

УДК 669.334: 669.014

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-5-24>

Научная статья

Research article



Эффективность обезмеживания шламов электролитического рафинирования вторичной меди

С.О. Выдыш, Е.В. Богатырева

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ Елена Владимировна Богатырева (Helen_Bogatyreva@mail.ru)

Аннотация: Обоснована актуальность замены системы шлам– H_2SO_4 – H_2O для переработки шламов электролитического рафинирования вторичной меди (ЭРВМ) системой шлам– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O . Выполнены комплексные исследования характеристик образца шлама ЭРВМ. Установлено, что около 90 % меди распределено между фазами Cu_2O и прочими при общем содержании Cu 55,12 %. Обнаружена новая фаза $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, соответствующая минералу брошантит, содержание которой в шламе составляет 6,40 %. Серебро при его концентрации в шламе 2,43 % на 69,1 % присутствует в металлическом состоянии, остальное в соединении AgCl . Содержание попутных компонентов PbSO_4 , BaSO_4 и SnO_2 составляет 13,52, 9,33 и 4,73 % соответственно. Для обоснования возможности низкотемпературного гидрометаллургического вскрытия компонентов шлама и необходимых для его реализации режимов, обусловленных особенностями качественного и количественного составов шлама, выполнен термодинамический анализ системы шлам– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O , позволивший обнаружить и математически описать зависимости показателей процесса выщелачивания меди от состава аммиачно-аммонийной смеси (аммиачного буфера). Построена номограмма теоретического расчета минимального избытка $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+$ от стехиометрически необходимого количества, требуемого для полного протекания реакции комплексообразования аммиака меди в соответствии с величинами рН равновесного аммиачно-аммонийного раствора и концентрации в нем меди. Термодинамическими расчетами определены оптимальный состав аммиачно-аммонийных растворов и их расход, а также характеристики пульпы выщелачивания: концентрация $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и окислительно-восстановительный потенциал. Технологические исследования показали возможность эффективного и селективного извлечения меди из шламов ЭРВМ не менее чем 99 % в системе шлам– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O , что подтверждено экспериментально. Проведены исследования кинетики выщелачивания меди из шлама в системе шлам– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O . Определена энергия активации процесса аммиачно-аммонийного выщелачивания меди из шлама ЭРВМ ($E_a = 5 \pm 0,25$ кДж/моль) в интервале температур от 15 до 45 °С при суммарной концентрации буферной системы $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ 1 и 2 моль/л, а также порядок по реагенту при температуре 24 ± 1 °С, равный $0,24 \pm 0,02$ и $0,91 \pm 0,05$ для $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ более 1,5 моль/л и менее 1,5 моль/л соответственно. Обнаружена смена кинетического режима выщелачивания с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц на диффузионный при снижении суммарной концентрации буферной системы $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ ниже 1,5 моль/л. Определено уравнение формальной кинетики исследованного процесса в системе шлам– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O .

Ключевые слова: медь, серебро, вторичная медь, шлам, фазовый состав, термодинамический анализ, выщелачивание, кинетика, кинетические модели, скорость выщелачивания, буферные системы, ресурсосбережение.

Для цитирования: Выдыш С.О., Богатырева Е.В. Эффективность обезмеживания шламов электролитического рафинирования вторичной меди. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(3):5–24. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-5-24>

Effectiveness of secondary copper electrolytic refining slime decopperization

S.O. Vydysh, E.V. Bogatyreva

National University of Science and Technology “MISIS”
4 Bld. 1 Leninsky Prosp., Moscow 119049, Russia

✉ Elena V. Bogatyreva (Helen_Bogatyreva@mail.ru)

Abstract: The relevance of replacing the slime– H_2SO_4 – H_2O system used for processing slimes from secondary copper electrolytic refining (SCER) with a slime– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O system has been substantiated. Comprehensive studies of the characteristics of SCER

slime samples were conducted. It was found that about 90 % of the copper is distributed between the Cu_2O phase and other phases, with a total copper content of 55.12 %. A new phase, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, corresponding to the mineral brochantite, was discovered, with a content in the slime of 6.40 %. Silver, with a concentration of 2.43 % in the slime, is present in metallic form at 69.1 %, with the remainder in the form of AgCl . The contents of associated components PbSO_4 , BaSO_4 , and SnO_2 are 13.52 %, 9.33 %, and 4.73 %, respectively. To substantiate the feasibility of low-temperature hydrometallurgical opening of the slime components and the conditions necessary for its implementation, determined by the specific qualitative and quantitative compositions of the slime, a thermodynamic analysis of the slime– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O system was performed. This analysis allowed for the discovery and mathematical description of the dependencies of copper leaching indicators on the composition of the ammonia–ammonium mixture (ammonia buffer). A nomogram for the theoretical calculation of the minimum excess $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+$ over the stoichiometrically necessary amount required for the complete formation of the copper ammine complex was constructed according to the equilibrium ammonia–ammonium solution's pH and copper concentration. Thermodynamic calculations determined the optimal composition and consumption of ammonia–ammonium solutions, as well as the characteristics of the leach pulp, such as the concentration of $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ and the redox potential. Technological studies demonstrated the possibility of effective and selective extraction of copper from SCER slimes at a rate of no less than 99 % in the slime– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O system, which was confirmed experimentally. Studies of the kinetics of copper leaching from slime in the slime– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O system were conducted. The activation energy of the ammonia–ammonium copper leaching process from SCER slime ($E_a = 5 \pm 0.25$ kJ/mol) was determined within the temperature range from 15 to 45 °C at a total buffer system concentration $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ of 1 and 2 mol/L, as well as the order of reaction at a temperature of 24 ± 1 °C, which is 0.24 ± 0.02 and 0.91 ± 0.05 for $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ concentrations above 1.5 mol/L and below 1.5 mol/L, respectively. A change in the kinetic mode of leaching with the limitation of the reaction rate by adsorption of reagents on the surface of solid particles to diffusion was detected when the total buffer system concentration $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ was reduced below 1.5 mol/L. The equation for the formal kinetics of the investigated process in the slime– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O system was determined.

Keywords: copper, silver, secondary copper, slime, phase composition, thermodynamic analysis, leaching, kinetics, kinetic models, leaching rate, buffer systems, resource conservation.

For citation: Vydish S.O., Bogatyreva E.V. Effectiveness of secondary copper electrolytic refining slime decopperization. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(3):5–24. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-5-24>

Введение

Выход мировых экономик в постковидный период способствовал резкому увеличению спроса на рафинированную медь в 2023 г., который составил 4,6 % относительно 2022 г., в то время как рост добычи первичной меди был зафиксирован только на уровне 0,5 % [1]. Дефицит рафинированной меди восполнен вовлечением вторичных медных ресурсов в переработку, что впервые способствовало увеличению доли вторичной меди выше 20 % в производстве рафинированной меди [2; 3]. Истощение мировых запасов медных руд при текущем уровне производства оценено в интервале 50–100 лет, но уже в ближайшем десятилетии дефицит производства рафинированной меди может достичь более 8 млн т [4; 5]. По прогнозам, производство рафинированной меди к 2030 г. по сравнению с 2025 г. сократится на 10 %, а потребление увеличится на 22 % [5].

До 2030 г. планируется разработка новых медных месторождений, которые смогут повысить общемировую добычу меди на величину от 1,7 до 3,3 млн т/год [5]. Увеличение переработки вторичных медных ресурсов может способствовать не только компенсации мирового дефицита рафинированной меди, но и стабильности биржевых цен на медь.

Технология рафинирования меди, полученной из первичного и вторичного сырья, согласно ГОСТ 859-2014, состоит из двух стадий — огневого

и электролитического рафинирования [6]. В процессе электролитического рафинирования меди образуются анодные шламы, являющиеся концентратами редких и благородных металлов. Содержание компонентов шламов определяется параметрами ведения электролиза и составом анодной меди и имеет широкий интервал варьирования [7; 8], мас. %:

Cu	1,00—53,40	Te	0,01—9,00
Ag	0,10—24,00	Pb	0,60—51,40
Au	0,02—5,40	Sn	0,10—12,10
Se	0,10—21,00	Ni	0,01—10,90

Особенностью шламов электролитического рафинирования вторичной меди (ЭРВМ) является повышенное содержание олова и никеля и пониженное селена и теллура. Переработка шламов ЭРВМ и электролиза первичной меди аналогична, при этом свинец и олово остаются неизвлеченными и переходят в отходы производства — шлаки плавки на сплав Доре [7–13]. Кроме низкой комплексности использования сырья, плавке на сплав Доре присущи следующие недостатки [7; 14; 15]:

- высокие капитальные затраты на пирометаллургический передел;
- энергоемкость;
- повышенная концентрация свинца в воздухе рабочей зоны, составляющая $0,5\text{--}3,0$ мг/м³, что в

50–300 раз больше предельно допустимых концентраций (ПДК) в воздухе рабочей зоны;

— значительное образование твердых отходов (выход шлака составляет от 0,9 до 1,2 т/т шлама).

В соответствии с современными требованиями к комплексности использования сырья и потенциальным ростом объема шламов ЭРВМ создание технологии более глубокой их переработки с попутным извлечением свинца и олова является своевременной и актуальной задачей. Наиболее перспективными для ее решения представляются гидрометаллургические методы.

Гидрометаллургические технологии переработки анодных шламов в настоящее время не нашли широкого применения из-за следующих недостатков [7; 9; 11; 13; 14]:

- многостадийность;
- получение бедных по драгоценным металлам и загрязненных примесями неблагородных элементов растворов;
- образование значительных объемов сбросных растворов, требующих утилизации.

Однако совершенствование гидрометаллургических вариантов переработки шламов в направлении снижения/устранения перечисленных недостатков упростит управление и контроль технологических процессов, что актуально в рамках реализации программы «Индустрия 4.0», которая направлена на цифровизацию технологического процесса для повышения эффективности производства [16; 17].

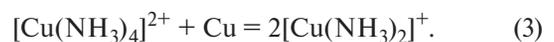
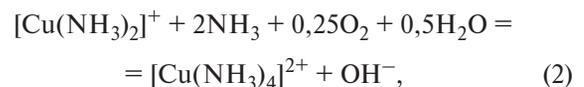
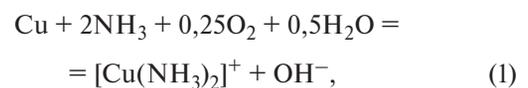
Большинство технологических схем современных предприятий по переработке медеэлектролитных шламов начинаются с передела обезмеживания — удаления меди, осуществляемого в автоклавных условиях в растворе серной кислоты с концентрацией от 100 до 250 г/л при температуре от 80 до 140 °С, давлении до 0,7 МПа, соотношении Ж : Т = (5÷10) : 1 и подаче кислорода в качестве окислителя в течение 8–16 ч [7–9; 11–15]. Применение серной кислоты обусловлено целесообразностью возврата Cu-содержащих растворов в основное медное производство. При автоклавном окислительном выщелачивании медеэлектролитного шлама эффективно протекают разрушение селенидов и теллуридов меди, что способствует повышенному ее извлечению в раствор выщелачивания, достигающему 99 %, а также растворение оксида никеля по сравнению с атмосферным обезмеживанием анодного шлама аэрацией в растворе серной кислоты. Но ввиду низкого содержания селена и теллура в шламе ЭРВМ применение

капиталоемкого автоклавного выщелачивания нерационально, а атмосферное обезмеживание анодного шлама аэрацией в растворе серной кислоты имеет низкую удельную производительность по обезмеженному шламу (до 67,5 кг/м³ за операцию) [7].

