

Восточно-Казахстанский технический университет
имени Д. Серикбаева

УДК 669.334

На правах рукописи

КУРМАНГАЛИЕВ ДАМИР БОЛАТОВИЧ

**Исследование и разработка технологии извлечения ценных
компонентов из металлургических шлаков методом
электрохимического гидрохлорирования**

8D07202 – Металлургия

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:

Доктор PhD,
ассоциированный профессор, профессор
«Международной школы инженерии»
Абдулина Сауле Амангельдыевна
НАО «Восточно-Казахстанский
технический университет имени
Д.Серикбаева».

д.т.н., старший научный
сотрудник, заведующий кафедрой
Мамяченков Сергей Владимирович
Уральского Федерального Университета
имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина.

Республика Казахстан
Усть-Каменогорск, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ОПРЕДЕЛЕНИЯ	5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	6
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1 НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ И АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕЖАЛЫХ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ	15
1.1 Обзор гидрометаллургических методов переработки медеплавильных шлаков	15
1.2 Физико-химические основы процесса электрохимического гидрохлорирования	20
1.3 Процессы на аноде и катоде в растворе хлорида натрия.....	20
1.4 Активный хлор в растворе и его взаимодействие с сульфидами меди..	22
1.5 Фазовый состав меди и его влияние на извлечение	23
1.6 Поведение железа и обеспечение селективности процесса.....	24
1.7 Регенерация электролита и замкнутый цикл процесса	25
1.8 Сравнение электрохимического гидрохлорирования с альтернативными методами	26
1.9 Выводы по главе.....	28
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	30
2.1 Пробоподготовка и методы анализа шлака.....	30
2.2 Методы предконцентрации.....	31
2.3 Методика электрохимического гидрохлорирования.....	32
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	40
3.1 Вещественный состав лежалого шлака Балхашского медеплавильного завода.....	40
3.2 Предконцентрация лежалого шлака БМЗ физическими методами	44
3.3 Обоснование выбора меди в качестве целевого компонента.....	51
3.4 Поисковые однофакторные исследования электрохимического гидрохлорирования	53
3.5 Кислотность и селективность разделения меди и железа	65
3.6 Многофакторная оптимизация режима процесса.....	68
3.7 Распределение компонентов между продуктами процесса.....	77

3.8 Дополнительно исследованный лежалый шлак Жезказганского медеплавильного завода	79
3.9 Выводы по результатам экспериментальных исследований.....	84
ГЛАВА 4 ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕЖАЛОГО ШЛАКА	87
4.1 Принципиальная схема переработки	87
4.2 Исходные данные и условия расчёта	88
4.3 Прямые технологические затраты.....	89
4.4 Затраты передела получения катодной меди	90
4.5 Капитальные вложения, косвенные расходы и амортизация.....	90
4.6 Маржа и рентабельность	91
4.7 Выводы по главе 4	92
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	93
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	97
ПРИЛОЖЕНИЕ А – Акт о проведении испытаний	105
ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Патент на полезную модель №12292 «Способ переработки металлургических шлаков»	108
ПРИЛОЖЕНИЕ В – Письмо о заинтересованности в результатах от филиала РГП «КПМС РК» ВНИИцветмет.....	110

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

Правила присуждения ученых степеней, утвержденные приказом Министерства образования и науки Республики Казахстан.

ГОСТ 7.32-2001 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 7.12-93 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 4233-77 – Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 3118-77 – Реактивы. Кислота соляная. Технические условия.

ГОСТ 4204-77 – Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 4461-77 – Реактивы. Кислота азотная. Технические условия.

ГОСТ 4525-77 – Реактивы. Кальций хлористый. Технические условия.

ГОСТ 4658-73 – Реактивы. Ртуть. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 – Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 10157-2016 – Аргон газообразный и жидкий. Технические условия.

ГОСТ 859-2014 – Медь. Марки.

ГОСТ 15113.1-77 – Материалы углеродные. Методы анализа.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

активный хлор – совокупность окислительных форм хлора, присутствующих в водном растворе (молекулярный хлор, хлорноватистая кислота, гипохлорит-ион, трихлорид-ион), обладающих способностью окислять сульфидные минералы;

выщелачивание – гидрометаллургическая операция, основанная на переводе в раствор одного или нескольких компонентов из твердого вещества;

гидролиз – реакция взаимодействия ионов растворённого вещества с водой, сопровождающаяся образованием малорастворимых гидроксидов и изменением кислотности раствора;

диаграмма Пурбе – диаграмма зависимости электродного потенциала от водородного показателя, отражающая области термодинамической устойчивости фаз в водных системах;

катодный осадок – твёрдый продукт, образующийся на поверхности катода в процессе электролиза;

кек – твёрдый остаток, получаемый при разделении пульпы на жидкую и твёрдую фазы после операции выщелачивания;

лежалый шлак – шлак металлургического производства, направленный на длительное хранение в шлаковый отвал, подвергавшийся атмосферному воздействию и не возвращаемый в технологический процесс, в отличие от текущего шлака, поступающего непосредственно с плавильного передела;

плотность тока – отношение силы тока к площади рабочей поверхности электрода;

селективность процесса – отношение степени извлечения целевого компонента к степени извлечения сопутствующего компонента, характеризующее избирательность разделения;

соотношение Ж:Т – отношение объёма жидкой фазы к массе твёрдой фазы в пульпе;

степень извлечения – отношение массы компонента, перешедшего в целевой продукт, к его массе в исходном материале, выраженное в процентах;

фазовый состав – распределение элемента по формам его химического связывания в материале;

хлорокомплекс – комплексное соединение, образуемое ионом металла с хлорид-ионами в качестве лигандов;

электрохимическое гидрохлорирование – гидрометаллургический процесс выщелачивания, в котором окислитель – активный хлор – генерируется непосредственно в реакционном объёме путём электролиза раствора хлорида натрия.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

БМЗ – Балхашский медеплавильный завод
ВНИИцветмет – Восточный научно-исследовательский горно-металлургический институт цветных металлов
ЖМЗ – Жезказганский медеплавильный завод
Ж:Т – отношение жидкого к твёрдому
КО – катодный осадок
СВЭ – стандартный водородный электрод
ТОО – товарищество с ограниченной ответственностью
ЭХГ – электрохимическое гидрохлорирование
А – ампер (единица силы тока)
 A/m^2 – ампер на квадратный метр (единица плотности тока)
В – вольт (единица электрического напряжения)
г – грамм (единица массы)
г/л – грамм на литр (единица концентрации)
г/т – грамм на тонну (единица содержания)
кВт·ч – киловатт-час (единица энергии)
кг – килограмм (единица массы)
мин – минута (единица времени)
мл – миллилитр (единица объёма)
мм – миллиметр (единица длины)
об/мин – оборот в минуту (единица частоты вращения)
т – тонна (единица массы)
тг – тенге (денежная единица Республики Казахстан)
ч – час (единица времени)
Е – электродный потенциал
I – сила тока
j – плотность тока
pH – водородный показатель
U – напряжение на электрохимической ячейке
XRD – рентгенофазовый анализ
 β – селективность процесса
 ε – степень извлечения
 τ – продолжительность процесса

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния научной проблемы.

Медь является одним из системообразующих цветных металлов, определяющих развитие электротехнической, электронной, машиностроительной и аэрокосмической промышленности, а также технологий низкоуглеродной энергетики. На фоне устойчивого роста потребления меди качество минерально-сырьевой базы последовательно снижается. Среднее содержание Cu в добываемых рудах сократилось с 8-10 % в XIX в. примерно до 4 % в начале XX в., 1,0-1,2 % в 1980-е гг., 0,6-0,8 % к началу XXI в. и 0,52 % в 2022 г. по данным Международной исследовательской группы по меди и Геологической службы США [1]. Одновременное снижение содержания металла в рудах, сокращение числа вновь разведанных месторождений и рост спроса формируют риск дефицита меди, который к 2035 г. оценивается до 30 % [2]. В этих условиях вовлечение в переработку нетрадиционных источников меди – техногенных отходов металлургического производства – приобретает особую научную и практическую значимость.

Медеплавильные шлаки представляют собой крупнотоннажный техногенный продукт медной промышленности. При получении 1 т меди образуется около 2,2-3,0 т шлака [3]. На территории Республики Казахстан в отвалах медеплавильных предприятий накоплены десятки миллионов тонн материала с остаточным содержанием меди 0,7-1,0 %, цинка до 2,5 %, а также свинца, благородных металлов и других сопутствующих элементов. Применяемые технологии переработки шлаков, основанные преимущественно на пирометаллургическом обеднении и флотации [4], ориентированы главным образом на возврат медьсодержащего продукта в основной медеплавильный цикл и не обеспечивают самостоятельного комплексного извлечения компонентов из отвального материала. Большинство технологических работ выполнено на текущих шлаках действующего производства; работы по шлакам, долго пролежавшим в отвалах, рассмотрены в подразделе 1.1. При длительном атмосферном воздействии окислительные изменения поверхности медьсодержащих сульфидов изменяют их реагентную активность и могут снижать эффективность флотационного извлечения. Поэтому вещественный состав лежалого шлака требуется изучать отдельно. Флотация обеспечивает извлечение главным образом раскрытых сульфидных фаз меди, тогда как тонковкрапленная и структурно связанная медь частично сохраняется в хвостах. В настоящей работе основным количественным критерием эффективности принят баланс по меди, а распределение свинца, цинка и мышьяка между твёрдым остатком, продуктивным фильтратом и катодным продуктом использовано для оценки комплексности и селективности процесса.

Гидрометаллургические методы позволяют извлекать ценные компоненты из шлаков селективно и при умеренных энергозатратах [5]. Среди гидрометаллургических подходов хлоридные методы выщелачивания отличаются высокой селективностью по меди и устойчивостью растворимых хлоро-

комплексов, однако их промышленное применение ограничено необходимостью транспортировки и хранения газообразного хлора. Это ограничение снимается при переходе к электрохимическому гидрохлорированию, в котором активный хлор генерируется непосредственно в рабочем растворе по мере прохождения электрического тока из недорогого хлорида натрия путём электролиза. Метод теоретически и экспериментально проработан применительно к золотосодержащим, медно-кобальтовым и редкометалльным рудам, хвостам обогащения, медно-никелевым шламам и медьсодержащим отходам, однако данных о его применении к медеплавильным шлакам в доступной литературе не найдено.

Основание и исходные данные для разработки темы.

Основанием для разработки темы послужили: устойчивый рост потребности промышленности Республики Казахстан в меди и сопутствующих цветных металлах; накопление значительных объёмов медеплавильных шлаков в отвалах действующих предприятий; недостаточная эффективность существующих промышленных технологий переработки шлаков; научные предпосылки, заложенные в работах современных казахстанских и зарубежных исследователей в области гидрометаллургии и хлоридной переработки техногенного сырья цветной металлургии. Исходными данными для разработки темы являются результаты предварительных физико-химических и минералогических исследований лежалого шлака Балхашского медеплавильного завода и дополнительно исследованного шлака Жезказганского медеплавильного завода, выполненных в лабораториях Восточного научно-исследовательского горно-металлургического института цветных металлов «ВНИИцветмет» и опубликованных автором в рецензируемых научных изданиях.

Обоснование необходимости проведения научно-исследовательской работы.

