов В.И., Тихонов А.И. Обжиг медных руд и концентратов. М.: Госметаллургиздат, 1958. 282 с.
44. Орлов А.К. Стадийность окисления сульфидов при окислительном обжиге цинковых концентратов. / А.К. Орлов. // Цветные металлы. – 2003. – № 10. – С.25 - 26.
45. Карван Т. Влияние химического состава цинковых концентратов на их обжиг. / Т. Карван, Ч. Малиновски. // Металлургия. – 1984. – №12. – С. 22 – 26.
46. Сергеев Г.И. Влияние состава шихты на эффективность обжига цинковых концентратов в печах КС. / Г.И. Сергеев [и др.]. // КИМС. – 1990. – №11. – С. 84 - 86.
47. Ахметов Т.Г., Порфирьева Р.Т., Гайсин Л.Г. и др. Химическая технология неорганических веществ: учебное пособие. М.: Высшая школа, 2002. – 688 с.
48. Карелов С.В., Мамяченков С.В., Набойченко С.С. и др. Комплексная переработка цинк и свинецсодержащих пылей предприятий цветной металлургии. М.: ЦНИИЭИЦМ, 1996. – 41с.
49. Хан О.А. О состоянии и направлениях совершенствования технологии переработки промпродуктов и отходов производства на цинковых заводах/ О.А. Хан. // Цветные металлы. – 1977. – №10. – С.13 - 15.
50. Патент на изобретение 2298585 С9 Способ извлечения цинка / Мойз Д., Хоуллис Ф. заявл. 12.09.2002; опубл. 10.05.2007, Бюл. – 6 с.
51. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. М.: Госхимиздат, 1960. 757 с.
52. Кузьминых И.Н., Любалина С.Л. Журнал прикладной химии. 1952. Т. 25, № 3. С. 257 - 262.

53. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов: учебное пособие. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Госнаучтехлит. химической литературы, 1949. 624 с.
54. Л.А. Казанбаев, П.А. Козлов, В.Л. Кубасов. Гидрометаллургия цинка. Процессы выщелачивания М.: Руда и металлы, 2007. – 120 с.
55. Herrero D., Arias P.L., Güemez M.B. Hydrometallurgical process development for the production of a zinc sulphate liquor suitable for electrowinning // Minerals Engineering. 2010. Vol. 23, № 6. P. 511 - 517.
56. Ермуханова С.Т. Өндіріс қалдықтарынан мырыш қосылыстарын алу технологиясы (Технология получения соединений цинка из производственных отходов) // Сборник XXV международной научно-практической конференции «Наука, исследования, образование: тенденции развития» – Уральск (Казахстан), 2025. С. 583 - 593.
57. Кенесов Б.Н., Диханбаев А.Б., Утепов Д.К., Сагитов А.О. Способ получения цинкового купороса [Электронный ресурс] / патент № 29248. – Оpubл. 15.12.2014. – Бюл. № 12.
58. Ермуханова С.Т., Хацринов А.И. Современные методы получения сульфата цинка // Сборник научных трудов по результатам XXXVIII международной научно-практической конференции «Наука России: Цели и задачи», 5 августа 2023. Самара: Научный центр «LJournal», 2023. С. 62 - 63.
59. Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Колмачихин Б.В., Хазиева Э.Б. Концепция комплексной переработки вторичных медных сплавов гидрометаллургическим методом // Труды конгресса с международным участием и конференции молодых ученых, Екатеринбург, 2017. – Екатеринбург: УРО РАН, 2017. – С. 384 - 387.
60. Валуев Д.В., Гизатуллин Р.А. Технология переработки металлургических отходов: учебное пособие. Томск: Томский политехнический университет, 2012. 196 с.
61. Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Чернобаев В.М. Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов: учебник для вузов. М.: Металлургия,

1992. 288 с.

62. Ермуханова С.Т., Хацринов А.И. Комплексная переработка вторичного полиметаллического сырья // Современные научные исследования: технические и естественные науки: сборник материалов XXXIX международной очно-заочной научно-практической конференции, в 2 т., т. 1. Москва: Издательство НИЦ «Империя», 2023. С. 144 - 151.

63. Ермуханова С.Т., Хацринов А.И. Основы гидрометаллургической технологии переработки металлосодержащего сырья // Технические науки: проблемы и решения. сб. ст. по материалам LXXVIII международной научно-практической конференции. М.: Интернаука, 2023. С. 90 - 104.

64. Ермуханова С.Т., Абдыгалиева А.К., Уразова А.Ф. Өңделген металл қалдықтарын мұнай-газ саласында қолдану (Использование переработанных металлических отходов в нефтегазовой отрасли) // Нефть и газ. – 2025. – № 4 (148). – С. 171 - 180.

65. ИТС 3-2015 Производство меди. М.: Бюро НДТ, 2015. 353 с.

66. Худяков И.Ф. и др. Технология вторичных цветных металлов: учебник для вузов. М.: Металлургия, 1981. 280 с.