Интенсификации процесса серно-кислотного выщелачивания меди из шлама может способствовать введение в качестве окислителя пероксида водорода вместо кислорода [18]. Скорость растворения меди при ее атмосферном выщелачивании в растворе 200 г/л H₂SO₄ и 12,5 г/л H₂O₂ составляет 7,4·10⁻⁸ г-ион/(см²·с), что на 76,6 % ниже, чем при автоклавной обработке — 2,8·10⁻⁷ г-ион/(см²·с). Однако применение пероксида водорода в качестве окислителя может способствовать потерям серебра с раствором выщелачивания из-за его окисления. Кроме того, серно-кислотным способам обезмеживания шламов ЭРВМ присущи следующие недостатки:

- необходимость применения коррозионно-стойкого оборудования;
- сложность фильтрации серно-кислотных пульп, содержащих олово и барий, вследствие вероятного образования метаоловянной кислоты H₂SnO₃ или перекристаллизации BaSO₄.

Устранение этих недостатков может быть достигнуто переходом из системы шлам—H₂SO₄—H₂O₂—H₂O в менее агрессивную и нейтральную к диоксиду олова систему шлам—NH₃·H₂O—(NH₄)₂SO₄—H₂O—O₂, в которой в качестве окислителя может использоваться кислород воздуха [19]. Применение аммиачно-аммонийного (АА) выщелачивания медного моно- и полиметаллического сырья изучалось в работах [19–29]. Известно, что окислительное растворение меди протекает ступенчато по реакциям [28; 30]



На начальном этапе процесс происходит в соответствии с электрохимическим механизмом по реакциям (1), (2), но при росте концентрации ионов [Cu(NH₃)₄]²⁺ запускается автокаталитический механизм растворения меди по реакции (3), что способствует повышению скорости ее растворения

[20–25; 30]. При высоком содержании окисленных Cu-содержащих компонентов в сырье выщелачивание меди может изначально протекать по автокаталитическому режиму, а в отсутствие сульфидов и халькогенидов меди применение автоклавного выщелачивания с подачей кислорода неэкономично, так как может привести к потерям серебра с аммиачно-аммонийным раствором [27]. Никель также склонен к образованию аммиачных комплексных соединений, что позволяет провести совместное с медью извлечение его в раствор [29; 31]. Но в зависимости от соотношения концентраций аммиака и меди форма образующихся комплексов и их доля в растворе могут быть различными (рис. 1) [30], что может влиять на процесс АА-выщелачивания меди из шлама ЭРВМ.

Оценка термодинамических и кинетических характеристик металлургических и химико-металлургических процессов не только способствует обоснованию режимов их проведения, но и создает возможность их математического моделирования для разработки схемы автоматического управления [30]. Изучение кинетики выщелачивания необходимо для определения механизма процесса, лимитирующей стадии, обоснования технологических режимов проведения процесса, определе-

ния направлений его интенсификации, управления и автоматизации [32].

Цель работы — повышение эффективности, ресурсо- и энергосбережения обезмеживания шлама электролитического рафинирования вторичной меди в процессе низкотемпературного аммиачно-аммонийного выщелачивания.

Задачи работы:

- определение характеристик объекта исследования — шлама ЭРВМ;
- выполнение термодинамического анализа процесса обезмеживания шлама ЭРВМ в системе $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ для оценки состава и расхода АА-раствора выщелачивания, обеспечивающего извлечение меди в раствор не менее 99 %;
- апробация разработанных режимов обезмеживания на объекте исследования;
- определение величин энергии активации и порядка по реагенту для аммиачного буфера $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ процесса АА-выщелачивания шлама ЭРВМ для вывода уравнения формальной кинетики.

1. Характеристики и методы исследования шлама электролитического рафинирования вторичной меди

Анализы составов шлама ЭРВМ и продуктов переработки проводились с использованием современных методов исследований и оборудования, таких как:

- просвечивающая электронная микроскопия с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) S-3400N фирмы «Hitachi High-Technologies Corporation» (Япония), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN;
- рентгенофлуоресцентный анализ на приборе ARL9900 WorkStation («Thermo Fisher Scientific», Швейцария);
- гранулометрический анализ на лазерном анализаторе размеров частиц МикроСайзер-201;
- оценка плотности объекта исследования с помощью гелиевого пикнометра AccuPyc 1340 («Micromeritics», США);
- определение содержания меди в растворе выщелачивания и осадке йодометрическим титрованием тиосульфатом натрия;
- определение содержания серебра гравиметрическим методом анализа (осаждением из раствора йодида серебра) [33; 34].

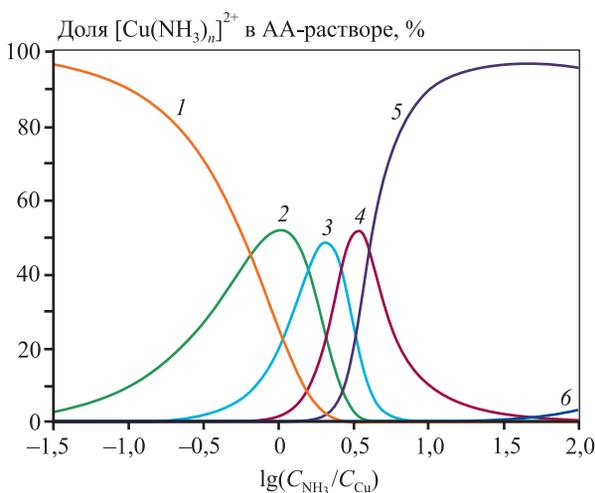


Рис. 1. Зависимость доли различных катионов меди в аммиачно-аммонийном растворе от мольного соотношения аммиака и меди в растворе при $C_{\text{Cu}} = 0,01$ моль/л [30]

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

Fig. 1. Dependence of the proportion of various copper cations in an ammonia-ammonium solution on the molar ratio of ammonia to copper in the solution at $C_{\text{Cu}} = 0.01$ mol/L [30]

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

Результаты химического и фазового анализов шлама электролитического рафинирования вторичной меди приведены ниже, мас. %:

Cu.....	55,12
Ag.....	2,43
Pb.....	9,24
Sn.....	3,72
Ba.....	5,45
SiO ₂	1,21
Прочие.....	22,83
Cu ₂ O.....	26,3
PbSO ₄	13,5
BaSO ₄	9,3
Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄ *.....	6,4
SnO ₂	4,8
Cu.....	2,0
Σ кристаллических фаз.....	62,3

* Соответствует брошантиту.

Видно, что содержание «прочих» в объекте исследования составляет 22,83 %, из них более 72 % приходится на кислород и серу. Суммарное количество кристаллических фаз в шламе соответствует 62,3 %, а остальные 37,7 % представлены рентгеноаморфными фазами. Этим обусловлена целесообразность расчета рационального состава шлама (табл. 1).

Сведения о наличии фазы Cu₄(OH)₆SO₄, соответствующей минералу брошантит, в медеэлектролитных шламах в открытых источниках литературы отсутствуют [7–15]. Медь, содержание которой в шламе составляет 55,12 %, распределена на 42,4; 6,5; 3,6 и 47,5 % между фазами Cu₂O, Cu₄(OH)₆SO₄, металлической меди и пр. соответственно. Высокое содержание меди в «прочих» связано с неидентифицированными рефlekсами при рентгенофазовом анализе. Серебро сосредоточено в двух фазах: металлическом серебре, в котором содержится 69,1 % от общего количества Ag, и хлориде серебра.

Из табл. 2 видно, что шлам ЭРВМ представляет собой мелкодисперсный материал, более 80 %

Таблица 1. Рациональный состав шлама электролитического рафинирования вторичной меди

Table 1. Rational composition of secondary copper electrolytic refining slime

Фаза	Содержание, мас. %									Итого
	Cu	Pb	Ba	Sn	Ag	SiO ₂	S	O	Прочие	
Cu ₂ O	23,36	–	–	–	–	–	–	2,94	–	26,30
PbSO ₄	–	9,24	–	–	–	–	1,43	2,85	–	13,52
BaSO ₄	–	–	5,45	–	–	–	1,27	2,54	–	9,26
Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄	3,60	–	–	–	–	–	0,45	2,35	–	6,40
SnO ₂	–	–	–	3,72	–	–	–	1,01	–	4,73
Cu	2,00	–	–	–	–	–	–	–	–	2,00
Ag	–	–	–	–	1,68	–	–	–	–	1,68
SiO ₂	–	–	–	–	–	1,21	–	–	–	1,21
AgCl	–	–	–	–	0,75	–	–	–	0,25	1,00
Прочие	26,16	–	–	–	–	–	1,66	–	6,08	33,90
Всего	55,12	9,24	5,45	3,72	2,43	1,21	4,81	11,69	6,33	100,00

Таблица 2. Интегральный гранулометрический состав шлама электролитического рафинирования вторичной меди

Table 2. Integral granulometric composition of secondary copper electrolytic refining slime

Максимальный диаметр частиц фракции, мкм	1,88	4,09	9,49	16,7	22,8	29,3	37,0	48,2	69,7	600
Доля частиц диаметром от 0 до максимального во фракции, %	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

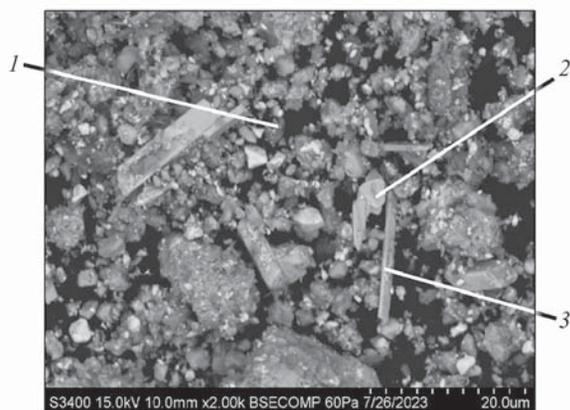


Рис. 2. Микрофотография объекта исследования – шлама ЭРВМ

1 – Cu_2O , 2 – PbSO_4 , 3 – SnO_2

Fig. 2. Micrograph of the research object – SCER slime

1 – Cu_2O , 2 – PbSO_4 , 3 – SnO_2

частиц которого имеют крупность менее 48,2 мкм. Удельная площадь поверхности частиц объекта исследования составила 115,14 $\text{дм}^2/\text{г}$, а плотность шлама – 5260 $\text{кг}/\text{м}^3$.

На рис. 2 представлена микрофотография шлама ЭРВМ, полученная методом СЭМ и проанализированная в точках путем энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Оксид меди (1) представлен сферическими, сульфат свинца – дендритными, а оксид олова – игольчатыми частицами.

В работе использовались следующие реактивы: аммиак водный, аммоний серноокислый, аммоний углекислый кислый, натрий серноватисто-кислый 5-водный, калий йодистый (все – квалификации ЧДА).

Выщелачивание шлама (**методика I**) проводилось при мольном отношении $\Theta = [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ моль/моль и минимальном избытке $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+$ от стехиометрически необходимого количества (СНК) реакции (31) (см. далее) $\chi = 20$ %, которые на основании результатов термодинамического анализа в АА-растворе в системе шлам– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O – O_2 являются предпочтительными для достижения поставленной цели по ресурсо- и энергосбережению. В качестве окислителя подавался воздух, расход которого составлял 190 ± 2 л/ч. В раствор при Ж : Т = 12 : 1 без нагрева ($t = 24$ °С) вводили навеску исследуемого материала общей массой 80 г. Процесс протекал до установления окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) пульпы +260±10 мВ относительно стандартного водород-

ного электрода (52 ± 10 мВ относительно хлорсеребряного электрода). Полученную пульпу фильтровали на воронке Бюхнера через фильтр «синяя лента», осадок на фильтре промывали аммиачной водой с концентрацией 0,1 моль/л (Т : Ж ~ 1 : 1), а затем дистиллированной водой (Т : Ж ~ 1 : 5). Раствор выщелачивания и промывочную воду объединяли и анализировали на содержание меди (йодометрическим титрованием тиосульфатом натрия) и серебра (гравиметрией – осаждением йодида серебра, сушкой и взвешиванием его на аналитических весах XS 204 («MettlerToledo», Швейцария)). Осадок выщелачивания после сушки в лабораторном шкафу 2В 151 (SNOL, Россия) взвешивали на лабораторных технических весах SPS 202 (OHAUS, США) для определения его выхода.