Анализ опубликованной литературы и патентных источников показал, что данных о применении электрохимического гидрохлорирования к медеплавильным шлакам в доступной литературе не найдено. Известные работы по электрохлоринации посвящены преимущественно золотосодержащим сульфидным рудам и концентратам, лежалым хвостам обогащения, медно-кобальтовым концентратам и медно-никелевым шламам, а также металлической меди и отходам печатных плат – материалам с другой фазовой структурой и иным распределением ценных компонентов по сравнению с фаялитовыми медеплавильными шлаками. Для разработки технологии переработки шлаков методом электрохимического гидрохлорирования необходимо: установить теоретически достижимые показатели извлечения с учётом фазового состава; экспериментально определить оптимальные технологические параметры процесса; оценить технико-экономическую эффективность разработанной технологии. Эти задачи определяют необходимость проведения настоящего диссертационного исследования.

Сведения о научно-техническом уровне разработки.

Уровень разработки оценивался на основании анализа отечественных и зарубежных публикаций за 1955-2026 годы. Используются материалы баз данных

Web of Science, Scopus, ScienceDirect, MDPI, eLIBRARY.ru, системы Google Scholar, патентные базы Казахстана, России и зарубежных стран, монографические издания и научно-технические отчёты профильных научно-исследовательских организаций. Установлено, что разрабатываемая в диссертации технология электрохимического гидрохлорирования медеплавильных шлаков соответствует мировому уровню исследований в области гидрометаллургии вторичного сырья цветной металлургии.

Сведения о метрологическом обеспечении.

Все аналитические и экспериментальные исследования выполнены с применением сертифицированного оборудования аккредитованной лаборатории Восточного научно-исследовательского горно-металлургического института цветных металлов «ВНИИцветмет» (Усть-Каменогорск). Используются методы рентгенофазового анализа (XRD, Bruker D8 Advance), оптической микроскопии в отражённом свете (поляризационный микроскоп Olympus BX 51 Pol., видеокамера SIMAGIS 2P-2C, система анализа изображений Mineral C-7), атомно-абсорбционной спектрометрии (PinAAcle 500, AAnalyst 400 PerkinElmer), атомно-эмиссионной спектрометрии (ДФС-8-3 с анализатором МАЭС), элементного анализа (ELEMENTRAC CS-i ELTRA). Достоверность результатов обеспечена проведением параллельных опытов с относительным расхождением не более 3 %, согласованностью экспериментальных данных с известными физико-химическими закономерностями и с результатами публикаций других авторов в смежных областях.

Актуальность темы исследования.

Объектом работы являются лежалые шлаки, накопленные в отвалах за годы работы медеплавильного производства. От текущих шлаков они отличаются тем, что при длительном хранении поверхность медьсодержащих сульфидов окисляется и покрывается вторичными фазами, а это снижает эффективность флотации. Известные технологические решения разработаны в основном для текущих шлаков, поэтому переносить их показатели на лежалый материал без экспериментальной проверки нельзя. Изменение состава и свойств шлаков при длительном хранении в отвалах рассмотрено в [6]. Целевым компонентом принята медь, а поведение сопутствующих компонентов рассматривается с точки зрения селективности процесса и экологической безопасности твёрдого остатка; обоснование приведено в подразделе 3.3.

Медь и сопутствующие цветные металлы остаются важной частью экономики Республики Казахстан [7], и при снижении качества первичного сырья растущую потребность промышленности в них [1, 2] приходится всё больше покрывать за счёт техногенных источников. На территории действующих предприятий цветной металлургии накоплены крупнотоннажные отвалы медеплавильных шлаков, которые загрязняют окружающую среду, а существующие промышленные технологии не обеспечивают достаточной глубины извлечения меди из лежалых шлаков.

Хлоридные методы перспективны для переработки шлаков, но требуют транспортировки и хранения газообразного хлора. При электрохимическом

гидрохлорировании это ограничение снимается, так как хлор получают непосредственно в растворе. Сведений о применении этого метода к медеплавильным шлакам в доступной литературе не найдено, поэтому технология переработки такого сырья требует научного обоснования. Направление исследования соответствует приоритетам государственной политики Республики Казахстан в области рационального использования природных ресурсов, развития обрабатывающей промышленности и экологической безопасности техногенных территорий [8].

Научная новизна работы.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

Выполнено комплексное исследование лежалого медеплавильного шлака Балхашского медеплавильного завода, позволившее установить его современное состояние после длительного хранения в отвале: фазовый и минералогический состав, формы нахождения меди и их изменения по сравнению с текущим шлаком. Показано, что физические методы предконцентрации (магнитная сепарация, гравитационное обогащение, флотация) не обеспечивают эффективного выделения меди из лежалого шлака, что обосновывает переход к его прямой химической переработке.

Впервые экспериментально доказана принципиальная возможность извлечения меди из лежалых медеплавильных шлаков электрохимическим гидрохлорированием с генерацией активного хлора непосредственно в пульпе из раствора хлорида натрия. Без предварительного обогащения и без постоянного дозирования соляной кислоты извлечение меди из лежалого шлака Балхашского медеплавильного завода составило 70,0 %, из лежалого шлака Жезказганского медеплавильного завода, исследованного дополнительно для проверки применимости метода к шлаку другого типа, – 45,0 %; различие извлечения согласуется с долей доступных форм меди в этих шлаках.

Установлено, что селективность разделения меди и железа при электрохимическом гидрохлорировании лежалого шлака обеспечивается управлением pH, а не расходом кислоты. Вскрытие меди протекает в кислой хлоридной среде при pH 1,2-1,5, а последующее повышение pH до 3,0-4,0 переводит железо(III) в твёрдый остаток при сохранении меди в растворе в виде хлоросложесков; верхней границей процесса является pH 4,0-4,5. Показано, что процесс протекает в автокислотном режиме. Кислота, образующаяся при окислении сульфидов, компенсирует катодное образование гидроксид-ионов, что позволяет исключить постоянное дозирование соляной кислоты без снижения извлечения меди. В установленном режиме в конечный продуктивный раствор переходит около 1,0 % исходного железа.

Выявлены закономерности влияния силы тока, концентрации хлорида натрия, продолжительности процесса и соотношения Ж:Т на извлечение меди и соизвлечение железа. Показано, что определяющим электрическим параметром является удельный заряд, отнесённый к массе шлака, а превышение достаточной электрической нагрузки или повышение концентрации NaCl до 300

г/дм³ не увеличивает извлечение меди, но усиливает растворение железосиликатной матрицы и перераспределение меди на катод.

Связь работы с другими научно-исследовательскими работами.

Диссертационная работа выполнена в рамках научно-исследовательской деятельности Восточно-Казахстанского технического университета им. Д. Серикбаева и Восточного научно-исследовательского горно-металлургического института цветных металлов «ВНИИцветмет». Отдельные результаты работы получены при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках грантового финансирования исследований молодых ученых по проекту «Жас ғалым» на 2025-2027 годы ИРН № AP25796667 «Разработка рациональной технологии извлечения ценных компонентов из шлаков медеплавильного производства Казахстана». Тематика исследования соответствует приоритетным направлениям развития науки в области металлургии и обогащения полезных ископаемых в Республике Казахстан.

Цель работы.

Научное обоснование и разработка технологии извлечения меди из лежалых шлаков Балхашского медеплавильного завода методом электрохимического гидрохлорирования, обеспечивающей более высокое извлечение меди по сравнению с физическими методами обогащения и ограничение перехода железа в раствор.

Объект исследования.

Лежалые медеплавильные шлаки Балхашского (основной объект) и Жезказганского (дополнительный объект для проверки применимости метода к шлаку другого типа) медеплавильных заводов ТОО «Kazakhmys Smelting».

Предмет исследования.

Предметом исследования являются физико-химические закономерности электрохимического гидрохлорирования лежалых медеплавильных шлаков, влияние технологических параметров на извлечение меди и селективность разделения Cu/Fe, а также технологические основы переработки лежалых медеплавильных шлаков данным методом. Поведение сопутствующих компонентов – железа, цинка, свинца, мышьяка и благородных металлов – исследовалось как фактор селективности процесса и экологической безопасности твёрдого остатка, а не как самостоятельная задача извлечения.

Задачи исследования

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе сформулированы и решены следующие задачи:

Исследовать вещественный (фазовый, минералогический, химический, гранулометрический) состав и формы нахождения меди в лежалых шлаках Балхашского и Жезказганского медеплавильных заводов; оценить применимость магнитной сепарации, гравитационных методов и флотации для предконцентрации.

Дать теоретическое обоснование электрохимического гидрохлорирования шлака: генерация активного хлора, окислительное вскрытие сульфидов

меди, термодинамика железа и обеспечение селективности Cu/Fe через контроль pH.

В поисковых однофакторных опытах установить влияние тока, концентрации NaCl, продолжительности и соотношения Ж:Т на извлечение меди и переход железа.

Уточнить параметры режима по плану Бокса-Бенкена и определить итоговые условия, обеспечивающие максимальное извлечение меди при минимальном переходе железа в раствор.

Проверить найденный режим на лежалом шлаке Жезказганского медеплавильного завода и установить связь фазового состава меди с достигаемым извлечением.

Выполнить балансовые испытания с составлением материальных балансов по меди, свинцу и цинку и оценить распределение мышьяка и железа по продуктам.

Выполнить предварительную технико-экономическую оценку переработки лежалого шлака применительно к условиям Балхашского медеплавильного завода.

Методологическая база исследования

Методологическую базу исследования составили:

Анализ научно-технической и патентной литературы по хлоридной и электрохимической переработке медьсодержащего сырья и шлаков;

Термодинамическое моделирование: построение диаграмм E–pH систем Cu–Cl–H₂O и Fe–H₂O в программном комплексе HSC Chemistry;

Изучение вещественного состава: рентгенофазовый анализ (Bruker D8 Advance), оптическая микроскопия в отражённом свете, химический фазовый анализ, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия;

Методы предконцентрации: магнитная сепарация, гравитационное обогащение, флотация;

Лабораторные опыты электрохимического гидрохлорирования с балансовым контролем продуктов;

Планирование эксперимента: поисковые однофакторные опыты и план Бокса-Бенкена с регрессионным анализом;

Укрупнённая технико-экономическая оценка.

Положения, выносимые на защиту.

На защиту выносятся следующие положения:

Определено текущее состояние лежалых шлаков Балхашского и Жезказганского медеплавильных заводов – вещественный состав, формы нахождения меди и сопутствующих металлов, структура; доказана неэффективность физических методов предконцентрации для глубокого извлечения меди, что обосновывает переход к химическому вскрытию.

Электрохимическое гидрохлорирование впервые применено к медеплавильным шлакам и показано, что активный хлор, генерируемый на аноде непосредственно в пульпе из хлорида натрия, вскрывает сульфидные фазы меди без внешней подачи хлора; в координатах E–pH установлена область, в кото-

рой медь остаётся в растворе, а железо(III) гидролизуеться. Также изучено поведение других ценных металлов (свинца, цинка и серебра) при обработке шлака; переход золота в раствор не зафиксирован.

Селективное разделение меди и железа при электрохимическом гидрохлорировании шлаков впервые научно обосновано и экспериментально подтверждено: оно достигается управлением естественным изменением рН в автокислотном режиме, подобранном в поисковых опытах и не требующем постоянного дозирования кислоты.