67. Кондратьева Е.С., Губин А.Ф., Колесников В.А. Принципиальная схема переработки медно-цинковых отходов металлургического производства латуни // Металлургия цветных металлов. 2017. № 2. С. 29 - 35.

68. Колобов Г.А., Грищенко С.Г., Пожужев В.И. Цветная металлургия (физико-химические и технологические основы): учебное пособие. Запорожье: Издательство ЗГИА, 2010. 330 с.

69. Ермуханова С.Т., Хацринов А.И. Исследование методов получения цветных металлов из вторичного сырья // Сборник статей LVII Международной научно-практической конференции "Advances in Science and Technology". М.: Актуальность.РФ, 2023. С. 76 - 80.

70. Максимов В.В., Логинова А.Ю. Обзор основных химических методов извлечения в гидрометаллургии меди // Приоритетные научные направления: от теории к практике. 2013. № 7. С. 123 -129.

71. Агарова Н.Е., Яковлева Л.М., Монахов А.С., Давлетшин А.Р., Захаров Е.С. Получение тонкодисперсных медных порошков электролизом и классификацией // Научно-практическая конференция с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», Екатеринбург, 2020. С. 361–364.
72. Патент 2034926. Способ сорбционного извлечения цинка из сульфатных растворов / Ю.Н. Лосев, С.И. Ануфриева, В.П. Николаева, З.М. Шуленина, В.Б. Каргман. – Заявл. 27.04.1993; опубл. 10.05.1995. Бюл.: 7 с.
73. Патент на изобретение 2415187 С1. Способ извлечения латуни, оксида цинка и оксида меди из шлака латуного литейного производства / И.Н. Тузов (RU), А.Д. Тимощенко (BY). – Заявл. 31.03.2010; опубл. 27.03.2011. Бюл.: 9 с.
74. Патент на изобретение 2623962. Способ утилизации отходов латуни и отработанных травильных растворов / А.С. Ахлюстин (RU), А.А. Федосова (RU), В.А. Фиронов (RU). – Заявл. 04.08.2016; опубл. 29.06.2017. Бюл.: 19 с.
75. Патент на изобретение 2538225. Способ получения медного электролитического порошка / В.В. Ашихин (RU), З.З. Хазиев (RU), А.Т. Крестьянинов (RU), А.Б. Лебедь (RU), А.М. Савельев (RU), Е.В. Черновал (RU), Л.М. Яковлева (RU), Е.В. Соколовская (RU), Н.И. Петренко (RU). – Заявл. 22.03.2013; опубл. 27.09.2014. Бюл.: 1 с.
76. Патент на изобретение 2574185. Способ получения медного электролитического порошка / А.Т. Крестьянинов (RU), А.М. Савельев (RU), Е.В. Черновал (RU), Л.М. Яковлева (RU), Н.И. Петренко (RU), Н.Е. Агарова (RU). – Заявл. 08.07.2014; опубл. 10.02.2016. Бюл.: 5 с.
77. Патент на изобретение 2226559. Способ переработки медьсодержащих отходов / М.М. Григорович (RU), В.А. Сухих (RU). – Заявл. 10.10.2001; опубл. 10.04.2004. Бюл.: 7 с.
78. Патент на изобретение 2366736. Способ переработки медно-цинковых промпродуктов, содержащих благородные металлы / В.Ф. Козырев (RU), Я.М. Шнеерсон (RU), Л.В. Чугаев (RU), А.Ю. Лапин (RU), К.А. Плеханов (RU), Г.В.

Скопов (RU), А.Б. Лебедь (RU), Г.П. Харитиди (RU), В.Д. Шевелев (RU). – Заявл. 28.06.2007; опубл. 10.09.2009. Бюл.: 25 с.

79. Патент на изобретение 2415186 С1. Комплекс для извлечения латуни, оксида цинка и оксида меди из шлака латунного литейного производства / И.Н. Тузов, А.Д. Тимощенко. – Заявл. 31.03.2010; опубл. 27.03.2011. Бюл.: 9 с.

80. Федосова А.А., Ахлюстин А.С. Эффективная технология совместной утилизации отходов латуни и отработанных травильных растворов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. 26, № 1. С. 16–18.

81. Мамяченков С.В. Исследование гидрOMETаллургических процессов в многокомпонентных системах производства вторичных цветных металлов: автореферат диссертации / Уральский государственный технический университет. – Екатеринбург, 2008.

82. Латунь и бронза: отличия, состав, что лучше, характеристики [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://met-all.org/cvetmet-srlatunьvu/bronzaonza/латуньtun-bronzaonza-отличия-состав-что-лучше.html>, свободный.

83. Ермуханова С.Т., Хацринов А.И., Водопьянова С.В., Сулейманова А.З. Методы переработки отходов металлического лома латуни и бронзы // Вестник технологического университета. 2024. Т. 27, № 12. С. 115 - 121.

84. ГОСТ 15527-2004. Сплавы медно-цинковые (латуни). Минск: Международный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2004. 11 с.

85. ГОСТ 5017-2006. Бронзы оловянные, обработанные давлением. М.: Стандартиформ, 2008. 8 с.

86. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник / под ред. М.А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985. Т. 1. 240 с.