Кинетические исследования АА-выщелачивания шлама (**методика II**) проводили при мольном соотношении $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ моль/моль и концентрации $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 0,5 \div 3,5$ моль/л. В качестве окислителя подавался кислород воздуха, расход которого составлял от 18 ± 1 до 155 ± 2 л/ч. В раствор при Ж : Т = 100 : 1 и температуре 15–45 °С дозировали навеску исследуемого материала массой 5 г. Общая продолжительность процесса составляла от 5 до 30 мин. В ходе эксперимента отбирали пробы раствора выщелачивания и анализировали их на содержание меди йодометрическим титрованием тиосульфатом натрия. Суммарный объем отобранных проб не превышал 5 % от объема раствора. На основании полученных результатов были построены зависимости степени выщелачивания от продолжительности процесса при $t = 15 \div 45$ °С и концентрациях буферной смеси $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 1$ и 2 моль/л для определения энергии активации, а также при $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 0,5 \div 3,5$ моль/л и $t = 25$ °С для оценки порядка по реагенту. Построены зависимости $\ln(d\alpha/dt) - 1/T$ и $\ln(d\alpha/dt) - \ln C$ (где $d\alpha/dt$ – угловые коэффициенты касательных при значениях степени выщелачивания $\alpha = 0$) и по тангенсу углов их наклона определены энергия активации и порядки по реагенту соответственно.

2. Результаты исследований и их обсуждение

2.1. Термодинамический анализ

Выполнение термодинамического анализа системы шлам– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O – O_2 обусловлено необходимостью обоснования эффективных режимов вскрытия компонентов шлама

ЭРВМ, связанного с выбором состава раствора выщелачивания, обеспечивающего высокое извлечение меди в раствор АА-выщелачивания.

Термодинамические расчеты вероятных реакций в исследуемой системе шлам— $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O — O_2 проведены с использованием

справочных данных по значениям термодинамических параметров компонентов шлама и вероятных продуктов их взаимодействия с системой выщелачивания [31; 35; 36].

В работе [29] растворение меди аммиачными растворами $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{NH}_4^+]$ рекомендовано

Таблица 3. Результаты расчета энергии Гиббса (ΔG_{298}^0), констант равновесий и окислительно-восстановительного потенциала вероятных реакций в системе шлам— $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O — O_2

Table 3. Results of Gibbs energy (ΔG_{298}^0), equilibrium constants, and redox potential calculations of probable reactions in the slime— $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O — O_2 system

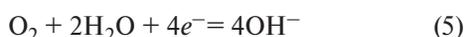
№ реакции	Реакция	E^0 , В	ΔG_{298}^0 , кДж/моль Ме	$\lg K_a$
(6)	$\text{Cu} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,25\text{O}_2 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{OH}^- + 1,5\text{H}_2\text{O}$	+0,817 (pH = 9)	−78,8	+13,8
		+0,758 (pH = 10)	−73,1	+12,8
		+0,699 (pH = 11)	−67,5	+11,8
(7)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,25\text{O}_2 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{OH}^- + 1,5\text{H}_2\text{O}$	+0,707 (pH = 9)	−68,2	+12,0
		+0,648 (pH = 10)	−62,5	+11,0
		+0,589 (pH = 11)	−56,8	+10,0
(8)	$0,5[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 0,5\text{Cu} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	+0,110	−5,3	+0,9
(9)	$\text{Cu} + 2\text{NH}_4^+ + 0,25\text{O}_2 + \text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 1,5\text{H}_2\text{O}$	—	−106,0	+18,6
(10)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{NH}_4^+ + 0,25\text{O}_2 + \text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 1,5\text{H}_2\text{O}$	—	−87,2	+15,3
(11)	$0,5\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \text{OH}^- + 1,5\text{H}_2\text{O}$	—	+21,2	−3,7
(12)	$0,5\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + 1,5\text{H}_2\text{O}$	—	−31,9	+5,6
(13)	$\text{CuO} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	—	+41,5	−7,3
(14)	$\text{CuO} + 4\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	—	−64,8	+11,4
(15)	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	—	+34,8	−6,1
(16)	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	—	−71,4	+12,5
(17)	$0,25\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 0,25\text{SO}_4^{2-} + 1,5\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	—	+24,7	−4,3
(18)	$0,25\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 + 4\text{NH}_4^+ + 2,5\text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 0,25\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	—	−81,5	+14,3
(19)	$\text{Ag} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,25\text{O}_2 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{OH}^- + 1,5\text{H}_2\text{O}$	+0,330 (pH = 9)	−31,9	+5,6
		+0,271 (pH = 10)	−26,2	+4,6
		+0,212 (pH = 11)	−20,5	+3,6
(20)	$\text{Ag} + 2\text{NH}_4^+ + 0,25\text{O}_2 + \text{OH}^- = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 1,5\text{H}_2\text{O}$	—	−57,6	+10,1
(21)	$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	—	+12,6	−2,2
(22)	$\text{AgCl} + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	—	−40,5	+7,1
(23)	$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cu} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Ag} + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,342	−33,0	+5,8
(24)	$\text{AgCl} + 2\text{NH}_4^+ + \text{Cu} + 2\text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Ag} + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	—	−88,9	+15,6
(25)	$\text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Ag} + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,232	−22,4	+3,9
(26)	$\text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Ag} + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	—	−70,1	+12,3
(27)	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cu} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Ag}$	+0,487	−47,0	+8,2
(28)	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Ag}$	+0,377	−36,4	+6,4

проводить в интервале $pH = 9 \div 11$, что обеспечивает максимальную активность ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, участвующих в автокаталитической реакции окисления меди. Для окисления ионов $[Cu(NH_3)_2]^+$ до $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, согласно механизму, описанному реакциями (1)–(3), в систему подается кислород воздуха, окислительный потенциал которого зависит от pH и при нормальных условиях может быть рассчитан по уравнению [37]

$$E^0 = 1,228 - 0,059pH, \quad (4)$$

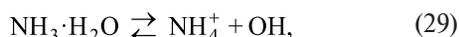
где pH — водородный показатель.

В соответствии с уравнением (4) для $pH = 9, 10$ и 11 окислительный потенциал кислорода полуреакции



составляет $E^0 = +0,697, +0,638$ и $+0,579$ В соответственно.

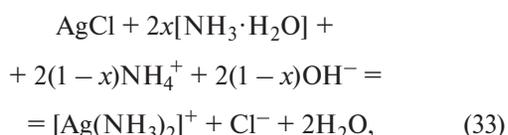
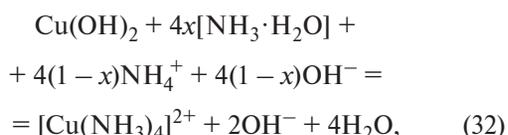
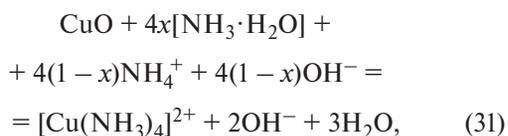
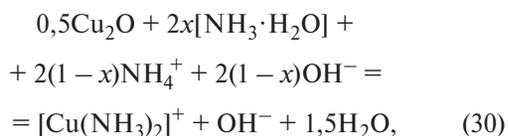
Результаты расчета энергии Гиббса, констант равновесий и ОВП вероятных реакций в системе шлам— $NH_3 \cdot H_2O$ — $(NH_4)_2SO_4$ — H_2O — O_2 для фаз Cu, Ag, Pb представлены в табл. 3. Анализ приведенных данных показал, что протекание большинства химических реакций: (6)–(8), (10), (12), (14), (16), (18)–(20), (22)–(28), термодинамически вероятно, однако для процессов (11)–(16), (21), (22), которые не являются окислительно-восстановительными, термодинамически более вероятны реакции растворения соединений металлов и образования их аммиакатов с ионом аммония, чем с гидратом аммиака. Следовательно, необходимо установить зависимость равновесной концентрации аммиакатов меди и серебра от концентрации не связанных в комплексы гидрата аммиака ($[NH_3 \cdot H_2O]$) и иона аммония ($[NH_4^+]$), а также от величины pH , которая зависит от мольного отношения гидрата аммиака и иона аммония в растворе, т.е. от Θ [38]. Смесь $[NH_3 \cdot H_2O] + [NH_4^+]$ в виде аммонийной соли сильной кислоты создает буферную систему [39]



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

Для определения влияния равновесного pH и суммарной концентрации свободных молекул $NH_3 \cdot H_2O$ и ионов NH_4^+ (т.е. не связанных в комплексы $[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]_{своб}$), с учетом равновесия буферной системы реакции (29), на концентрации аммиакатов меди и серебра выполнено объединение реакций (11) и (12), (13) и (14), (15) и

(16), (21) и (22) из табл. 3 и получены следующие уравнения:



где x и $(1-x)$ — мольные доли $NH_3 \cdot H_2O$ и NH_4^+ в аммиачно-аммонийном растворе соответственно.

Растворимость в воде $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ равна $16,9$ г/100 г H_2O , что соответствует концентрации $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $0,74$ моль/л [31]. Определяющее влияние на растворимость аммиакатов меди оказывает концентрация свободного аммиака, и при $C_{NH_3 \cdot H_2O} = 7,2$ моль/л и $C_{(NH_4)_2SO_4} = 2,3$ моль/л была достигнута концентрация $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, равная $1,7$ моль/л [40]. Но в работе [41] было установлено, что увеличение концентрации аммиака и хлорида аммония до $10,84$ и $5,44$ моль/л соответственно способствует повышению растворимости тетрааммиаката меди до $2,8$ моль/л. Вероятно, отношение молекул аммиака и ионов аммония в растворе, а также тип аммонийной соли влияют на растворимость аммиакатов меди, поэтому в данных исследованиях принято допущение, что максимальная концентрация $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ составляет $2,8$ моль/л по аналогии с растворами $NH_3 \cdot H_2O$ — NH_4Cl — H_2O .

Зависимости изменения равновесных концентраций ионов $[Cu(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Ag(NH_3)_2]^+$ от pH раствора и $[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]_{своб}$ для реакций (30)–(33) без учета влияния дополнительных факторов на систему представлены на рис. 3.