Извлечение меди и поведение железа определяются совместным действием тока, концентрации хлорида натрия, продолжительности и соотношения Ж:Т: выше оптимума каждый из этих параметров усиливает побочные процессы без существенного прироста извлечения меди, поэтому режим определяется совместной оптимизацией тока, концентрации NaCl и продолжительности по плану Бокса-Бенкена при Ж:Т = 6:1. Эти закономерности впервые установлены для медеплавильных шлаков на электролизёре оригинальной конструкции, а установленный режим проверен на шлаке Жезказганского завода и подтверждён материальными балансами.

Переработка лежалого медеплавильного шлака методом электрохимического гидрохлорирования принципиально реализуема по схеме с замкнутым циклом по электролиту без постоянного дозирования соляной кислоты и, по предварительной оценке, экономически целесообразна в условиях Балхашского медеплавильного завода.

Практическая значимость работы

Практическая значимость диссертационной работы заключается в разработке технологии переработки лежалых медеплавильных шлаков, обеспечивающей повышенную глубину извлечения меди по сравнению с существующими промышленными методами переработки лежалых шлаков. Результаты работы могут быть использованы при проектировании промышленных установок переработки шлаков на действующих медеплавильных предприятиях Республики Казахстан и стран Содружества Независимых Государств. Полученные данные о физико-химических свойствах шлаков Балхашского медеплавильного завода и о закономерностях процесса электрохимического гидрохлорирования могут служить основой для дальнейших научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в области переработки техногенного сырья цветной металлургии.

Апробация работы.

Получен патент на полезную модель Республики Казахстан № 12292 бюллетень № 21 от 29.05.2026 года «Способ переработки металлургических шлаков».

По материалам диссертационной работы опубликовано 3 печатные работы, в том числе:

– статья в журнале, индексируемом в базе данных Scopus (Chemical Engineering (miscellaneous), квартиль Q2) и Web of Science:

1. Kurmangaliyev D., Abdulina S. Physicochemical characteristics of copper smelting slags from Kazakhstan and their potential for secondary resource recovery // Processes. – 2026. – Vol. 14, No. 1. – Art. 113.

– статьи в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан:

1. Kurmangaliyev D.B., Abdulina S.A., Mamyachenkov S.V. Promising methods for hydrometallurgical processing of copper slag // Complex Use of Mineral Resources. – 2022. – № 4(323). – P. 46-50.

2. Kurmangaliyev D.B., Abdulina S.A., Krykpaeva A.A., Mamyachenkov S.V. A method for extracting valuable components from copper smelter slag // Bulletin of D. Serikbayev EKTU. – 2023. – № 3. – P. 80-87.

Структура и объём диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка из 101 использованного источника и трёх приложений. Работа содержит 32 таблицы, 22 рисунка и 18 пронумерованных формул; объём без приложений составляет 104 страницы.

Личный вклад автора.

Личный вклад автора в проведённое исследование заключается в постановке цели и задач исследования, проведении аналитического обзора литературы, выполнении экспериментальных работ по физико-химической характеристике лежалых медеплавильных шлаков, проведении исследований по электрохимическому гидрохлорированию, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке научных публикаций и формулировке выводов диссертационной работы.

ГЛАВА 1 НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ И АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕЖАЛЫХ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ

1.1 Обзор гидрометаллургических методов переработки медеплавильных шлаков

Проблема переработки шлакоотвалов горно-металлургического производства относится к числу наиболее сложных и нерешённых задач современной цветной металлургии, так как эти отходы занимают значительные территории и оказывают негативное воздействие на окружающую среду. На каждую тонну произведённой меди образуется около 2,2 тонны медного шлака [3], а среднегодовое мировое производство медеплавильных шлаков составляет около 24,6 млн тонн [9]. Содержание ценных компонентов в них зачастую превосходит их концентрацию в добываемом рудном сырье, что на фоне роста стоимости цветных металлов и сокращения минерально-сырьевой базы делает переработку такого материала экономически привлекательной. Масштабы образования шлаков и их ресурсный потенциал рассмотрены в [6, 10], способы извлечения металлов из шлаков в [11, 12], использование шлака в производстве цемента и бетона в [13], комплексные способы переработки шлаков цветной металлургии в [14].

Шлаки медной плавки различных предприятий различаются по химическому составу и структуре в зависимости от типа обработки и элементного состава руд, концентратов и флюсов, однако обычно содержат около 1 % меди и 40 % железа. Основными компонентами являются оксид железа и диоксид кремния, присутствующие преимущественно в форме фаялита ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$); с медным шлаком связаны также значительные количества оксидов алюминия, магния, кальция, бария и незначительные количества цинка, титана и свинца [3].

Особое внимание в обзоре уделено лежалым и историческим шлакам, длительно хранившимся в отвалах, поскольку такой материал является объектом настоящего исследования. Рассмотрены изменения их вещественного состава при хранении и опыт их флотационной и гидрометаллургической переработки. Для выявления общих закономерностей в обзоре рассмотрены также исследования текущих медеплавильных шлаков.

Обобщение данных о поведении медеплавильных шлаков в условиях хранения приведено в обзоре [15]. При атмосферном воздействии в шлаковых отвалах протекают окисление сульфидных включений, частичное растворение стекловидной и силикатной фаз и образование вторичных минералов; те же процессы описаны в обзоре [16]. Исследование шлаков заброшенных медных рудников Вермонта и района Дактаун (США) показало, что состав растворов, образующихся при выветривании шлака, определяется растворением силикатных и оксидных фаз, окислением сульфидов и осаждением вторичных фаз; концентрация меди в лабораторных выщелатах достигала 1800 мкг/л [17]. В исторических медных шлаках Нижней Силезии (Польша) зафиксировано за-

мещение сульфидов вторичными оксигидроксидами железа [18]. Состав и выщелачиваемость металлов при разных рН для исторических и современных медных шлаков Польши сопоставлены в [19], исторические шлаки Старого медного бассейна изучены в [20].

Аналогичные изменения описаны для отвалов уральских медеплавильных заводов. На поверхности шлаков Среднеуральского медеплавильного завода развиваются «медная зелень» и халькантит; при флотационной переработке шлака извлечение в сульфидный концентрат составляет не более 60 %, вследствие чего к 2012 г. на предприятии накоплено около 10 млн т хвостов флотации шлака («технического песка») [21]. В шлаках Полевского металлургического завода, образовавшихся в 1920-х гг., отмечены плёнки вторичной «медной зелени» и активное разложение шлаков, содержащих медно-цинковые сульфиды [22]. Для Карабашского медеплавильного завода указывается, что при содержании меди в шлаках около 0,4-0,5 % старые лежалые шлаки характеризуются более высоким (до 2 %) содержанием меди [23].

Технологическим следствием окисления поверхности сульфидов является снижение флотируемости лежалого материала. При переработке лежалых медьсодержащих хвостов из шлакохранилища (0,26-0,30 % Cu, медь преимущественно в халькопирите) прямая флотация обеспечивала извлечение меди лишь 30-35 %, что объяснено оксидными плёнками на поверхности халькопирита, препятствующими закреплению собирателя; включение стадии предварительной обработки для удаления плёнок, доизмельчения концентрата и перечисток позволило повысить извлечение до 71,5 % при содержании меди в концентрате 23,5 % [24]. Промышленная флотация шлака из основного шлакоотвала завода Эрнан Видела Лира (Чили) при содержании 0,58 % Cu обеспечила извлечение меди 72-76 %; медь в этом шлаке присутствует в виде механически захваченных зёрен борнита и халькопирита [25].

Гидрометаллургическая переработка исторических шлаков изучена преимущественно в сернокислых средах. Для древнего шлака Кюре (Турция; около 2,5 млн т; 0,98 % Cu, 0,49 % Co, 51,47 % Fe) прямое сернокислотное выщелачивание (120 г/л H₂SO₄, 60 °С, 2 ч) обеспечило извлечение 78 % Cu и 90 % Co, а сульфатизирующий обжиг при 200 °С с последующим водным выщелачиванием – 79 % Cu и 74 % Co при потере около половины массы шлака [26]; автоклавное окислительное выщелачивание исторического шлака Кюре повысило извлечение меди до 92,85 %, но сопровождалось гелеобразованием и затруднением фильтрации [27]. Для исторического шлака Цумеба (Намбия), накопленного в 1901-1964 гг. (около 0,35 % Cu), минералогические исследования показали, что медь находится в халькопирите и ковеллине, а также растворена в шлаковой матрице; на этой основе обоснована схема, включающая измельчение до крупности менее 106 мкм, флотацию меди и щелочное выщелачивание цинка и свинца [28]. Возможность (био)выщелачивания исторических медных шлаков как альтернативы их размещению в отвалах рассмотрена в [29].

Таким образом, по литературным данным изменения шлаков при хранении в отвалах проявляются прежде всего на поверхности частиц и сульфидных

включений. Образуются оксидные плёнки, вторичные оксигидроксиды железа и сульфаты меди. Глубина этих изменений зависит от срока хранения, климатических условий и крупности материала и может быть ограниченной; например, в историческом шлаке Цумеба и в шлаке из шлакоотвала завода Эрнан Видела Лира медь по-прежнему находится преимущественно в сульфидной форме [25, 28]. Вместе с тем даже поверхностное окисление, не изменяющее существенно долю сульфидной меди по данным химического фазового анализа, снижает эффективность флотации, поскольку оксидные плёнки препятствуют закреплению собирателя на поверхности сульфидов [24]; восстановление флотиремости требует дополнительной стадии обработки поверхности. Для процессов окислительного химического вскрытия, в которых сульфид окисляется реагентом в растворе, состояние поверхности можно рассматривать как менее критичный фактор, однако это предположение требует экспериментальной проверки. Опубликованные работы по лежалым шлакам носят преимущественно минералого-геохимический характер либо посвящены флотации и сернокислотному выщелачиванию. Вещественный состав лежалого шлака Балхашского медеплавильного завода и его отличия от текущего шлака рассматриваются в разделе 3.

Наряду с рассмотренными выше работами по лежалым шлакам в обзор включены методы, разработанные на текущих медеплавильных шлаках. Фазовая основа таких шлаков фаялит, магнетит и стекловидная фаза и носители меди сопоставимы с лежалым материалом, поэтому эти работы позволяют выявить общие закономерности: условия вскрытия сульфидной меди, причины соизвлечения железа и пределы извлечения, связанные с ферритной медью. В последние годы исследователи уделяют особое внимание гидрометаллургическим процессам извлечения ценных компонентов из металлургических шлаков. Исследования охватывают кислотное выщелачивание с различными окислителями, предварительную механическую и термическую активацию, применение органических кислот и биовыщелачивание. Сопоставление этих подходов требует одновременного учёта степени извлечения меди, селективности по отношению к железу, продолжительности процесса и сложности последующей очистки растворов. Обзор современного состояния гидрометаллургических способов переработки медных шлаков выполнен в работе [5].

Наиболее изученным направлением является сернокислотное выщелачивание, эффективность которого существенно зависит от применяемого окислителя. В работе [30] извлечение цветных металлов из измельчённого шлака (Лубумбаши, Демократическая Республика Конго) выполнялось тремя способами: выщелачиванием серной кислотой, при постоянной скорости подачи перекиси водорода и при постоянном окислительно-восстановительном потенциале; применение только H_2SO_4 обеспечивало за 2 часа извлечение около 60 % Cu, 90 % Co, 90 % Zn и 90 % Fe, тогда как комбинация H_2SO_4 и H_2O_2 повышала извлечение меди до 80 % при одновременном снижении соизвлечения железа до 5 %. Это важно, так как совместный переход железа в раствор – основной недостаток сернокислотных схем.