87. Валуев Д.В., Гизатуллин Р.А. Технология переработки металлургических отходов: учебное пособие. Томск: Томский политехнический университет, 2012. 196 с.

88. Чиркст Д.Э., Чистяков А.А., Черемисина О.В. ГидрOMETаллургический

способ получения чистых оксидов цинка и германия из шлаков медно-свинцового производства // Изв. высших учеб. заведений. Цветная металлургия. 2008. № 5. С. 34 - 37.

89. Выщелачивание меди [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://znaesh-kak.com/x/e/выщелачивание-меди>, свободный.

90. Ахметов Т.Г., Порфирьева Р.Т., Хацринов А.И. и др.; под ред. Т.Г. Ахметова. Химическая технология неорганических веществ: в 2 кн. Кн. 1. Учебное пособие. – М.: Высшая школа, 2002. – 688 с.

91. Ермуханова С.Т. Технология переработки отходов цинкового производства // Молодой ученый: сборник статей VI Международной научно-практической конференции. Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение», 2024. С. 59 - 63.

92. Ермуханова С.Т., Хацринов А.И. Исследование методов разложения металлического лома латуни // Наука и образование: новое время. 2024. № 8. С. 13 - 18.

93. Ермуханова С.Т., Хацринов А.И., Сулейманова А.З., Водопьянова С.В. Технология получения моногидрата сульфата цинка // Вестник технологического университета. 2024. Т. 27, № 5. С. 87 - 91.

94. Хацринов А.И., Водопьянова С.В., Ермуханова С.Т., Сулейманова А.З. Экстракция соединений цинка и меди из шлака бронзы гидromеталлургическим методом // Бутлеровские сообщения. 2025. Т. 83, № 7. С. 20 - 26.

95. Yermukhanova S.T., Nazarova D.S., Akhmetova F.Zh., Amangeldiyev M. Zh., Atuova Sh. Ye. Hydrometallurgical processing of bronze production waste with selective extraction of copper and zinc// Chemical Journal of Kazakhstan. 2026. V 1. № 93. P 26 - 35.

Приложение 1. Акт об использовании результатов диссертационной работы

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по учебной работе  
НАО ЗКАТУ имени Жангир хана  
д.с.х.н., доцент Губашев Н.М.  
2025 г.



**А К Т**

об использовании результатов диссертационной работы аспиранта  
ФГБОУ ВО «КНИТУ» по специальности 2.6.7. - «Технология  
неорганических веществ» Ермухановой Светланы Тасболатовны в учебном  
процессе индустриально-технологического института  
НАО ЗКАТУ имени Жангир хана

Настоящий акт составлен о том, что материалы диссертационной работы Ермухановой Светланы Тасболатовны, представленные на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. - «Технология неорганических веществ» используются в учебном процессе индустриально-технологического института ЗКАТУ имени Жангир хана на практических занятиях по дисциплинам «Основы технологии переработки природного и вторичного сырья», «Основы современных технологий переработки минерального сырья» ОП 6В07100 (7М07100) – «Химическая инженерия и процессы».

Директор индустриально-  
технологического института НАО  
ЗКАТУ имени Жангир хана,  
кандидат технических наук



Губайдуллина Г.М.

Руководитель ОП  
доктор PhD,  
ассоц. профессор



Сатаева С.С.

## Приложение 2. Акт об использовании результатов диссертационной работы

ИСМ 067.И.04.06.Ф 13

АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ  
БАТЫС ҚАЗАҚСТАН  
МАШИНА ЖАСАУ КОМПАНИЯСЫ



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
ЗАПАДНО-КАЗАХСТАНСКАЯ  
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНАЯ КОМПАНИЯ

090005, Қазақстан Республикасы  
Батыс Қазақстан облысы  
Орал қ. Орда көшесі, 1/0

e-mail: info@zkmk.kz  
tel.: (7112) 98-90-00, 98-90-05  
факс: (7112) 98-90-45

090005, Республика Казахстан  
Западно-Казахстанская область  
г. Уральск, ул. Урдинская, 1/0

УТВЕРЖДАЮ  
Генеральный директор  
АО «ЗКМК» Ахметов А.С.  
« 26 » 05 2025 г.


А К Т



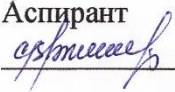
### об использовании результатов диссертационной работы

Настоящий акт составлен о том, что диссертационные научные исследования Ермухановой Светланы Тасболатовны, представленные на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ можно использовать при переработке цинксодержащих отходов АО «Западно-Казахстанская машиностроительная компания».

Результаты диссертационной работы будут в дальнейшем учтены для создания новых технологий и усовершенствования существующих методов, с целью получения качественных продуктов. Использование отходов для получения цинковых соединений может снизить себестоимость гальванопокрытий, в частности процесса цинкования, а также улучшить качество конечных продуктов.

Представители КНИТУ:  
Заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ», доктор технических наук, профессор  
 Хацринов А.И.

От АО «ЗКМК»  
Ведущий инженер-химик  
 Амангельдиев М.Ж.

Аспирант  
 Ермуханова С.Т.