Видно, что максимальная растворимость $[Cu(NH_3)_2]^+$ и $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в АА-растворах достигается при $pH = 9,37$, что соответствует мольной доле $NH_3 \cdot H_2O$ в растворе $0,57$ (см. рис. 4), а с ее

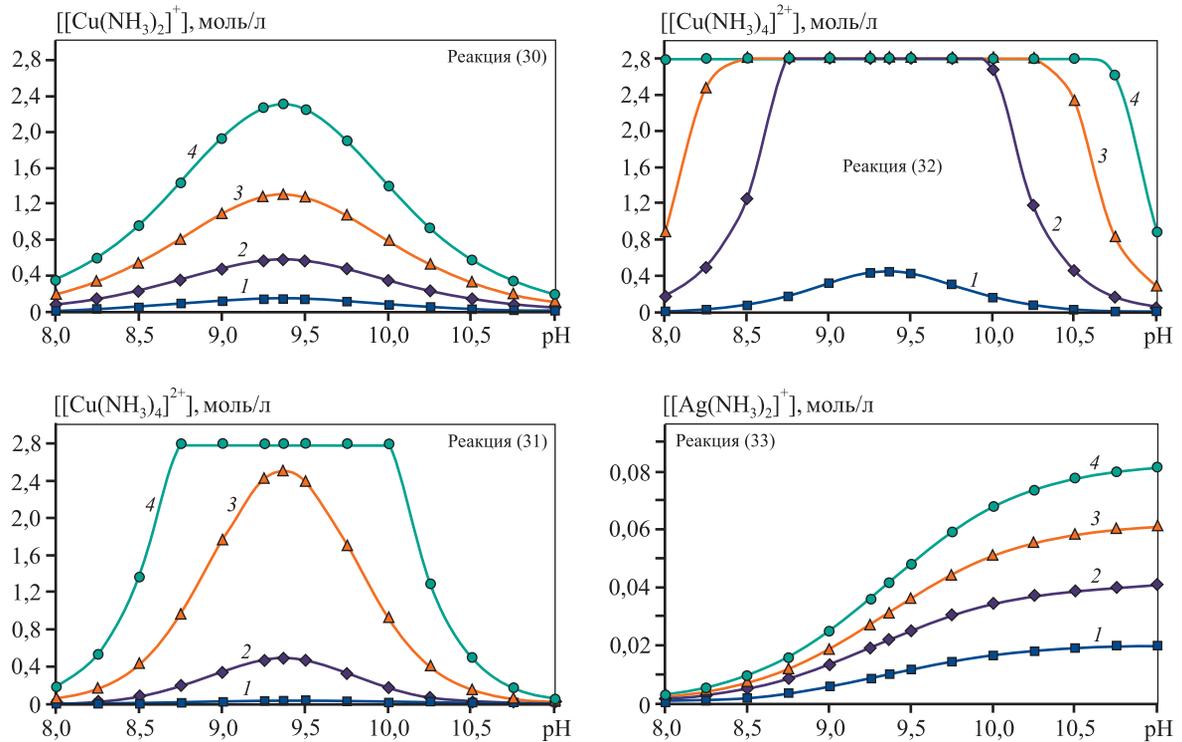


Рис. 3. Зависимости равновесных концентраций ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ от pH раствора и $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+]_{\text{своб}}$ для реакций (30)–(33)

$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+]_{\text{своб}}$, моль/л: 0,25 (1), 0,50 (2), 0,75 (3) и 1,0 (4)

Fig. 3. Dependences of changes in the equilibrium concentrations of $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ and $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ions on the pH of the solution and $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+]_{\text{free}}$ for reactions (30)–(33)

$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+]_{\text{free}}$, mol/L: 0.25 (1), 0.50 (2), 0.75 (3) and 1.0 (4)

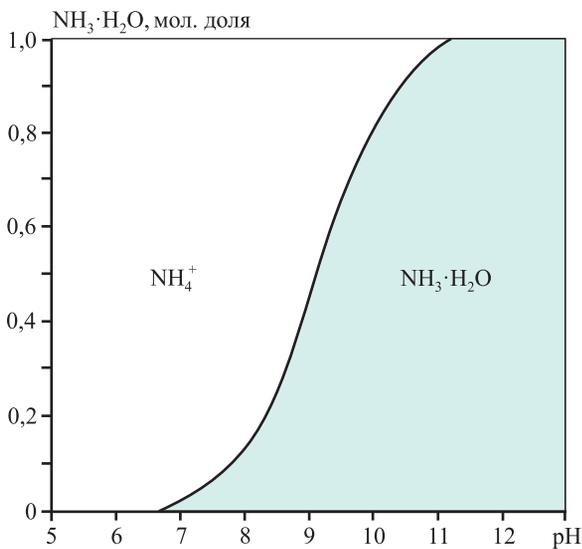


Рис. 4. Зависимость мольной доли $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в аммиачно-аммонийном растворе от pH при коэффициенте активности $\gamma_{\text{NH}_4^+} = 1$, $t = 25^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм [38]

Fig. 4. Dependence of the mole fraction of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in an ammonia-ammonium solution on pH at an activity coefficient $\gamma_{\text{NH}_4^+} = 1$, $t = 25^\circ\text{C}$ and $P = 1$ atm [38]

ростом повышаются pH АА-раствора и растворимость AgCl , что может привести к нежелательным потерям серебра с раствором выщелачивания и снижению селективности обезмеживания.

Однако в работе [41] было установлено, что увеличение мольной доли гидрата аммиака в АА-растворе положительно влияет на переход окисленной меди в раствор выщелачивания. Существенное влияние на протекание окислительного выщелачивания оказывает растворимость кислорода в растворе, которая зависит от солевого фона, при этом рост концентрации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в растворе практически не сказывается на этом показателе, а при концентрации 1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ растворимость кислорода в растворе падает на 35 % относительно его растворимости в воде [42–44].

С учетом вышеизложенного для эффективного извлечения меди АА-растворами рекомендуется интервал $\text{pH} = 9,25 \div 10,00$, что соответствует мольной доле гидрата аммиака $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 50 \div 85$ % (см. рис. 4) [38].

Из рис. 3 видно, что наименьшая равновесная концентрация $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в аммиачно-ам-

монийной системе при прочих равных условиях отмечается для реакции (31), а значения энергий Гиббса реакций (13) и (14), составляющих суммарную реакцию (31), более положительны, чем для (15) и (16), составляющих реакцию (32), из чего следует, что термодинамика комплексообразования $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ будет наименее благоприятной при взаимодействии АА-раствора с оксидом меди CuO . Поэтому термодинамически необходимое количество (ТНК) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4^+ , а также минимальный избыток $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4^+ от стехиометрически необходимого количества (СНК) для АА-системы необходимо устанавливать для реакции (31). Константа равновесия, ТНК $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4^+ и минимальный избыток $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4^+ от СНК реакции (31), обеспечивающий 100 %-ный перевод Cu в раствор, определяются следующими уравнениями [32]:

$$K_a = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{4x} \cdot [\text{NH}_4^+]^{4 \cdot (1-x)} \cdot [\text{OH}^-]^{4 \cdot (1-x)}}, \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \text{ТНК}_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} &= \text{СНК}_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} + \\ &+ \sqrt[4]{\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{K_a K_d^{4 \cdot (1-x)} \cdot 10^{2 \cdot (14-\text{pH})}} \cdot \frac{1}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}}, \quad (35) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ТНК}_{\text{NH}_4^+} &= \text{СНК}_{\text{NH}_4^+} + \\ &+ \sqrt[4]{\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} K_d^{4x} \cdot 10^{2 \cdot (14-\text{pH})}}{K_a} \cdot \frac{1}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}}, \quad (36) \end{aligned}$$

$$\chi_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \chi_{\text{NH}_4^+} = \left(\frac{\text{ТНК}}{\text{СНК}} - 1 \right) \cdot 100 \%, \quad (37)$$

где K_a — константа равновесия реакции (31); $K_d = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 10^{-4,75}$ — константа диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в воде [31]; $\text{ТНК}_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}$, $\text{ТНК}_{\text{NH}_4^+}$ — термодинамически необходимые количества $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4^+ , моль/моль CuO ; $\text{СНК}_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}$, $\text{СНК}_{\text{NH}_4^+}$ — стехиометрически необходимые количества $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4^+ , моль/моль CuO ; χ — минимальный избыток $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+$ от СНК для реакции (31).

Согласно уравнениям (35) и (36) ТНК $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4^+ для реакции (31) зависит от мольной концентрации комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в АА-растворе и равновесного рН, величина которого, как и константа равновесия K_a , зависит от мольной доли $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ в растворе.

На рис. 5 и 6 представлены поверхность изменения и номограмма теоретического расчета соот-

ветственно величины минимального избытка реагентов $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+$ от СНК, необходимого для полного протекания реакции (31), в зависимости от равновесного рН АА-раствора и концентрации в нем $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Видно, что увеличение концентрации $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ снижает величину необходимого избытка $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ от СНК, требуемого для полного протекания реакции (31). Однако авторами работы [45] выявлено, что при росте концентрации меди в аммиачном травильном растворе с 0,6 до 1,0 моль/л скорость ее растворения снижается практически в 2 раза вследствие вероятного насыщения диффузионного слоя продуктами реакции (3) [46]. Поэтому целесообразно ограничить максимально допустимую концентрацию меди в растворе АА-выщелачивания шлама электрорафинирования вторичной меди значением не более 0,8 моль/л для более интенсивного протекания процесса.

Контроль начала перехода серебра при аммиачно-аммонийном выщелачивании меди может быть осуществлен по окислительно-восстановительному потенциалу пульпы. Стандартное его значение для окисления серебра в аммиаке $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ равно +0,367 В, что существенно выше, чем у меди (I) и (II): $E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Cu}} = -0,120$ В, $E_{[\text{Cu}(\text{NH}_2)_4]^{2+}/\text{Cu}} = -0,065$ В [31]. Но с учетом механизма окисления меди в аммиачных растворах (1)–(3) ОВП системы может определяться полуреакцией окисления $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ до $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, и его стандартное значение составляет $-0,01$ В [35]. Согласно диаграмме Пурбе системы $\text{Cu}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ (рис. 7) величина потенциала полуреакции окисления $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ до $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ постоянна при $\text{pH} > 9,25$, когда мольная доля $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ в АА-растворе более 50 %. На рис. 8 представлена расчетная зависимость доли $\text{Cu}(\text{II})$ и концентрации серебра в растворе АА-выщелачивания меди от показателя ОВП пульпы при равновесных концентрациях $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+]_{\text{своб}}$ от 0,5 до 1,0 моль/л и мольной доли $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ в АА-растворе более 50 % без учета влияния дополнительных факторов на систему [30; 31; 35].

Согласно данным рис. 8 рост концентрации аммиаката серебра в растворе начинается при достижении потенциала пульпы АА-выщелачивания меди более 130, 145 и 165 мВ для равновесных концентраций $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 1,00, 0,75$ и $0,50$ моль/л соответственно, но по реакциям (27) и (28) (табл. 3) высока термодинамическая вероятность восстановления $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ медью и комплексным ионом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, поэтому для исключе-

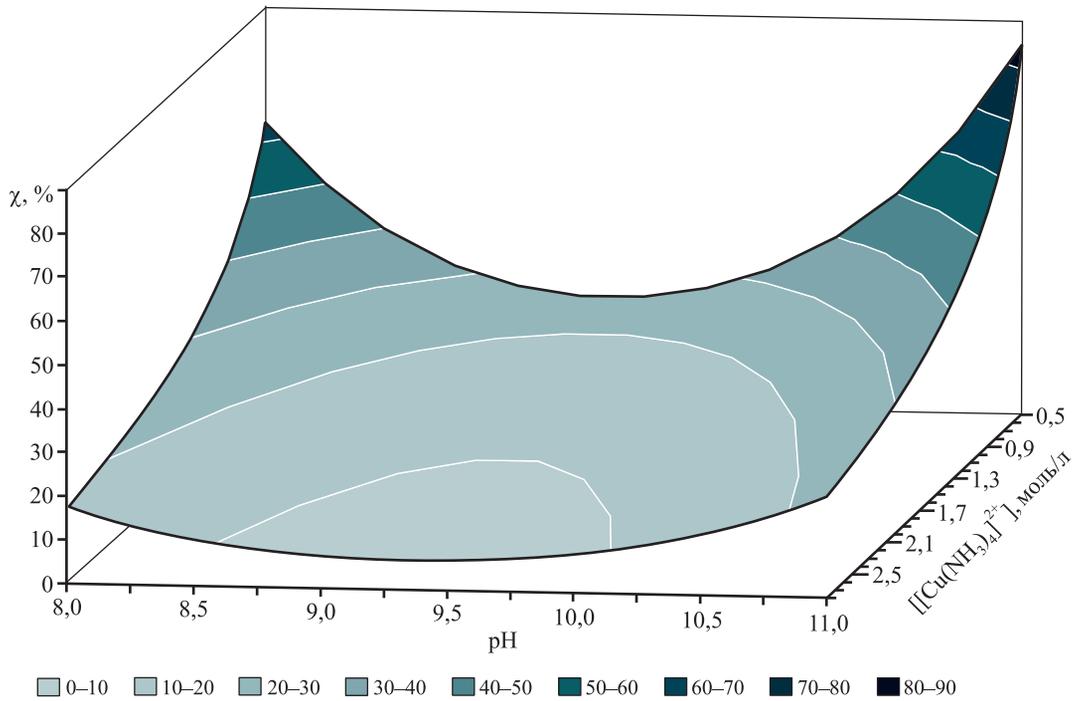


Рис. 5. Поверхность зависимости величины минимального избытка $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+$ от СНК, необходимого для полного протекания реакции (31), от равновесного pH аммиачно-аммонийного раствора и концентрации в нем $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Fig. 5. Surface plot of the dependence of the minimum excess of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+$ over SNQ, necessary for the complete progress of reaction (31), on the equilibrium pH of the ammonia-ammonium solution and the concentration of $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