Селективность сернокислотного выщелачивания может быть существенно повышена за счёт подбора окислителя и последующего осаждения. Так, при переработке медеплавильного шлака провинции Гуандун (Китай) с использованием H_2SO_4 , окислителя NaClO_3 и нейтрализацией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ достигнуто извлечение около 98 % Co, 97 % Zn и 89 % Cu при растворении лишь 3,2% Si и 0,02 % Fe [31]. Следовательно, селективность по паре медь-железо во многом определяется выбором окислителя.

Отдельную группу составляют схемы с предварительной термической или механической активацией материала. Так, обжиг шлака с серной кислотой при 150 °C и соотношении кислота : шлак = 3 : 1 позволил за 2 часа извлечь 88% Cu, 87 % Co, 93 % Zn и 83 % Fe, а увеличение продолжительности обжига до 4 часов повысило извлечение меди до 95 % [32]. Однако высокое соизвлечение железа в этих схемах существенно осложняет последующую очистку растворов.

Применительно к шлакам Балхашского медеплавильного завода ТОО «Kazakhmys Smelting» исследовано влияние механической активации на извлечение цветных металлов серной кислотой при комнатной температуре в присутствии дихромата калия [33]. Измельчение проводилось в планетарной шаровой мельнице и мельнице истирания; установлено, что планетарное измельчение обеспечивает образование частиц более мелкого размера. При оптимальных параметрах максимальное извлечение меди составило 87,3 % при селективности по меди 97,9 %. Эта работа представляет непосредственный интерес для настоящего исследования, поскольку выполнена на том же объекте, что и диссертационная работа, и подтверждает возможность глубокого извлечения меди из балхашского шлака гидрометаллургическими методами при условии предварительной подготовки материала.

Биологическое выщелачивание медеплавильного шлака исследовано в сочетании с химическим выщелачиванием и использованием остатка в производстве цемента [34]; длительность биологической стадии является главным ограничением биогидрометаллургических схем для промышленного применения.

Выщелачивание органическими кислотами показало высокую эффективность при существенно меньшей продолжительности. Селективное выщелачивание растворами лимонной кислоты обеспечило перевод в раствор 85 % свинца при минимальном извлечении меди (26 %), что позволяет рассматривать этот приём как стадию предварительного разделения [35].

Интенсификация процесса достигается также за счёт повышения температуры и давления. Окислительное выщелачивание под давлением исторического медного шлака Кюре (0,84 % Cu, 42,80 % Fe) с сернокислотной добавкой обеспечило извлечение 92,85 % Cu, 96,82 % Co и 93,44 % Zn, при этом высокие концентрации кислоты приводили к гелеобразованию и затруднению фильтрации [27]. Комбинированный подход, при котором выщелачивающий агент сульфат железа(III) регенерируется железooksисляющими хемолитотрофными бактериями, позволил за 1 час при 70 °C извлечь 90 % Cu, 88 % Ni и 67 % Co при переходе в раствор лишь около 30 % железа [36].

Отечественные исследования также подтверждают возможность извлечения меди и цинка из шлаков гидрометаллургическими способами. При аммиачном выщелачивании медеплавильных шлаков извлечение меди достигает 60-70 % [37]; сернокислотное выщелачивание в водной и водно-спиртовой среде позволило извлечь до 90 % Zn [38]; оптимизация сернокислотного выщелачивания промышленных шлаков Балхашского медеплавильного завода обеспечила извлечение до 76 % Cu, 94 % Zn и 92 % Fe [39]. Способ извлечения ценных компонентов из медеплавильного шлака предложен также в работе [40], твердофазное восстановление отвальных медеплавильных шлаков углеродом исследовано в [41]. Хлоридные среды и хлорирующие реагенты применяются при переработке шлаков в различных вариантах. Обработка хлоридом аммония обеспечивает высокое извлечение цинка, меди и железа в раствор [42]; хлорирующий обжиг использован для извлечения цинка и свинца [43]; обжиг шлаков с пиритом исследован в [44].

Проведённый анализ позволяет сформулировать следующие обобщения. Предложено значительное число методов извлечения ценных компонентов из медных шлаков, однако большинство решений остаётся на лабораторной или полупромышленной стадии. В кислотных схемах повышение извлечения часто достигается предварительной механической, термической или химической активацией и применением окислителей, что необходимо оценивать с учётом дополнительных энергетических и реагентных затрат. Интерес к органическим кислотам и микроорганизмам возрастает, однако перспективность таких процессов определяется не только свойствами реагента, но также продолжительностью обработки, селективностью и требованиями к последующему обращению с растворами и твёрдыми остатками.

Таким образом, для гидрометаллургической переработки медеплавильных шлаков определяющими являются три условия: наличие окислителя, способного вскрывать сульфидную медь; ограничение разрушения железосиликатной матрицы; учёт ферритной меди как предела извлечения. Для лежалых шлаков к ним добавляется окисление поверхности сульфидов, снижающее эффективность флотации и повышающее значение методов химического окислительного вскрытия.

Нерешённой остаётся задача селективного разделения меди и железа. В большинстве рассмотренных работ высокое извлечение меди сопровождается значительным соизвлечением железа, составляющего основу шлаковой матрицы. Это повышает расход реагентов, может способствовать образованию силикагеля при разрушении силикатной составляющей и требует многостадийной очистки продуктивных растворов. Подходы с высокой селективностью, как правило, предусматривают применение дорогостоящих или токсичных окислителей, предварительную механическую либо термическую активацию, повышенные температуру и давление или длительную биологическую обработку. Эти факторы увеличивают энерго- и реагентоёмкость, усложняют аппаратное оформление либо снижают производительность, поэтому высокий лабораторный показатель извлечения сам по себе не подтверждает промышленную и экономическую состоятельность схемы. Указанное обстоятельство

определяет целесообразность исследования электрохимического гидрохлорирования, при котором окислитель генерируется непосредственно в реакторе из хлорида натрия, а селективность разделения меди и железа обеспечивается управлением кислотностью среды без постоянного введения дополнительного окислителя.

1.2 Физико-химические основы процесса электрохимического гидрохлорирования

Электрохимическое гидрохлорирование представляет собой гидрометаллургический процесс извлечения цветных и благородных металлов, основанный на электролизе водных растворов хлоридов щелочных металлов в одной аппаратурной ёмкости с обрабатываемым твёрдым веществом. Активный хлор, генерируемый на аноде, находится в непосредственном контакте с твёрдой фазой в момент своего образования и обладает повышенной реакционной способностью по сравнению с газообразным хлором, вводимым в систему извне. На этом основано применение метода для переработки упорных руд благородных и цветных металлов. Метод электрохлоринации как способ комплексного извлечения металлов описан В.И. Максимовым [45]; хлоридная гидрометаллургия золота и переработка упорного золотосодержащего сырья рассмотрены в [46–49]. Электрохлоринация в электролизере, совмещающем электролиз и выщелачивание, разработана и применена для золотосодержащих материалов в работах [50–53].

Применительно к медеплавильным шлакам метод электрохимического гидрохлорирования позволяет решить две взаимосвязанные задачи, не решаемые традиционными способами обогащения: окислительное вскрытие сульфидной матрицы, в которой заключена основная масса меди, и одновременный перевод вскрытой меди в раствор в виде устойчивых хлоридных комплексов, пригодных для последующей электроэкстракции.

Электрохимическое выщелачивание меди в хлоридной системе складывается из трёх параллельно протекающих процессов:

- генерация активного хлора на аноде при электролизе раствора хлорида натрия;
- переход хлора в раствор с образованием равновесной смеси молекулярного хлора, хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона;
- взаимодействие активного хлора с сульфидными и оксидными формами меди с образованием растворимых хлоридов и хлорокомплексов меди.

1.3 Процессы на аноде и катоде в растворе хлорида натрия

В качестве электролита в процессе электрохимического гидрохлорирования используется водный раствор хлорида натрия с концентрацией 150-250 г/дм³. На электродах под действием постоянного электрического тока протекают сопряжённые электрохимические реакции [54].

На аноде происходит окисление хлорид-иона с выделением молекулярного хлора:



Параллельно с разрядом хлорид-иона на аноде термодинамически возможна реакция выделения кислорода из воды:



В концентрированных хлоридных растворах при кислых значениях pH разряд хлорид-иона кинетически предпочтителен, и основная часть тока расходуется на реакцию (1.1). Снижение концентрации NaCl или подщелачивание раствора смещают баланс в сторону реакции (1.2), что снижает выход активного хлора по току. Конкуренция реакций выделения хлора и кислорода на аноде рассмотрена в [55].

На катоде происходит выделение водорода из воды:



Разряд ионов натрия в водной среде термодинамически невозможен в силу значительного отрицательного электродного потенциала пары Na^+/Na (–2,71 В) по сравнению с потенциалом выделения водорода. При наличии в растворе ионов меди на катоде возможно их восстановление до металлической меди:



Реакция (1.4) лежит в основе попутного осаждения катодной меди – товарного продукта процесса. Соотношение скоростей реакций (1.3) и (1.4) определяется концентрацией ионов меди в растворе и плотностью тока.

Вместе с медью в электролит могут переходить ионы цинка, свинца, железа, мышьяка, серебра и золота. Их поведение определяется последовательностью электродного восстановления, устойчивостью хлоридных комплексов и возможностью образования малорастворимых соединений. В водной среде медь является наиболее благоприятным для катодного выделения компонентом, так как стандартные потенциалы пар Cu^{2+}/Cu , Pb^{2+}/Pb и Zn^{2+}/Zn составляют соответственно +0,34; –0,13 и –0,76 В [56, 57]. Поэтому при совместном присутствии ионов металлов медь восстанавливается раньше свинца и цинка.

Цинк, перешедший в раствор в форме Zn(II) , катодному осаждению препятствуют отрицательный потенциал восстановления и конкурирующее выделение водорода, поэтому при совместном присутствии с медью он должен преимущественно накапливаться в электролите. Степень перехода цинка в раствор зависит от формы его нахождения в сырье. Сульфидные и оксидные формы доступны для окислителя, тогда как цинк, входящий в состав силикатных фаз и стекловидной матрицы, может сохраняться в твёрдом остатке.

Сульфидный свинец окисляется активным хлором с образованием Pb(II) . В концентрированной хлоридной среде свинец способен образовывать растворимые хлорокомплексы, однако его переход в раствор могут ограничивать неполное раскрытие сульфидных включений, образование малораствори-

мого PbCl_2 и осаждение PbSO_4 при накоплении сульфат-иона. Катодное восстановление Pb(II) термодинамически возможно лишь после преимущественного выделения меди.

Ионы железа участвуют в побочном цикле $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и могут расходовать часть электрического заряда. При последующем повышении pH Fe(III) гидролизуются и переходят в твёрдый продукт. Растворённые формы мышьяка в окислительной среде переходят в As(V) , который может связываться Fe(III) в малорастворимые железоарсенатные соединения, в частности скородит $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [58]. Поэтому железо и мышьяк не являются целевыми компонентами катодного продукта.