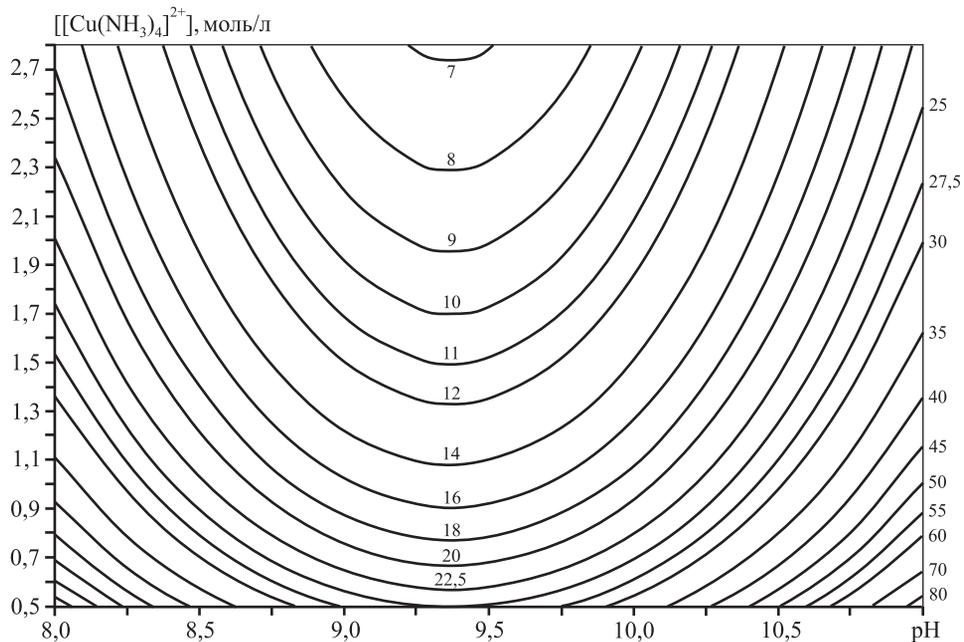


Рис. 6. Номограмма теоретического расчета минимального избытка $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+$ от СНК, необходимого для полного протекания реакции (31), в соответствии с величинами pH равновесного аммиачно-аммонийного раствора и концентрации в нем $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Fig. 6. Nomogram for the theoretical calculation of the minimum excess of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4^+$ over SNQ, necessary for the complete progress of reaction (31), in accordance with the equilibrium pH values of the ammonia-ammonium solution and the concentration of $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

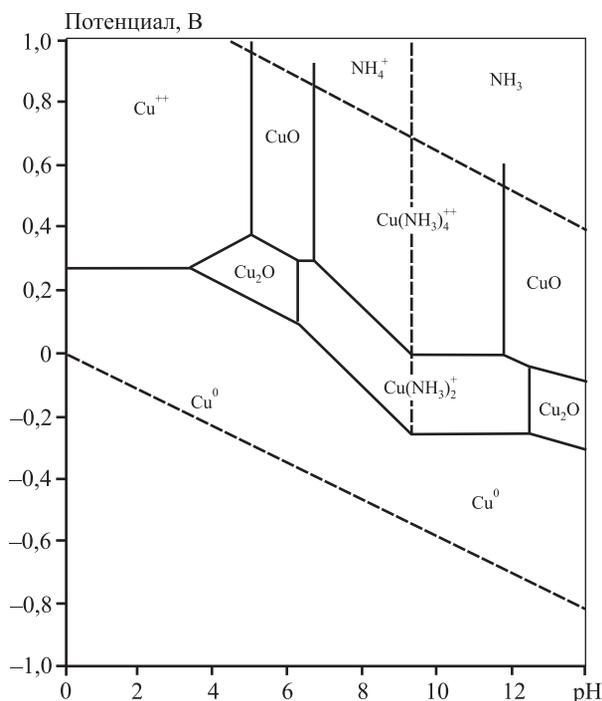


Рис. 7. Диаграмма Пурбе Cu–NH₃–H₂O [29]

$t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ атм}$, активность: $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$, $a_{\text{NH}_3} = 1$

Fig. 7. Pourbaix diagram for the Cu–NH₃–H₂O system [29]

$t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ атм}$, activity: $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$, $a_{\text{NH}_3} = 1$

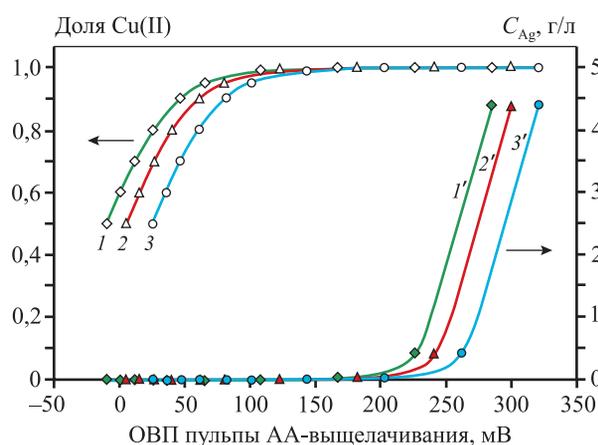


Рис. 8. Расчетная зависимость доли Cu(II) и концентрации серебра в растворе аммиачно-аммонийного выщелачивания меди от показателя ОВП пульпы при равновесных концентрациях $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+]_{\text{своб}} = 1,0$ моль/л (1, 1'), 0,75 моль/л (2, 2') и 0,5 моль/л (3, 3') и мольной доли в АА-растворе $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ более 50 %

Fig. 8. Calculated dependence of the Cu(II) fraction and silver concentration in the ammonia-ammonium leaching solution for copper on the ORP of the pulp, at equilibrium concentrations of $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+]_{\text{free}} = 1.0\text{ mol/L}$ (1, 1'), 0.75 mol/L (2, 2'), and 0.5 mol/L (3, 3'), with a molar fraction of $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ greater than 50 % in the AA solution

ния неполного перехода меди из шлама ЭРВМ в раствор АА-выщелачивания целесообразно контролировать ОВП, который должен составлять $+225 \pm 10$, $+240 \pm 10$ и $+260 \pm 10$ мВ относительно стандартного водородного электрода (СВЭ) при $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+]_{\text{своб}} = 1,00, 0,75$ и $0,50$ моль/л соответственно.

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

2.2. Технологические исследования АА-выщелачивания меди из шлама электрорафинирования вторичной меди в системе шлам–NH₃·H₂O–(NH₄)₂SO₄–H₂O–O₂

Согласно результатам термодинамического анализа рекомендован следующий режим выщелачивания меди из шлама ЭРВМ (методика I): $\Theta = 4$ моль/моль (что соответствует исходному $\text{pH} = 9,55$); Ж : Т = 12 : 1 (для получения раствора выщелачивания с концентрацией меди $0,72 \pm 0,01$ моль/л), $\chi = 20\%$ от СНК реакции (31) и расходом воздуха 190 ± 2 л/ч до достижения ОВП = $+260 \pm 10$ мВ относительно СВЭ (52 ± 10 мВ относительно хлорсеребряного электрода (ХСЭ)) при равновесной концентрации $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+]_{\text{своб}} = 0,58$ моль/л.

Экспериментально установлено, что рекомендованные режимы проведения процесса обезмеживания шлама ЭРВМ аммиачно-аммонийным раствором обеспечивают отсутствие серебра в растворе выщелачивания при ОВП пульпы $+269/+61$ мВ относительно СВЭ/ХСЭ соответственно, при этом извлечение меди составляет 99,4 %.

Для управления процессом обезмеживания шлама ЭРВМ в системе шлам–NH₃·H₂O–(NH₄)₂SO₄–H₂O–O₂ необходимо выяснить его механизм и закономерности кинетики.

2.3. Комплексные исследования кинетики процесса АА-выщелачивания шлама электрорафинирования вторичной меди в системе шлам–NH₃·H₂O–(NH₄)₂SO₄–H₂O–O₂

Для исследования кинетики выщелачивания применяют модельные уравнения, описывающие процессы, протекающие в диффузионных и кине-

Таблица 4. Значения констант равновесия реакции (31) с учетом pH

Table 4. Equilibrium constants values for reaction (31) at different pH levels

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

тической областях [47–53], с применением уравнений «сжимающейся сферы», Гинстлинга—Брунштейна, Ерофеева—Колмогорова и др. Однако первые два пригодны лишь для описания скорости выщелачивания монодисперсного материала с частицами одинаковой формы [30], а уравнение Ерофеева—Колмогорова неприменимо для определения режима протекания процесса [54]. В связи с этим выявление режима выщелачивания выполнено на основании значений энергии активации и порядка по реагенту, определенных по методике П, представленной выше в разделе 1.

Реакция комплексообразования аммиаката меди (31) является обратимой, но значение ее константы равновесия при pH = 9,55 в системе и $\Theta = 4$ моль/моль составляет $K_a = 92,44$ (см. табл. 4), что позволяет считать процесс выщелачивания меди из шлама ЭРВМ практически необратимым. Тогда уравнение формальной кинетики исследуемого процесса выщелачивания меди из шлама в раствор имеет вид

$$\frac{d\alpha}{dt} = ke^{-E_a/(RT)} C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}^{n_1} P_{\text{O}_2}^{n_2} S, \quad (38)$$

где k — постоянный множитель; E_a — кажущаяся энергия активации химического процесса, Дж/моль; $R = 8,31$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная; T — температура процесса, К; $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}$ — суммарная концентрация $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ в растворе; P_{O_2} — давление кислорода; n_1 — порядок по реагенту для буферной системы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; n_2 — порядок по реагенту для кислорода воздуха; S — площадь поверхности частиц шлама, $\text{дм}^2/\text{г}$.

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

На рис. 9 представлена зависимость $\ln(d\alpha/dt)$ от $\ln C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}$ для АА-выщелачивания меди из шлама ЭРВМ при суммарной концен-

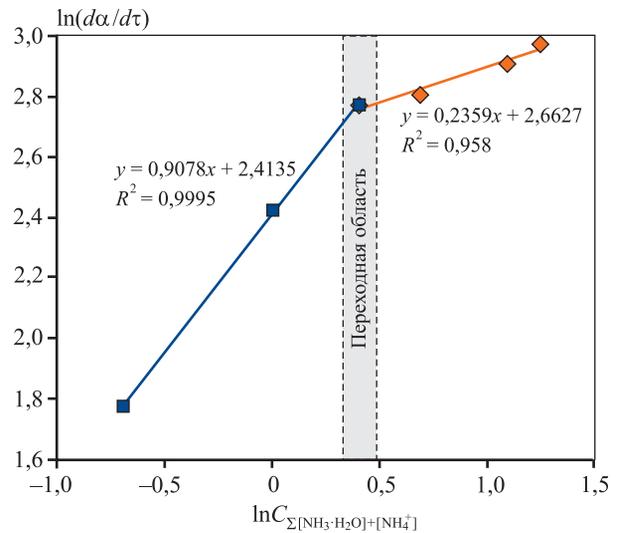


Рис. 9. Зависимость $\ln(d\alpha/dt)$ от $\ln C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}$ для аммиачно-аммонийного выщелачивания меди из шлама ЭРВМ

Ж : Т = 100 : 1; $t = 24$ °C; $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ моль/моль (pH = 9,55); $v_{\text{в}} = 95 \pm 2$ л/ч

Fig. 9. Dependence of $\ln(d\alpha/dt)$ on $\ln C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}$ for ammonia-ammonium leaching of copper from secondary copper electrolytic refining slime

L : S = 100 : 1; $t = 24$ °C; $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ mol/mol (corresponds to pH = 9.55); $v_{\text{air}} = 95 \pm 2$ L/h

трации $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ от 0,5 до 3,5 моль/л, отношении Ж : Т = 100 : 1, $t = 24$ °C, $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ моль/моль (соответствует pH = 9,55), расходе воздуха $v_{\text{в}} = 95 \pm 2$ л/ч. Ее характер свидетельствует о смене режима выщелачивания вблизи $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 1,5$ моль/л. Предположительно меньше этого значения реализуется внешнедиффузионный режим протекания выщелачивания с порядком по реагенту $n_1 \approx 0,91 \approx 1$, а при $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}$ более 1,5 моль/л он переходит в кинетический с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц с кажущимся порядком по реагенту $n_1 = 0,24$.

В связи с этим определение энергии активации было выполнено по обе стороны от переходной области: при суммарной концентрации $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}$ = 1 и 2 моль/л. Результаты исследования представлены на рис. 10 в виде зависимо-

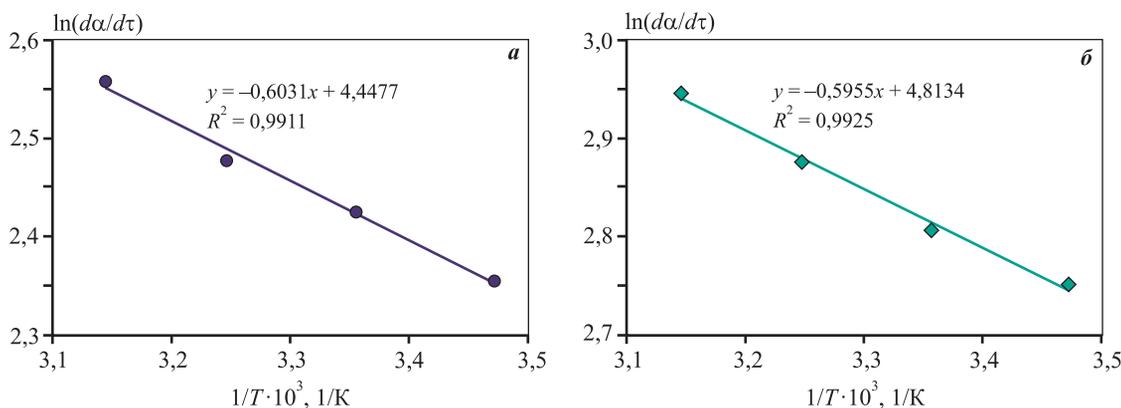


Рис. 10. Зависимость $\ln(da/d\tau)$ от $1/T$ процесса аммиачно-аммонийного выщелачивания меди из шлама ЭРВМ Ж : Т = 100 : 1; $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ моль/моль; $v_b = 95 \pm 2$ л/ч) и $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 1$ моль/л (а) и 2 моль/л (б)

Fig. 10. Dependence of $\ln(da/d\tau)$ on $1/T$ for ammonia-ammonium leaching of copper from secondary copper electrolytic refining slime

L : S = 100 : 1; $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4 \text{ mol/mol}$; $v_{\text{air}} = 95 \pm 2 \text{ L/h}$ and total concentration $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 1 \text{ mol/L}$ (a) and 2 (b)

сти $\ln(da/d\tau)$ от $1/T$ при изменении температуры от 15 до 45 °С, верхний предел которой обоснован повышенными потерями аммиака при дальнейшем ее увеличении [24]. Видно, что в обоих случаях кажущаяся энергия активации процесса составила $5 \pm 0,25$ кДж/моль, что вполне согласуется с предположениями о протекании процесса АА-выщелачивания меди во внешнедиффузионном режиме при $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 1$ моль/л и в кинетическом режиме с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц при $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 2$ моль/л.

Кроме участвующих в образовании комплексов аммиака и аммонийных солей в качестве реагента в системе шлам— $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O — O_2 используется кислород воздуха, но в связи со сложностью поддержания его определенной концентрации в растворе это влияние оценивалось при увеличении скорости подачи воздуха в систему выщелачивания от 18 до 156 л/ч. Установлено, что изменение расхода воздуха в исследуемом диапазоне практически не влияет на скорость протекания процесса. Очевидно, что во всем интервале скорости поступления кислорода в систему выщелачивания была значительно выше скорости его расхода, вследствие чего концентрация растворенного кислорода оставалась постоянной.

Для более однозначной интерпретации результатов кинетических исследований проведен анализ литературы. Так, авторами [55] установлено, что коэффициент диффузии аммиаката меди в растворе падает с $6 \cdot 10^{-6}$ до $2,5 \cdot 10^{-6}$ см²/с при росте концентрации меди в АА-растворе с 0,5 до 10 г/л,

а дальнейшее увеличение концентрации меди до 80 г/л снижает его до $1,67 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Эти факторы, а также уменьшение растворимости кислорода в растворах с ростом их соледержания могут значительно снизить общую скорость перехода меди в аммиачно-аммонийный раствор, о чем свидетельствуют результаты работы [45]. Только применение автоклавного аммиачного выщелачивания меди при давлении кислорода 7,8 атм способствует переходу из диффузионного режима в кинетический, при котором лимитирующей стадией становится процесс образования и растворения аммиакатов меди [20; 23]. В связи с этим подтверждается целесообразность ограничения конечной концентрации меди на уровне 0,8 моль/л, рекомендованном на основании проведенного термодинамического анализа.

В работе [56] установлено, что реакция (1) протекает во внешнедиффузионной области реагирования, если концентрация растворенного кислорода более чем в 280 раз меньше, чем аммиака, в противном случае лимитирующей стадией становится химическое взаимодействие между ионом Cu^+ и аммиаком. Реакция (1) может определять общую скорость процесса только при незначительной концентрации меди (II) в растворе, а при ее увеличении окисление металлической меди начинает протекать и по реакции (3), где основным переносчиком электронов в системе становятся ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ [21; 24; 57].

В работе [58] было обнаружено, что реакция автокаталитического растворения меди (3) лимитирует процесс ее растворения в аммиаке, а реакция (2) протекает достаточно быстро. Это может быть

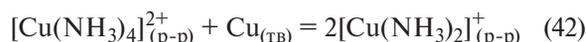
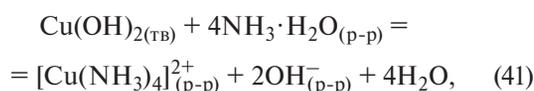
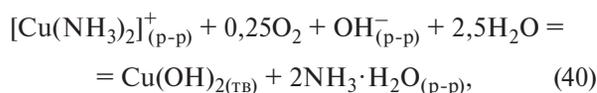
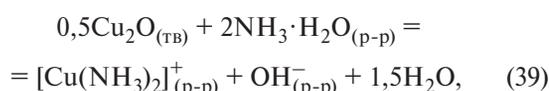
следствием применения раствора аммиака в отсутствие аммонийных солей, что способствует образованию гидросокомплексов и гидроксидов меди на поверхности частиц, усложняющих механизм окислительного ее растворения в аммиаке [59]. Аналогичный вывод представлен авторами [22], которые считают лимитирующей стадией отвод продуктов реакции (2) вследствие формирования гидроксида меди на поверхности частиц Cu из-за недостатка аммиака в зоне протекания реакции. Образование $\text{Cu}(\text{OH})_2$ происходит также при растворении окисленной меди в аммиачных солях без добавления аммиака [60]. В статье [60] установлено, что энергия активации процесса растворения окисленной медной руды в растворе NH_4Cl составляет 71 кДж/моль.

Применение аммиачно-аммонийных растворов значительно снижает энергию активации процесса растворения меди. Например, авторами [24] при выщелачивании меди раствором, содержащим медь, свободный аммиак и сульфат аммония в количестве 0,2, 2,4 и 0,5 моль/л соответственно, величина E_a составила 22,8 кДж/моль, а повышение содержания Cu^{2+} в растворе увеличивает скорость растворения меди. При этом авторы считают лимитирующей стадией отвод продуктов реакции (2). В работах [46; 61] получены значения $E_a = 23,3$ и 22,5 кДж/моль при выщелачивании меди из окисленной руды раствором, содержащим 0,5 моль/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 2 моль/л NH_4Cl , и при растворении меди с печатных плат в растворе состава, моль/л: $4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,63\text{Cu}(\text{II})$, и обнаружено, что процессы ограничены внутренней диффузией реагента через слой нерреакционно-способных примесей. Снижение энергии активации при использовании аммиачно-аммонийной системы выщелачивания подтверждается в работе [62], где при растворении малахитовой руды в АА-растворе (0,74 моль/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в него переходят ионы CO_3^{2-} , образуя $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При этом энергия активации составляет 22,3 кДж/моль, а порядок по аммиаку — 1, что указывает на протекание процесса в диффузионной области. Энергия активации процесса растворения малахитовой руды в АА-растворе (5 моль/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 0,3 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) снижается до 15 кДж/моль [63]. Минимальное значение $E_a = 3,8$ кДж/моль было получено при выщелачивании CuO из пиритного огарка раствором состава, моль/л: $7,2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3,8\text{NH}_4\text{Cl}$ [64].

Из вышеизложенного следует, что энергия активации процесса выщелачивания меди снижа-

ется при увеличении доли окисленной меди в составе исходного материала, что подтверждается результатами проведенных исследований по кинетике выщелачивания меди из шламов ЭРВМ. Вероятно, растворение меди в присутствии окисленных форм Cu^+ и Cu^{2+} по реакциям (2) и (3) может быть осложнено наличием различных форм аммиачных комплексов меди и иных ее соединений.

В соответствии с вышеизложенным можно предположить, что АА-растворение меди из шлама ЭРВМ при концентрации аммиачно-аммонийной буферной системы менее 1,5 моль/л протекает по реакциям



и сопровождается образованием промежуточной фазы — гидроксида меди, формирующего внутридиффузионный слой по реакции (40) и одновременно исчезающий по реакции (41), что подтверждается линейным характером зависимости $d\alpha/d\tau$ от $\tau^{-0,5}$ при концентрации буферного раствора 1 моль/л и температуре процесса выщелачивания 25 °С (рис. 11).

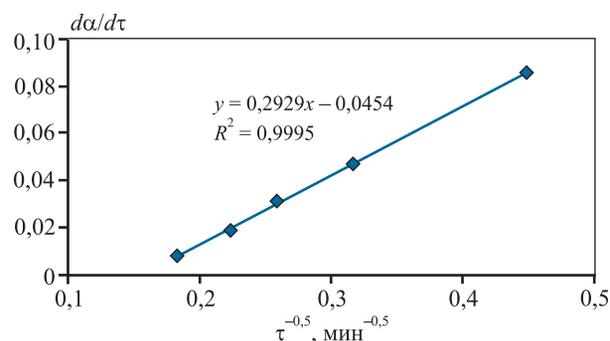


Рис. 11. Зависимость $d\alpha/d\tau$ от $\tau^{-0,5}$
 $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 1$ моль/л, $t = 25$ °С

Fig. 11. Dependence of $d\alpha/d\tau$ on $\tau^{-0,5}$
 $C_{\Sigma[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} = 1$ mol/L and $t = 25$ °С

Скорость выщелачивания меди из шлама ЭРВМ прямо пропорциональна площади поверхности частиц, которая изменяется в ходе процесса. Зависимость площади поверхности от степени выщелачивания может быть описана степенной функцией $S = S_0(1 - \alpha)^\beta$. При интегрировании уравнения (38) с учетом расхода аммиачно-аммонийной буферной системы на образование $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ получена зависимость степени извлечения меди из шлама от продолжительности выщелачивания (43):

$$(1 - \alpha)^{1-\beta} = 1 - (1 - \beta) k e^{-E_a/(RT)} \times \\ \times S_0 \left(C_{\sum[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} - \nu G_0 \alpha \right)^{n_1} \tau, \quad (43)$$

где S_0 — исходная удельная поверхность частиц, $\text{дм}^2/\text{г}$; β — порядок по твердому; n_1 — порядок по реагенту для буферной системы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, равный 0,24 и 0,91 при $C_{\sum[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}$ больше 1,5 моль/л и меньше 1,5 моль/л соответственно; G_0 — масса меди в шламе, г; $\nu = 0,63$ моль/(л·г) — изменение концентрации реагента, соответствующее переходу в раствор единицы массы выщелачиваемой меди из шлама.