Металлическое серебро в окислительной хлоридной среде может переходить в Ag(I) с последующим образованием AgCl и растворимых хлоридных комплексов. Для золота при достаточно высоком окислительном потенциале возможно образование хлорокомплекса $[\text{AuCl}_4]^-$. Однако их фактическое распределение определяется прежде всего исходным содержанием и формой нахождения в сырье, раскрытием микровключений и конкуренцией растворения с вторичным осаждением.

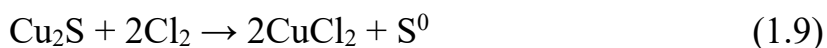
1.4 Активный хлор в растворе и его взаимодействие с сульфидами меди

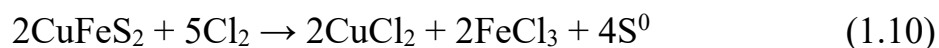
Молекулярный хлор, выделяющийся на аноде, частично растворяется в электролите с установлением равновесия хлоридной системы:



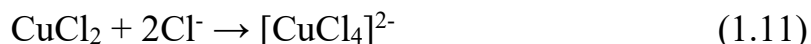
Под собирательным понятием «активный хлор» в дальнейшем понимается сумма форм $\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{HClO} + \text{ClO}^-$. Их относительное содержание определяется значением pH. В сильноокислой среде ($\text{pH} < 2$) преобладает молекулярная форма $\text{Cl}_2(\text{aq})$, легко переходящая в газовую фазу; при pH 4-7 доминирует хлорноватистая кислота HClO , обладающая высокой окислительной способностью; при $\text{pH} > 7$ – гипохлорит-ион ClO^- . Для целей вскрытия сульфидов меди оптимален диапазон pH 1,2-2,5, в котором сочетаются достаточная активность хлора и приемлемые потери газообразного Cl_2 в атмосферу. Распределение форм активного хлора по pH приведено в [59]; растворение золота в хлорид-гипохлоритной среде исследовано в [60]. Кинетика и механизмы реакций хлора и хлорноватистой кислоты в водных растворах рассмотрены в обзоре [61].

Сульфидные минералы меди – халькопирит CuFeS_2 , халькозин Cu_2S , ковеллин CuS , борнит Cu_5FeS_4 – окисляются активным хлором по реакциям общего вида:

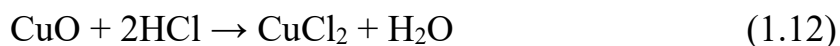




В присутствии избытка хлорид-ионов меди в растворе образуют устойчивые анионные хлорокомплексы:



Образование комплекса (1.11) обеспечивает устойчивость меди в растворе при концентрациях NaCl выше 150 г/дм³ и предотвращает её обратное осаждение в виде гидроксидов при сдвиге pH в нейтральную область. Роль хлоридных растворов Fe(III) и Cu(II) как окислителей и комплексообразующей среды рассмотрена, в частности, в [62, 63]. Поведение металлов и хлорокомплексов меди в хлоридных средах рассмотрено в [64]. Скорость растворения халькопирита в хлоридных растворах зависит от окислительно-восстановительного потенциала и концентрации Cu(II) [65, 66]; варианты хлоридной переработки халькопирита при атмосферном давлении сопоставлены в обзоре [67]. Оксидные формы меди растворяются в кислой хлоридной среде непосредственно:



1.5 Фазовый состав меди и его влияние на извлечение

Эффективность электрохимического гидрохлорирования медеплавильного шлака определяется распределением меди по формам нахождения. В медеплавильных шлаках медь присутствует в нескольких формах, различающихся доступностью для окислителя (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Формы нахождения меди в медеплавильных шлаках и их доступность для электрохимического гидрохлорирования

Форма меди	Основные носители	Доступность для окислителя	Значение для ЭХГ
Водорастворимая	Сульфаты и хлориды меди	Растворима	Переходит в раствор
Оксидная	Cu ₂ O, CuO, силикаты меди	Растворяется в кислой среде	Переходит в раствор в кислой хлоридной среде
Сульфидная (штейновая)	Сульфиды меди (Cu ₂ S, Cu ₅ FeS ₄ , CuFeS ₂) и металлическая медь в штейновых включениях	Окисляется активным хлором при раскрытии включений	Основной объект окислительного вскрытия
Ферритная	Медь в магнетите и ферритных фазах	Структурно связана с оксидной матрицей	Без предварительной активации не вскрывается

Сульфидная медь в шлаках заключена в тонкодисперсных штейновых включениях, вкраплённых в фаялитовую и стекловидную матрицу [68], и вскрывается активным хлором лишь при достаточном раскрытии включений.

Оксидная и водорастворимая составляющие переходят в раствор в кислой хлоридной среде. Ферритная медь структурно связана с магнетитом и ферритными фазами и без предварительной активации сохраняется в твёрдом остатке. Поэтому сумма сульфидной, оксидной и водорастворимой форм задаёт верхнюю теоретическую границу извлечения меди при окислительном вскрытии, а фактическое извлечение определяется степенью раскрытия включений. Распределение меди по формам нахождения в исследованном шлаке БМЗ установлено в разделе 3.

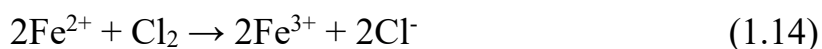
1.6 Поведение железа и обеспечение селективности процесса

Медеплавильные шлаки содержат около 40 % железа, заключённого преимущественно в фаялите Fe_2SiO_4 , аморфной железосиликатной фазе и магнетите Fe_3O_4 . Растворение железа конкурирует с извлечением меди и снижает чистоту продуктивного раствора. Селективность процесса по паре Cu/Fe обеспечивается ограничением разрушения железосодержащей матрицы и управлением pH в диапазоне, при котором Fe(III) гидролизуетсся раньше меди.

Переход значительного количества железа в продуктивный раствор имеет отрицательное технологическое воздействие. На стадии электрохимического гидрохлорирования растворение фаялита, магнетита и железосодержащих сульфидов увеличивает расход активного хлора и кислоты, снижая долю окислителя, используемого для вскрытия медных фаз. В бездиафрагменной ячейке избыток Fe(III) дополнительно создаёт паразитный окислительно-восстановительный цикл $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Образующийся у анода Fe(III) может восстанавливаться на катоде, расходуя часть электрического заряда без получения целевого медного продукта.

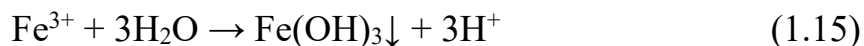
Высокая концентрация железа в продуктивном растворе осложняет последующее выделение меди, повышает расход реагентов на очистку и снижает токовый выход при электроэкстракции. При повышении pH гидролиз Fe(III) сопровождается образованием объёмного осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, способного адсорбировать и соосаждать растворённую медь, ухудшать фильтруемость пульпы и накапливаться в обратном электролите. Поэтому ограничение перехода железа в раствор является самостоятельным критерием оптимизации наряду с извлечением меди. Условия гидролиза Fe(III) и области устойчивости гидроксидов железа приведены в [69, 70].

Магнетит и фаялит в кислой хлоридной среде растворяются относительно медленно, поэтому значимым источником железа в растворе могут быть также железосодержащие сульфиды (пирит, пирротин) и халькопирит, если они присутствуют в сульфидных включениях шлака. Образующиеся ионы Fe^{2+} окисляются активным хлором до Fe^{3+} :



Катодное выделение водорода сопровождается локальным образованием OH^- , поэтому система способна к самопроизвольному повышению pH. Одновременно источниками ионов H^+ в пульпе являются окисление сульфидной серы и гидролиз Fe(III) по реакции (1.15). Соотношение этих встречных

процессов зависит от электрической нагрузки, концентрации NaCl и соотношения Ж:Т. Поэтому в принципе возможны два варианта ведения процесса: поддержание кислотности дозированием HCl и ведение процесса за счёт собственного кислотообразования пульпы с контролируемым повышением pH для осаждения Fe(III). Выбор между ними с учётом извлечения меди и расхода кислоты является предметом экспериментального исследования (раздел 3).



В то же время медь в концентрированной хлоридной среде сохраняется преимущественно в виде растворимых комплексов Cu(I)/Cu(II)-Cl_n. Это создаёт благоприятные условия для разделения меди и железа непосредственно в ходе процесса. Окисленное железо гидролизуеться и возвращается в кек, а медь концентрируется в продуктивном растворе. Зависимость поведения меди и железа от pH приведена в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Поведение Cu и Fe в хлоридной среде при различных pH

Диапазон pH	Преобладающее поведение Fe	Интерпретация для Fe	Поведение Cu
< 1,5	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ в растворе	Активное выщелачивание; железо преимущественно растворено	Cu(I)/Cu(II)-Cl _n в растворе
1,5-2,5	Начало гидролиза Fe(III)	Частичное образование гидроксосоединений и Fe(OH) ₃	Хлорокомплексы Cu сохраняются в растворе
3,0-4,0	Fe(OH) ₃ в твёрдой фазе	Интенсивный гидролиз Fe(III), переход железа в кек	Медь преимущественно остаётся в растворе
4,0-4,5	Гидролиз Fe(III) завершается	Верхняя технологическая область обезжелезивания	Верхняя рабочая граница; возрастает риск потерь Cu с кеком

Термодинамическое обоснование селективности на основе диаграмм электродный потенциал – pH, построенных для условий процесса, приведено в подразделе 3.5.

1.7 Регенерация электролита и замкнутый цикл процесса

Существенным технологическим преимуществом электрохимического гидрохлорирования является возможность организации замкнутого цикла по электролиту. После отделения продуктивного раствора от кека и извлечения меди (электроэкстракцией или цементацией) обеднённый раствор содержит NaCl, который может быть возвращён на стадию выщелачивания. Накопление сульфат-иона в оборотном растворе, возникающее при окислении сульфидной серы, выводится введением хлорида кальция:



Реакция (1.16) обеспечивает осаждение сульфат-иона в форме гипса и одновременно восстанавливает хлоридный фонд электролита. Если кислотообразование в пульпе компенсирует щелочную нагрузку катода, непрерывное введение соляной кислоты в ходе электрохимической стадии может быть исключено; в этом случае при первом пуске или после значительного разбавления оборотного раствора допускается только разовая корректировка исходной кислотности при фактической необходимости. Организация оборота технологических растворов с последующим выделением меди на примере процесса SART рассмотрена в [71]; регенерация хлористого водорода методом солевого стриппинга – в [72].

Принципиальное значение для экономики процесса имеет то, что основным реагентом служит хлорид натрия – один из наиболее доступных крупнотоннажных реагентов. В отличие от окислителей, применяемых в известных гидрометаллургических схемах переработки шлаков, включая пероксид водорода, хлорат натрия и дихромат калия, хлорид натрия не относится к дефицитным или высокотоксичным реагентам, не требует специальных условий хранения и транспортировки и не создаёт рисков, характерных для обращения со сжиженным хлором. Республика Казахстан располагает собственной сырьевой базой технической соли, что снижает зависимость технологии от импортных поставок реагентов.

Хлорид натрия служит электролитом и переносчиком хлора, поэтому при обороте раствора учитывается подпитка, компенсирующая его потери. Постоянное дозирование HCl образует самостоятельную статью расходов. Ведение процесса без постоянного подкисления позволило бы сократить текущий расход кислоты; потребность в первоначальном подкислении и пусковых реагентах учитывается отдельно.

1.8 Сравнение электрохимического гидрохлорирования с альтернативными методами

Принцип генерации активного хлора непосредственно в пульпе электролизом раствора хлорида натрия применяется в гидрометаллургии преимущественно для золотосодержащего сырья. Помимо работ [50–53], электрохимическая хлоринация исследована применительно к пиритному концентрату, сульфидной руде и лежалым хвостам обогащения. Установлено, что электропроводные минеральные частицы при поляризации работают как биполярные электроды, а на поверхности пирита при анодной поляризации формируются пассивирующие плёнки; при перколяционной обработке лежалых хвостов извлечено 68 % золота с попутным переходом в раствор меди и цинка [73]. Для хвостов Красноуральской обогатительной фабрики (0,37 % Cu, 0,27 % Zn) при концентрации NaCl 50-150 г/л в агитационном режиме извлечение золота составило 72,2 % [74]. Электрохлоринация в сочетании с солянокислым выщелачиванием и последующей электрокоагуляцией предложена также для извлечения золота из хвостов флотации; интенсифицирующее действие объяснено совместным влиянием активного хлора и анодной поляризации [75].

Закономерности растворения меди электрогенерированным хлором изучены на металлическом сырье. В солянокислом растворе скорость растворения меди возрастает с увеличением плотности тока ($10\text{--}40\text{ мА/см}^2$), интенсивности перемешивания и температуры ($25\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$), а введение хлорид-ионов существенно ускоряет процесс за счёт растворения поверхностного слоя CuCl ; по окислительно-восстановительному потенциалу выделены три стадии процесса [76]. При выщелачивании меди из отходов печатных плат процесс контролируется диффузией через поверхностный слой, кажущаяся энергия активации составила $20,7\text{--}24,5\text{ кДж/моль}$, а реактор с разделёнными анодным и катодным пространствами оказался эффективнее совмещённого [77]. Обзор гидрохлорирования цветных и благородных металлов, включая схемы с электролитической регенерацией хлора и промышленный опыт хлоридной переработки хвостов флотации, приведён в [78].

Хлоридное выщелачивание медеплавильных шлаков с химическими окислителями показывает, что в хлоридной среде достижима высокая селективность по паре Cu/Fe . Так, при выщелачивании шлака в системе HCl ($0,1\text{ М}$) - H_2O_2 (3 М) при $45\text{ }^\circ\text{C}$ и $\text{Ж:Т} = 25:1$ извлечено $76\text{ \% Cu}$ при переходе в раствор $2,8\text{ \% Fe}$ и $23,6\text{ \% Zn}$ [79]. Таким образом, электрохимическая генерация хлора изучена для золотосодержащего сырья, хвостов обогащения и металлической меди, а хлоридное выщелачивание шлаков с химическими окислителями; сведений о применении электрохимического гидрохлорирования к медеплавильным шлакам в доступной литературе не обнаружено.

Применительно к переработке медеплавильных шлаков электрохимическое гидрохлорирование отличается от известных гидрометаллургических способов извлечения меди рядом особенностей. Сравнительные характеристики приведены в таблице 1.3.

Рассматриваемые методы различаются химизмом вскрытия меди. При аммиачном выщелачивании медь переходит в раствор в виде аммиачных комплексов меди(II), а железо в аммиачно-аммонийной среде практически не растворяется, что обеспечивает селективность по паре Cu/Fe [37]. Серноокислотное выщелачивание растворяет оксидные и силикатные формы меди; для вскрытия сульфидных форм необходим окислитель – пероксид водорода, хлорат натрия, дихромат калия или ионы Fe(III) . Серная кислота разрушает и фаялитовую матрицу, поэтому процесс сопровождается соизвлечением железа и образованием кремнегеля [30, 31, 33, 39]. Хлоридное выщелачивание газообразным хлором основано на окислении сульфидов растворённым хлором с переводом меди в устойчивые хлорокомплексы; хлор подаётся в пульпу как внешний реагент [64, 78]. При хлоридном выщелачивании с химическим окислителем хлоридная среда сочетается с вводимым извне окислителем, например пероксидом водорода [79]. Электрохимическое гидрохлорирование отличается от перечисленных методов тем, что окислитель активный хлор генерируется непосредственно в пульпе при электролизе раствора хлорида натрия [45, 50–53, 73–77].

Таблица 1.3 – Сравнение методов гидрометаллургической переработки медеплавильных шлаков

Метод	Извлечение и селективность	Особенности реагентной системы	Основные ограничения
Аммиачное выщелачивание	Cu 60-70 %; железо практически не растворяется [37]	Аммиачная среда обеспечивает селективность Cu/Fe	Летучесть аммиака и неполное извлечение меди
Сернокислотное выщелачивание [30, 31, 33, 39]	Cu около 60 % без окислителя и до 80 % с H ₂ O ₂ [30]; соизвлечение Fe зависит от режима	Доступная H ₂ SO ₄ ; для повышения извлечения требуется окислитель	Расход кислоты и необходимость очистки раствора от железа
Хлоридное выщелачивание газообразным Cl ₂ [64, 78]	Селективное окисление сульфидных фаз; показатель зависит от состава шлака и режима	Хлор подают как внешний реагент	Транспортировка и хранение Cl ₂ ; коррозионная стойкость оборудования
Хлоридное выщелачивание с H ₂ O ₂	Cu 76 %; Fe 2,8 %; Zn 23,6 % [79]	HCl 0,1 М + H ₂ O ₂ 3 М; 45 °С; Ж:Т = 25:1	Высокий расход H ₂ O ₂ и большое Ж:Т; окислитель вводится как внешний реагент
Электрохимическое гидрохлорирование [45, 50–53, 73–77]	Показатели для медеплавильных шлаков – предмет настоящего исследования; растворение Fe предполагается ограничивать управлением pH	Активный хлор генерируется <i>in situ</i> из NaCl; электролит возвращается в оборот	Энергозатраты и износ анода; ферритная Cu без активации остаётся в кеке

Количественные показатели, полученные в разных исследованиях, относятся к шлакам различного состава и разным режимам, поэтому используются для функционального сопоставления методов, а не для их абсолютного ранжирования. В отличие от аммиачного и сернокислотного выщелачивания, электрохимическое гидрохлорирование обеспечивает одновременное окислительное вскрытие сульфидной матрицы и селективный перевод меди в раствор. В отличие от хлоридного выщелачивания газообразным хлором, исключается необходимость транспортировки и хранения сжиженного хлора, так как активный хлор генерируется непосредственно в реакторе из хлорида натрия. Оборот электролита и управление pH создают предпосылки для снижения реагентных затрат и ограничения перехода железа в продуктивный раствор.

1.9 Выводы по главе

Анализ теоретических основ процесса и литературных данных позволяет сделать следующие выводы.

1. Вскрытие меди при электрохимическом гидрохлорировании основано на окислении сульфидных фаз активным хлором, генерируемым на аноде из раствора хлорида натрия; в концентрированной хлоридной среде медь удерживается в растворе в форме хлорокомплексов.

2. Достижимая степень извлечения меди определяется её фазовым распределением. Сульфидная, оксидная и водорастворимая формы доступны для окислительного вскрытия в кислой хлоридной среде, тогда как ферритная медь, структурно связанная с железооксидной матрицей, без предварительной активации сохраняется в твёрдом остатке.

3. Различие в поведении меди и железа в хлоридной среде (таблица 1.2) показывает, что селективность их разделения может обеспечиваться управлением рН. Вскрытие меди протекает в кислой хлоридной среде, а последующее повышение рН переводит Fe(III) в твёрдую фазу при сохранении меди в растворе в виде хлорокомплексов.

4. Распределение сопутствующих компонентов определяется формами их нахождения в сырье. Цинк и свинец переходят в раствор из фаз, доступных окислителю, мышьяк может связываться с Fe(III) при гидролизе, поведение серебра определяется конкуренцией образования AgCl и растворимых хлорокомплексов. Железо является нежелательным компонентом продуктивного раствора, поэтому его переход должен быть ограничен.

5. Процесс допускает замкнутый цикл по электролиту. Раствор NaCl возвращается в процесс после извлечения меди, а накапливающийся сульфат-ион может выводиться хлоридом кальция с образованием гипса.

6. По литературным данным, изменения лежалых шлаков при хранении затрагивают преимущественно поверхность частиц и сульфидных включений и снижают эффективность флотации. Гидрометаллургические методы, разработанные преимущественно на текущих шлаках, сопровождаются значительным соизвлечением железа, а сведений о применении электрохимического гидрохлорирования к лежалым медеплавильным шлакам в доступной литературе не найдено. Это определяет цель и задачи настоящего исследования.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Пробоподготовка и методы анализа шлака

Пробы лежалых шлаков Балхашского и Жезказганского медеплавильных заводов отобраны из шлакоотвалов различных сроков хранения. Для анализа использовали средние пробы, полученные после квартования и последующего измельчения до фракции менее 0,1 мм. Все исследования и эксперименты выполнены в лабораториях Восточного научно-исследовательского горно-металлургического института цветных металлов «ВНИИцветмет» (Усть-Каменогорск, Казахстан). Достоверность экспериментальных данных обеспечивалась повторными испытаниями в идентичных условиях. Каждый опыт проводили в двух- или трёхкратной повторности, приведённые значения представляют собой среднее арифметическое; относительное расхождение между параллельными опытами не превышало 3 %.

2.1.1 Минералогический анализ

Фазовый состав шлаков исследовали методом рентгенофазового анализа (XRD) с применением дифрактометра D8 Advance (Bruker, Карлсруэ, Германия). Обработку дифрактограмм выполняли в универсальной программной среде DIFFRAC.EVA версии 7. Идентификация фаз основывалась преимущественно на данных XRD; результаты оптической микроскопии использовались как дополнительное микроструктурное подтверждение.

Микроструктуру и морфологию изучали в отражённом свете на поляризационном микроскопе OLYMPUS BX 51 Pol. (OLYMPUS Co., Токио, Япония) с видеокамерой SIMAGIS 2P-2C и системой анализа изображений Mineral C-7 (SIAMS, Екатеринбург, Россия). Это позволило установить минеральные фазы, размеры включений и оценить степень вкраплённости сульфидных и металлических включений.

Фазовый и физико-химический анализ шлаков выполняли последовательным избирательным растворением, при котором выбор реагентов определялся результатами предварительного микроскопического исследования. Измельчённые пробы кипятили в растворе уксусной кислоты для разрушения силикатной матрицы и перевода в раствор доступных форм меди. После фильтрации твёрдый остаток обрабатывали раствором тиокарбамида в присутствии соляной кислоты для растворения сульфидных фаз. На завершающей стадии остаток обрабатывали смесью перекиси водорода и уксусной кислоты для окисления и растворения труднорастворимых соединений. После каждой стадии проводили фильтрование с разделением жидкой и твёрдой фаз для последующего анализа.

2.1.2 Химический и гранулометрический анализ

Гранулометрический анализ проб шлака выполняли методом сухого ситового отсева с использованием стандартного набора сит. Химический состав

определяли комплексом инструментальных аналитических методов. Концентрации элементов измеряли методами атомно-абсорбционной спектрометрии на приборах PinAAcle 500 и AAnalyst 400 (PerkinElmer Inc., Уолтем, США) и атомно-эмиссионной спектрометрии на установке ДФС-8-3, оснащённой анализатором МАЭС (АВИСМА, Березники, Россия). Содержания углерода и серы определяли на анализаторе ELEMENTRAC CS-i (ELTRA, Хан, Германия). Каждая фракция подвергалась отдельному химическому анализу для определения содержания основных компонентов.