Значения параметра β зависят от характера выщелачиваемого материала: для монодисперсного материала с частицами одинаковой формы они равны 2/3, 1/2 и 0 для изометрических, столбчатых

и плоских частиц соответственно, а в наиболее распространенном случае выщелачивания полидисперсного материала с частицами разной формы $\beta \rightarrow 1$ [30]. На рис. 12 приведены результаты математической обработки данных исследования по кинетике выщелачивания меди из шлама ЭРВМ по уравнению (43) при значении $\beta = 0,95$, которое обеспечивает получение линейных зависимостей $(1 - \alpha)^{(1-\beta)}$ от продолжительности процесса, достигаемый при $\beta = 0,95$, соответствует постоянному множителю, равному $0,0096 \pm 0,0002$. Таким образом, кинетику выщелачивания меди из шлама ЭРВМ в зависимости от продолжительности процесса при отношении $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ моль/моль ($\text{pH} = 9,55$) и концентрации аммиачно-аммонийной буферной системы более 1,5 и менее 1,5 моль/л можно описать уравнениями

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 0,0096 e^{-5000/(RT)} \times$$

$$\times \left(C_{\sum[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} - 0,63 G_0 \alpha \right)^{0,24} S_0 (1 - \alpha)^{0,95}, \quad (44)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 0,0096 e^{-5000/(RT)} \times$$

$$\times \left(C_{\sum[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]} - 0,63 G_0 \alpha \right)^{0,91} S_0 (1 - \alpha)^{0,95}, \quad (45)$$

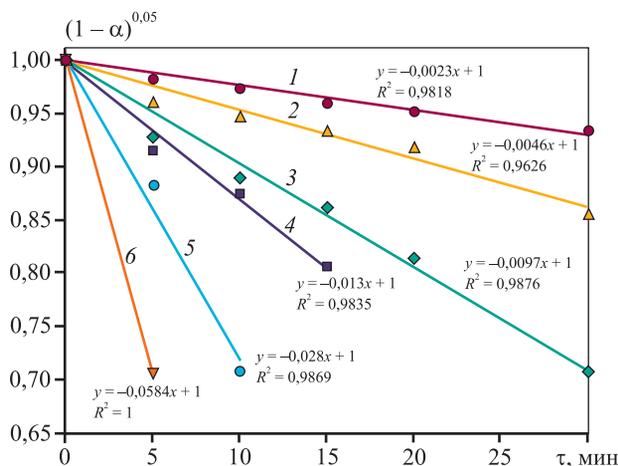


Рис. 12. Зависимость $(1 - \alpha)^{(1-\beta)}$ от продолжительности выщелачивания меди при $\beta = 0,95$ и $C_{\sum[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}$, моль/л: 0,5 (1), 1,0 (2), 1,5 (3), 2,0 (4), 3,0 (5) и 3,5 (6)

Ж: $T = 100 : 1$; $t = 24$ °C; $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ моль/моль; $\nu_{\text{в}} = 95 \pm 2$ л/ч

Fig. 12. Dependence of $(1 - \alpha)^{(1-\beta)}$ on the duration copper leaching at $\beta = 0,95$ and $C_{\sum[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]}$, mol/L: 0.5 (1), 1.0 (2), 1.5 (3), 2.0 (4), 3.0 (5) and 3.5 (6)

L: $S : S_0 = 100 : 1$; $t = 24$ °C; $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4$ mol/mol; $\nu_{\text{air}} = 95 \pm 2$ L/h

Выводы

1. Комплексные исследования шлама электролитического рафинирования вторичной меди выявили повышенное содержание меди — 55,12 %, что подтвердило актуальность работы по поиску эффективного способа ее извлечения из этого шлама. Обнаружена фаза $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, соответствующая брошантиту, сведения о которой применительно к шламам отсутствуют. Общее содержание серебра в шламе ЭРВМ составляет 2,43 %, при этом 69,1 % серебра находятся в металлическом состоянии, а остальная часть в форме хлорида. Содержания попутных компонентов PbSO_4 , BaSO_4 и SnO_2 составляют 13,52, 9,33 и 4,73 % соответственно.

2. На основании термодинамического анализа обоснована возможность эффективного и селективного извлечения меди из шламов ЭРВМ гидрометаллургическим методом в аммиачно-аммонийной системе без нагрева, определен состав исходных растворов реагентов гидрата аммиака

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, их расход, а также характеристики пульпы выщелачивания.

3. Технологическими исследованиями подтверждена эффективность рекомендуемых режимов низкотемпературного аммиачно-аммонийного выщелачивания ($\Theta = 4$ моль/моль, $\chi = 20$ % от СНК реакции (31)) и критериев контроля процесса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 0,72 \pm 0,01$ моль/л и ОВП пульпы $+260 \pm 10$ мВ относительно СВЭ (52 ± 10 мВ относительно ХСЭ), обеспечивающих 99,4 %-ное извлечение меди и отсутствие перехода серебра в раствор выщелачивания.

4. Исследованиями кинетики процесса выщелачивания меди из шлама ЭРВМ определена кажущаяся энергия активации, равная $5 \pm 0,25$ кДж/моль, в интервале температур от 15 до 45 °С при суммарной концентрации буферной системы $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ 1 и 2 моль/л, а также порядок по реагенту, который при температуре 24 ± 1 °С составил $0,24 \pm 0,02$ и $0,91 \pm 0,05$ для $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ более 1,5 моль/л и менее 1,5 моль/л соответственно. Установлена смена режима выщелачивания с внешнедиффузионного на кинетический с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц при увеличении $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{NH}_4^+]$ с 0,5–1,5 до 1,5–3,5 моль/л и температуре 24 ± 1 °С. Определено уравнение формальной кинетики исследованного процесса.

Список литературы/References

- International Copper Study group (Monthly Press Release). Lisbon, 2024. URL: <https://icsg.org/press-releases/#> (accessed: 01.03.2024).
- International Copper Study group (Yearbook Press Release). Lisbon, 2023. URL: <https://icsg.org/press-releases/#> (accessed: 01.03.2024).
- International Copper Study group (The World Copper Factbook 2023). Lisbon, 2023. URL: <https://icsg.org/copper-factbook/> (accessed: 01.03.2024).
- Hunt A.J., Matharu A.S., King A.H., Clark J.H. The importance of elemental sustainability and critical element recovery. *Green Chemistry*. 2015;17:1949–1950. <https://doi.org/10.1039/C5GC90019K>
- Copper Market Analysis: The pathway for copper to 2030. RFC Ambrian, 2022. 30 p.
- Ванюков А.В., Уткин Н.И. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. Челябинск: Металлургия. Челябинское отд-ние, 1988. 432 с.
- Мастюгин С.А., Набойченко С.С., Ласточкина М.А. Шламы электролитического рафинирования меди. Екатеринбург: УрФУ, 2013. 258 с.
- Schlesinger M.E., Sole K.C., Davenport W.G., Alvear Flores G.R.F. Extractive metallurgy of copper. Sixth edition. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2022. 572 p.
- Adams M.D. Advances in gold ore processing. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2005. 1028 p.
- Tesfaye F., Lindberg D., Hamuyuni J., Taskinen P., Hupa L. Improving urban mining practices for optimal recovery of resources from e-waste. *Minerals Engineering*. 2017;111:209–221. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.06.018>
- Cooper W.C. The treatment of copper refinery anode slimes. *JOM*. 1990;42:45–49. <https://doi.org/10.1007/BF03221054>
- Habashi F. Handbook of extractive metallurgy. Vol. II: Primary metals, secondary metals, light metals. Weinheim, 1997.
- Петров Г.В., Беленький А.М., Андреев Ю.В., Ковалев В.Н. Современное состояние и технологические перспективы переработки медеэлектролитных шламов. *Труды СПбГТУ*. 2009;510:70–73. Petrov G.V., Belen'kiy A.M., Andreev Yu.V., Kovalev V.N. Current status and technological prospects for processing electrolytic copper refining slimes. *Trudy SPbGTU*. 2009;510:70–73. (In Russ.).
- Ляпищев Ю.Б. Современное состояние переработки электролитных шламов медного производства. *Записки Горного института*. 2006;2(167): 245–247. Lyapishchev Yu.B. Current status of processing electrolytic copper refining slimes. *Zapiski Gornogo instituta*. 2006;2(167):245–247. (In Russ.).
- Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 14-2020 «Производство драгоценных металлов». М.: Бюро НДТ, 2020. 153 с.
- Чантурия В.А., Шадрюнова И.В., Горлова О.Е. Инновационные процессы глубокой и комплексной переработки техногенного сырья в условиях новых экономических вызовов. В сб.: *Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов*: Матер. Междунар. научно-практ. конф. Алматы, 2018. С. 7–13.
- Романова О.А. Сиротин Д.В. Цифровое обеспечение металлургического комплекса Урала в условиях развития индустрии 4.0. В сб.: *Российские регионы в фокусе перемен*: Сб. докл. XIV Междунар. конф. (г. Екатеринбург, 14–16 нояб. 2019 г.). Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2020. С. 729–732.
- Lobanov V.G., Naumov K.D., Korolev A.A. Theory of copper-electrolyte slimes decoppering in the presence