Дополнительно использовали рентгенодифрактометрический, минералогический и термогравиметрический методы, а также химический фазовый анализ меди и железа.

2.2 Методы предконцентрации

Магнитную сепарацию проводили на электромагнитном ленточно-дисковом сепараторе сухого разделения Rapid 120-T (Rapid Magnetting Machine Co. Ltd., Бирмингем, Великобритания). Разделение выполняли последовательно при возрастающей напряжённости магнитного поля от 500 до 2900 эрстед. Скорость ленты 2 об/мин, зазор между лентой и магнитными дисками 5 мм, регулируемый; производительность около 7 кг/ч.

Гравитационное обогащение в тяжёлых суспензиях выполняли на устройстве для фракционирования руды в тяжёлых суспензиях. Рабочую суспензию готовили из гранулированного ферросилиция марки ФС15Г производства Актюбинского завода ферросплавов с содержанием 15 % кремния. Для контроля надёжности результатов параллельно проводили испытания по расслоению шлаков в тяжёлых жидкостях с применением раствора ГПС-В (водный раствор гетерополиоксвольфрамата натрия (магния), плотность 3,00 г/см³).

Отсадку проводили на лабораторной отсадочной машине с постелью из тяжёлой фракции исследуемого шлака крупностью -5+3 мм, толщина постели 15 мм, решётка с отверстиями 3,2 мм, расход воды в первой камере 163,2 л/ч, во второй 97,2 л/ч, амплитуда 3 мм, частота 780 об/мин, производительность 13,5 кг/ч по исходному материалу.

Обогащение на концентрационном столе выполняли на лабораторном столе СКЛ-2 (Опытный завод «Геоприбор», Москва, Россия) при углу наклона деки 2,5°, длине хода 5 мм, частоте качаний 600 об/мин, расходе воды 102 л/ч; материал измельчали до 40, 60 и 80 % содержания класса -0,074 мм.

Флотацию проводили на лабораторных флотомашинах моделей 237ФЛ-А и 240ФЛ-А (Днепропетровский завод горно-обогатительного оборудования, Днепропетровск, Украина). Измельчение перед флотацией выполняли в шаровой мельнице с вращающейся осью 250×150 мм при отношении Т:Ж:Ш=1:0,7 л:12 кг, навеска 1 кг сухого материала, плотность пульпы 62 % твёрдого, рабочий объём мельницы 8 л. В качестве собирателя использовали бутиловый ксантогенат, активатора сернистый натрий Na₂S, вспенивателя Т-80. Параметры флотации: частота вращения импеллера 1800 об/мин, расход воздуха 3 л/мин, температура пульпы 25 °С, рН пульпы 7,48.

2.3 Методика электрохимического гидрохлорирования

2.3.1 Аппаратурное оформление и конструкция лабораторной установки

Для проведения экспериментальных исследований по извлечению ценных компонентов из медеплавильных шлаков применялась лабораторная установка на базе электролизера оригинальной конструкции. Выбор данного аппаратного оформления обусловлен задачей максимальной интенсификации процесса выщелачивания, необходимостью обеспечения наилучшего контакта пульпы с анодами, являющимися источниками образования окислительного агента активного хлора.

Конструкция электролизера представляет собой цилиндрическую ёмкость с коаксиально расположенными относительно оси электролизера парами анод и катод. Количество пар электродов определяется особенностями переработки сырья и его физико-химических свойств. Корпус лабораторной установки выполнен из стекла, что позволяет наблюдать течение процесса при исследованиях. Крышка электролизера и нижнее крепление анодов изготовлены из фторопласта. Эскиз электролизера приведён на рисунке 2.1.

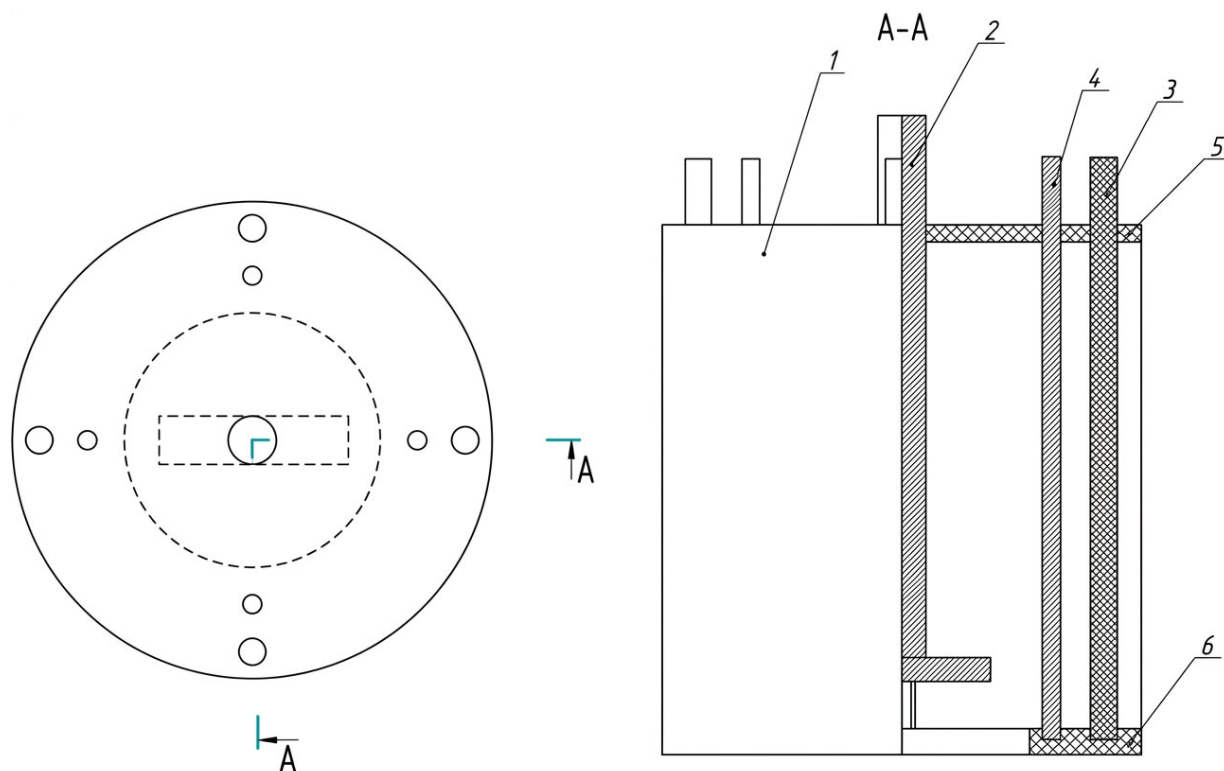


Рисунок 2.1 – Эскиз электролизера для электрохимического гидрохлорирования: 1 – корпус; 2 – перемешивающее устройство; 3 – анод; 4 – катод; 5 – крышка; 6 – нижнее крепление электродов

Лабораторный электролизер выполнен на базе стеклянного сосуда диаметром 105 мм; рабочий объём электролита в опытах составлял 400 мл. В крышке закреплены 16 электродов: 8 анодов по внешней окружности и 8 катодов по внутренней, коаксиально оси аппарата, так что каждый анод образует с

ближайшим катодом отдельную электродную пару. Электроды представляют собой графитовые стержни диаметром 6 мм, погружённые в пульпу на глубину 70 мм. Рабочая поверхность анодов составляет около 0,0106 м², поэтому суммарный ток 3,0 А соответствует анодной плотности тока около 283 А/м², 4,2 А около 400 А/м², 5,0 А около 472 А/м². Технические характеристики установки приведены в таблице 2.1. Общий вид установки в ходе опыта показан на рисунке 2.3.

Таблица 2.1 – Техническая характеристика лабораторной установки

Параметр	Значение
Корпус электролизера	стеклянный стакан, Ø 105 мм
Рабочий объём электролита	400 мл
Материал анодов и катодов	графит, стержни Ø 6 мм
Число электродов	8 анодов + 8 катодов
Расположение электродов	две концентрические окружности, коаксиально оси аппарата
Глубина погружения электродов	70 мм
Рабочая поверхность анодов	≈ 0,0106 м ²
Схема подключения электродов	параллельная (общие анодная и катодная шины)
Крышка, нижнее крепление электродов	фторопласт
Перемешивание	центральный лопастной импеллер, 400 мин ⁻¹
Сила тока в опытах	3,0-5,0 А
Анодная плотность тока	≈ 283-472 А/м ²
Напряжение на электролизере	2,4-4,8 В
Температурный режим	без термостатирования; саморазогрев до 47-50 °С
Контроль электрического режима	выпрямитель постоянного тока, амперметр, вольтметр

По оси электролизёра располагается перемешивающее устройство в виде центрального лопастного импеллера. В качестве материала для анодов и для катодов выбран графит. Использование графита для обоих типов электродов исключает химическое растворение элементов конструкции в сильноокислой хлоридной среде, предотвращает побочное загрязнение электролита посторонними ионами металлов и обеспечивает высокую точность и стабильность материального баланса по извлекаемой меди.

Аноды и катоды подключены по параллельной схеме. Все аноды соединены с общей положительной шиной источника постоянного тока, а все катоды с общей отрицательной шиной. Указанная в работе сила тока относится к суммарному току электролизёра; он распределяется между электродными участками в зависимости от их сопротивления, геометрии и поляризации. Равенство токов отдельных электродов при таком подключении не предполагается. Электрический режим контролировали амперметром в общей цепи и вольтметром между шинами электродов (рисунок 2.2).

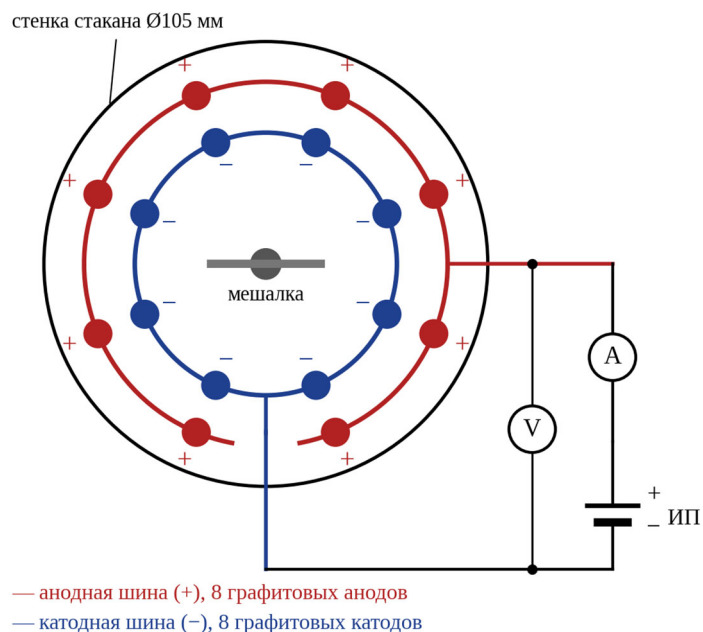


Рисунок 2.2 – Принципиальная электрическая схема подключения электродов (вид сверху): ИП – источник постоянного тока; А – амперметр; V – вольтметр



Рисунок 2.3 – Общий вид лабораторной установки в ходе опыта

2.3.2 Характеристика применяемых реагентов и материалов

Основным реагентом для создания электропроводящей среды и генерации активного хлора служил хлорид натрия (NaCl , ГОСТ 4233-77). Соляную

кислоту (ГОСТ 3118-77) применяли для поддержания pH в поисковой серии и для установления начальной кислотности в опытах без постоянного подкисления. Распульповку осуществляли дистиллированной водой.