- of hydrogen peroxide. *Materials Science Forum*. 2019;946:585–590.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.585>
19. Набойченко С.С., Карелов С.В., Мамяченков С.В., Заузолков И.В. Переработка медьсодержащих лома и отходов с комплексным извлечением цветных металлов. М.: ЦНИИЦМЭИ, 1990. 27 с.
 20. Набойченко С.С., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. М.: Металлургия, 1974. 272 с.
 21. Lu Benjamin C.-Y., Graydon W.F. Rates of copper dissolution in aqueous ammonium hydroxide solutions. *Journal of the American Chemical Society*. 1955;77(23):6136–6139.
<https://doi.org/10.1021/ja01628a012>
 22. Lane R.W., McDonald H.J. Kinetics of the reaction between copper and aqueous ammonia. *Journal of the American Chemical Society*. 1946;68(9):1609–1704.
<https://doi.org/10.1021/ja01213a005>
 23. Halpern J. Kinetics of the dissolution of copper in aqueous ammonia. *Journal of The Electrochemical Society*. 1953;100(10):421–428.
<https://doi.org/10.1149/1.2780873>
 24. Кляйн С.Э., Карелов С.В., Чемезова Т.А., Дорошкевич А.П. Кинетика окисления металлической меди куприонами в аммиачно-сульфатных растворах. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1978;(1):27–31.
 Klein S.E., Karelov S.V., Chemezova T.A., Doroshkevich A.P. Kinetics of oxidation of metallic copper by cupriions in ammonia sulfate solutions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 1978;(1):27–31. (In Russ.).
 25. Набойченко С.С., Богдашев В.Ф. Кинетика растворения медно-цинковых сплавов в аммиачной среде при повышенных температурах при повышенных температурах и давлении кислорода. *Журнал прикладной химии*. 1976; 49(5):1028–1031.
 Naboychenko S.S., Bogdashev V.F. Kinetics of dissolution of copper-zinc alloys in an ammonia environment at elevated temperatures at elevated temperatures and oxygen pressure. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1976;49(5):1028–1031. (In Russ.).
 26. Набойченко С.С., Богдашев В.Ф., Худяков И.Ф. Исследование кинетики растворения сплавов Cu–Sn в сернокислых и аммиачных растворах при повышенных температурах и давлении кислорода. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1975;6:35–39.
 Naboychenko S.S., Bogdashev V.F., Khudyakov I.F. Study of the kinetics of dissolution of Cu–Sn alloys in sulfuric acid and ammonia solutions at elevated temperatures and oxygen pressure. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 1975;6:35–39. (In Russ.).
 27. Батсайхан Ш., Набойченко С.С. Показатели аммиачного автоклавного выщелачивания медного полиметаллического концентрата. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1992;(5/6):38–40.
 Batsaikhan Sh., Naboychenko S.S. Indicators of ammonia autoclave leaching of copper polymetallic concentrate. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 1992;(5/6):38–40. (In Russ.).
 28. Железнова А.Н., Ильин А.А., Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Комаров Ю.М. Низкотемпературное окисление меди в процессе механохимической активации в паро-аммиачно-кислородной среде. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2013;56(4):43–47.
 Zheleznova A.N., Ilyin A.A., Ilyin A.P., Smirnov N.N., Komarov Yu.M. Low-temperature oxidation of copper in the process of mechanochemical activation in a steam-ammonia-oxygen environment. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2013;56(4):43–47. (In Russ.).
 29. Meng X., Han K.N. The principles and applications of ammonia leaching of metals: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 1996;16:23–61.
<https://doi.org/10.1080/08827509608914128>
 30. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов: Учеб. пособие для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 464 с.
 31. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2008. 685 с.
 32. Медведев А.С., Богатырева Е.В. Теория гидрометаллургических процессов: Теория и практика гидрометаллургических процессов, лежащих в основе производства цветных и редких металлов: Учеб. пособие. М.: Изд. Дом МИСИС, 2009. 347 с.
 33. Файнберг С.Ю. Анализ руд цветных металлов. 2-е изд., исправ. и доп. М.: Металлургиздат, 1953. 832 с.
 34. Пискарева С.К., Барашков К.М., Ольшанова К.М. Аналитическая химия: Учеб. для сред. спец. учеб. заведений. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1994. 384 с.
 35. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1971. 456 с.
 36. Zittlau A.H., Shi Q., Boerio-Goates J., Woodfield B.F., Majzlan J. Thermodynamics of the basic copper sulfates antlerite, posnjakite, and brochantite. *Geochemistry*. 2013;73(1):39–50.
<https://doi.org/10.1016/j.chemer.2012.12.002>
 37. Глинка Н.Л. Общая химия: Учеб. пос. для вузов. Л.: Химия, 1988. 704 с.
 38. Raymond B. Chemical amendment of dairy cattle slurry for the control of phosphorus in runoff from grassland: Diss. of Doctor of Philosophy. Ireland: University of Galway, 2015.

39. Алексеев В.Н. Количественный анализ. Изд. 4-е, перераб. М.: Химия, 1972. 504 с.
40. Набойченко С.С., Ни Л.П., Шнейерсон Я.М., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2002. 940 с.
41. Перетрутов А.А., Петровский А.М., Чубенко М.Н., Ким П.П., Калачев Н.А., Литова Т.В. Имманентные свойства аммиачно-аммонийных водных растворов аммиакатов меди. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2018;12:219—224. Peretrutov A.A., Petrovsky A.M., Chubenko M.N., Kim P.P., Kalachev N.A., Litova T.V. Inherent properties of ammonia-ammonium aqueous solutions of copper ammonia. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*. 2018;12:219—224. (In Russ.).
42. Гройсман А.Ш., Хомутов Н.Е. Растворимость кислорода в растворах электролитов. *Успехи химии АН СССР*. 1980;59(8):1217—1250. Groysman A.Sh., Khomutov N.E. Solubility of oxygen in electrolyte solutions. *Uspekhi Khimii AN SSSR*. 1980;59(8):1217—1250. (In Russ.).
43. Narita E., Lawson F., Han K.N. Solubility of oxygen in aqueous electrolyte solutions. *Hydrometallurgy*. 1983;10:21—37. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(83\)90074-9](https://doi.org/10.1016/0304-386X(83)90074-9)
44. Tromans D. Oxygen solubility modelling in ammoniacal leaching solutions: leaching of sulphide concentrates. *Minerals Engineering*. 2000;13(5):497—515. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00031-5)
45. Терешкин В., Фантгоф Ж., Григорьева Л. Травление печатных плат и регенерация травильных растворов. *Технологии в электронной промышленности*. 2007;3:26—29. Tereshkin V., Fantgof Zh., Grigorieva L. Etching of printed circuit boards and regeneration of etching solutions. *Tekhnologii v elektronnoi promyshlennosti*. 2007;3:26—29. (In Russ.).
46. Lin P., Werner J., Ali Z.A., Bertuccim L., Groppo J. Kinetics and modeling of counter-current leaching of waste random-access memory chips in a Cu—NH₃—SO₄ system utilizing Cu(II) as an oxidizer. *Materials*. 2023;16:6274. <https://doi.org/10.3390/ma16186274>
47. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии. Т. 1: Теоретические основы. М.: Металлургия, 1975. 231 с.
48. Тарганов И.Е. Солодовников М.А., Трошкина И.Д. Окислительное выщелачивание рения из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(5):25—33. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-25-33> Targanov I.E. Solodovnikov M.A., Troshkina I.D. Oxidative leaching of rhenium from grinding waste of rhenium-containing superalloys. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(5):25—33. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-25-33>
49. Тарганов И.Е., Трошкина И.Д. Кинетика серно-кислотного выщелачивания никеля из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021;27(4):24—31. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-24-31> Targanov I.E., Troshkina I.D. Kinetics of sulfuric acid leaching of nickel from grinding waste of rhenium-containing superalloys. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2021;27(4):24—31. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-24-31>
50. Kurniawan K., Lee J., Kim J., Kim R., Kim S. Leaching kinetics of selenium, tellurium and silver from copper anode slime by sulfuric acid leaching in the presence of manganese(IV) oxide and graphite. *Materials Proceedings*. 2021;3(1):16. <https://doi.org/10.3390/IEC2M-09233>
51. Schosseler J., Trentmann A., Frienrich B., Hahn K., Wotruba H. Kinetic investigation of silver recycling by leaching from mechanical pre-treated oxygen-depolarized cathodes containing PTFE and nickel. *Metals*. 2019;9(2):187. <https://doi.org/10.3390/met9020187>
52. Shu Q., Zhang J., Yan B., Liu J. Phase formation mechanism and kinetics in solid-state synthesis of undoped and calcium-doped lanthanum manganite. *Materials Research Bulletin*. 2009;44(3):649—653. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.06.022>
53. Free M.L. *Hydrometallurgy: Fundamentals and applications*. USA, NJ: John Wiley & Sons, 2013. 432 p.
54. Вольдман Г.М. Об использовании уравнения Ерофеева—Колмогорова для описания кинетики гетерогенных процессов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1973;6:91—96. Voldman G.M. On the use of the Erofeev-Kolmogorov equation to describe the kinetics of heterogeneous processes. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 1973;6:91—96. (In Russ.).
55. Sun Z., Cao H., Venkatesan P., Jin W., Xiao Y., Sietsma J., Yang Y. Electrochemistry during efficient copper recovery from complex electronic waste using ammonia based solutions. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2016;11:308—316. <https://doi.org/10.1007/s11705-016-1587-x>
56. Habashi F. Kinetics and mechanism of copper dissolution in aqueous ammonia. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1963;67(4):402—406. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19630670412>
57. Каковский И.А., Набойченко С.С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. Алма-Ата: Наука, 1986. 272 с.

58. Zembura Z., Piotrowski A., Kolenda Z. A mass transfer model for the autocatalytic dissolution of a rotating copper disc in oxygen saturated ammonia solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1990;20: 365–369.
<https://doi.org/10.1007/BF01076042>
59. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Добрян М.А., Даченко В.В., Пшеничная С.В. Процесс химического растворения меди в аммиачных растворах. *Вестник Харьковского национального университета*. 2006;731:230–237.
Larin V.I., Khabotova E.B., Dobriyan M.A., Datsenko V.V., Pshenichnaya S.V. The process of chemical dissolution of copper in ammonia solutions. *Vestnik Khar'kovskogo natsional'nogo universiteta*. 2006;731:230–237. (In Russ.).
60. Ekmekyapar A., Oya R., Kunkul A. Dissolution kinetics of an oxidized copper ore in ammonium chloride solution. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. 2003;17(4):261–266.
<https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.593>
61. Wei L., Tang M., Tang C., He J., Yang S., Yang J. Dissolution kinetics of low grade complex copper ore in ammonia-ammonium chloride solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010;20:910–917.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60235-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60235-1)
62. Kunkul A., Muhtar Kocakerim M., Yapici S., Demirbag A. Leaching kinetics of malachite in ammonia solutions. *International Journal of Mineral Processing*. 1993;41:167–182. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(94\)90026-4](https://doi.org/10.1016/0301-7516(94)90026-4)
63. Bingol D., Canbazoglu M., Aydogan S. Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching. *Hydrometallurgy*. 2005;76:55–62.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.09.006>
64. Перетрутов А.А., Ксандров Н.В., Гагарина Т.Б., Чубенко М.Н., Ким П.П. Термодинамические и кинетические основы аммиачно-аммонийного извлечения соединений цинка и меди из техногенных. *Труды Нижегородского государственного технического университета им. П.Е. Алексеева*. 2013;2:228–236.
Peretrutov A.A., Ksandrov N.V., Gagarina T.B., Chubenko M.N., Kim P.P. Thermodynamic and kinetic basis of ammonia-ammonium extraction of zinc and copper compounds from technogenic ones. *Trudy Nizhegorodskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. P.E. Alekseeva*. 2013;2:228–236. (In Russ.).

Информация об авторах

Степан Олегович Выдыш – аспирант кафедры цветных металлов и золота, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС).

<https://orcid.org/0009-0007-4742-3966>

E-mail: vydyshso@yandex.ru

Елена Владимировна Богатырева – д.т.н., проф., доцент кафедры цветных металлов и золота, НИТУ «МИСИС».

<https://orcid.org/0000-0003-2753-3424>

E-mail: Helen_Bogatureva@mail.ru

Information about the authors

Stepan O. Vydish – Postgraduate Student of the Department of Non-Ferrous Metals and Gold, National University of Science and Technology «MISIS» (NUST MISIS).

<https://orcid.org/0009-0007-4742-3966>

E-mail: vydyshso@yandex.ru

Elena V. Bogatyreva – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Non-Ferrous Metals and Gold, NUST MISIS.

<https://orcid.org/0000-0003-2753-3424>

E-mail: Helen_Bogatureva@mail.ru

Вклад авторов

С.О. Выдыш – подготовка и проведение экспериментов, написание текста статьи.

Е.В. Богатырева – формирование основной концепции, определение цели работы, проведение экспериментов, корректировка текста и выводов.

Contribution of the authors

S.O. Vydish – defined the purpose of the work, conducted experiments, wrote the article.

E.V. Bogatyreva – defined the purpose of the work, conducted experiments, wrote the article.

Статья поступила в редакцию 25.04.2024 г., доработана 15.07.2024 г., подписана в печать 23.07.2024 г.

The article was submitted 25.04.2024, revised 15.07.2024, accepted for publication 23.07.2024