В качестве исходного сырья использовали пробы медеплавильного фаялитового шлака Балхашского медеплавильного завода. Пробоподготовка включала дробление и измельчение исходного материала в шаровой мельнице до достижения крупности 80 % класса -0,074 мм. Выбор указанной тонины помола обусловлен необходимостью раскрытия стекловидно-фаялитовой матрицы, содержащей тонкие включения сульфидных фаз меди. Данная фракция легко воспроизводима на предприятиях производства меди, так как именно до такой фракции измельчается руда перед флотацией. Химический и фазовый состав шлака приведён в подразделе 3.1.

2.3.3 Методика проведения экспериментов по электрохимическому гидрохлорированию шлаковой пульпы

Программа включает поисковые однофакторные опыты с принудительным pH-контролем, выбор оптимума поисковой серии, оценку возможности ведения процесса без постоянного подкисления и последующий поиск максимума по плану Бокса-Бенкена в окрестности поискового оптимума. При выборе интервалов учитываются извлечение меди, соизвлечение железа и электрическая нагрузка.

Границы варьирования каждого параметра выбирали так, чтобы внутри исследованного интервала находился ожидаемый оптимум. Нижний уровень соответствовал условиям, при которых окислителя заведомо недостаточно для полного вскрытия сульфидной меди, верхний – условиям, при которых дальнейшее усиление воздействия уже не увеличивает извлечение меди, но усиливает побочные процессы. Такой выбор позволяет не только найти рациональное значение параметра, но и увидеть причины его ограничения с обеих сторон.

Сила тока 3,0-5,0 А. Ток определяет скорость образования активного хлора на аноде. Чем он выше, тем больше окислителя образуется в единицу времени. Нижняя граница 3,0 А принята как наименьшее значение, при котором в предварительных опытах наблюдалось устойчивое выделение хлора и заметное извлечение меди. Верхняя граница 5,0 А выбрана с запасом, чтобы проверить, увеличивает ли дальнейший рост тока извлечение меди и на что расходуется возможный избыток тока. Промежуточное значение 4,2 А соответствует анодной плотности тока 400 А/м² при принятой геометрии электродов.

Концентрация хлорида натрия 150-300 г/дм³. Хлорид натрия выполняет две функции: обеспечивает электропроводность электролита и служит источником хлорид-ионов, окисляемых на аноде до активного хлора. Нижняя граница 150 г/дм³ отвечает концентрации, ниже которой заметно возрастает электрическое сопротивление пульпы. Верхняя граница 300 г/дм³ близка к насыщению раствора и позволяет проверить предположение о том, что избыток

хлорид-ионов смещает равновесие в сторону устойчивых хлоридных комплексов меди(I), склонных к осаждению на катоде.

Соотношение Ж:Т от 4:1 до 8:1. Объём электролита во всех опытах сохраняли равным 400 мл, а соотношение изменяли навеской шлака: 50, 67 и 100 г при неизменной концентрации хлорида натрия. Этим задаётся количество окислителя, приходящееся на единицу массы материала. Разбавленная пульпа (8:1) соответствует наибольшему количеству окислителя на единицу массы шлака, плотная (4:1) – наименьшему; промежуточное значение 6:1 позволяет оценить, насколько можно сократить объём жидкой фазы без снижения извлечения, что важно для сокращения объёма оборотного электролита.

Продолжительность до 180 мин. Верхняя граница выбрана с запасом по отношению к ожидаемому времени вскрытия, чтобы проследить процесс до выхода на кинетическое плато и зафиксировать поведение системы после его достижения.

Выдержка 180 мин используется для поисковой оценки кинетики; выбор 120 мин для однофакторных сравнений обоснован в подразделе 3.4.2. Интервал варьирования продолжительности на многофакторном этапе обоснован в подразделе 3.6.1.

Кислотность. В поисковой серии pH удерживали в интервале 1,2-1,5 области, в которой соединения железа(III) остаются в растворе, а условия для окисления медьсодержащих фаз наиболее благоприятны. Интервал 3,0-4,0 использовали на завершающей стадии для гидролитического осаждения железа, а значения 4,0-4,5 приняты как технологическое ограничение, так как при их превышении медь осаждается из раствора и достигнутое извлечение теряется (подраздел 3.5). В опытах без постоянного подкисления кислотность не задавали, а измеряли как отклик системы, поскольку она отражает соотношение двух встречных процессов – образования кислоты при окислении сульфидов и образования щёлочи на катоде.

Температура. Самостоятельным фактором температура не являлась. Термостатирование не применяли, температуру пульпы регистрировали в ходе опыта; её повышение происходило за счёт выделения джоулева тепла и определялось электрическим режимом. Обоснование отказа от повышения температуры приведено ниже.

Опыты проводили в следующей последовательности; общая схема опыта и аналитического контроля показана на рисунке 2.4.

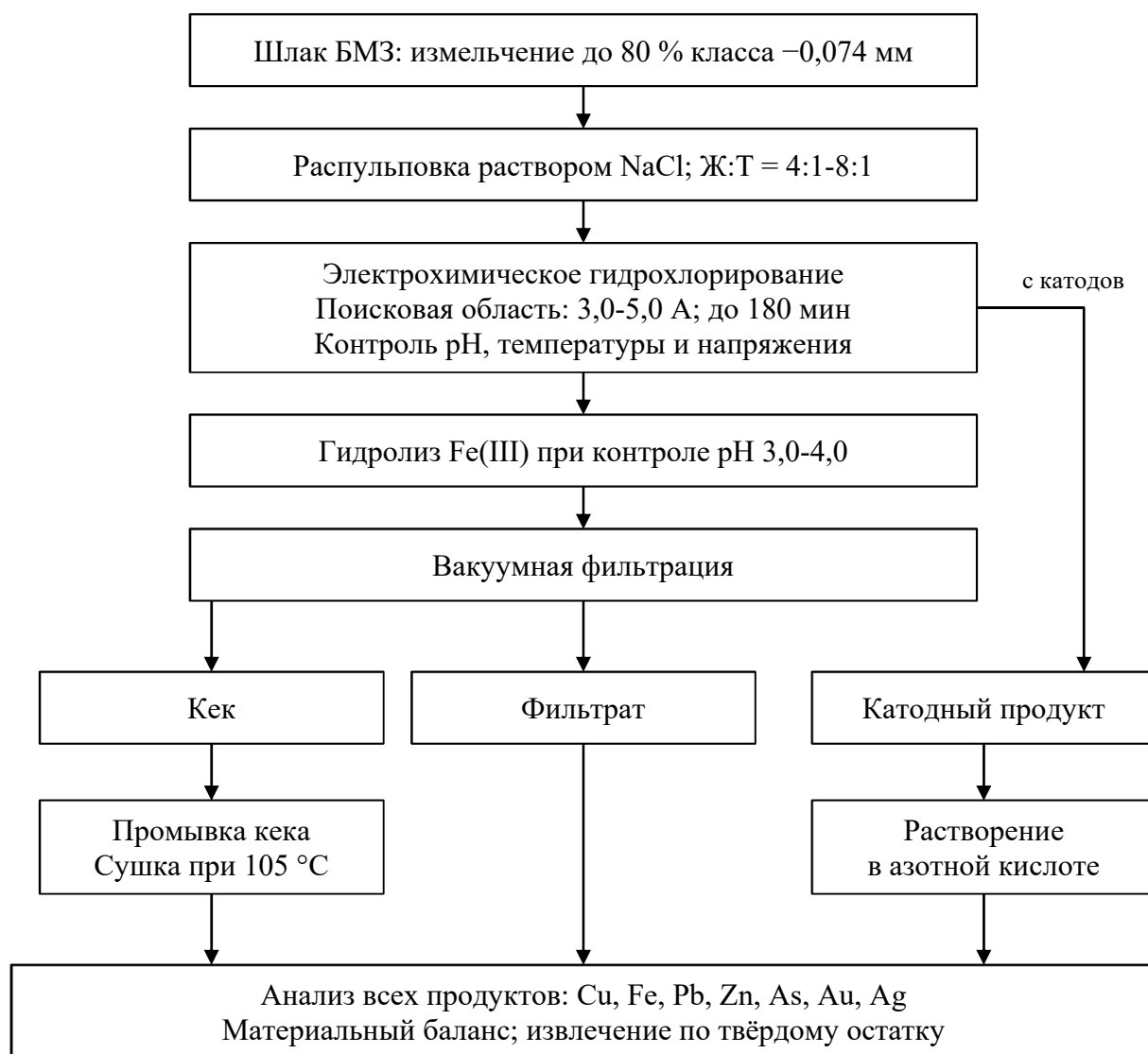


Рисунок 2.4 – Схема проведения опыта и аналитического контроля продуктов

Навеску предварительно измельчённого шлака распульповывают раствором NaCl. В поисковой серии Ж:Т варьируется от 4:1 до 8:1. Соотношение Ж:Т для плана оптимизации выбирается по результатам поисковой серии (подраздел 3.6.1).

В поисковой серии исходную кислотность корректировали HCl и далее поддерживали pH дозированным подкислением. В опытах без постоянного подкисления начальный pH регистрируют после приготовления электролита, а дальнейшее его изменение используют как диагностический отклик. Обоснование выбора режима кислотности приведено в подразделах 3.5 и 3.6.1.

Включали перемешивающее устройство со стеклянным лопастным импеллером, обеспечивая гидродинамический режим полного суспендирования частиц шлака без образования застойных зон.

На электроды подают постоянный ток заданной величины. В поисковой серии сопоставлены 3,0; 4,2 и 5,0 А при продолжительности до 180 мин. Уровни тока плана оптимизации задаются в окрестности оптимума поисковой серии (подраздел 3.6.1). Напряжение регистрируют как отклик электрической

системы, а не задают независимо от тока; температура также подлежит регистрации, поскольку внешнее термостатирование отсутствует.

Повышение температуры сверх наблюдаемого диапазона в настоящей работе не использовали как фактор оптимизации. В кислой области поисковой серии (pH 1,2-1,5) активный хлор преимущественно представлен молекулярной формой $\text{Cl}_2(\text{aq})$; повышение температуры снижает её растворимость и может увеличивать газовые потери окислителя. Кроме того, достижимая степень извлечения определяется не только кинетикой, но и фазовой доступностью меди, так как ферритная медь без предварительной активации не вскрывается и сохраняется в твёрдом остатке (подразделы 1.5 и 3.1).

pH контролировали в течение всего опыта. В поисковых испытаниях кислотность искусственно удерживали в кислой области добавлением HCl . В опытах без постоянного подкисления HCl в ходе процесса не дозировали, а pH регистрировали как отклик системы. Момент устойчивого роста pH рассматривали как признак завершения активного вскрытия; на завершающей стадии процесса pH доводили до области 3,0-4,0 под непрерывным контролем; затем осадок отделяли вместе с кеком для гидролиза Fe(III) , не допуская превышения pH 4,0-4,5.

По окончании заданного времени процесс останавливали, пульпу выгружали и немедленно подвергали вакуумной фильтрации. Разделение жидкой и твердой фаз осуществляли с использованием колбы Бунзена и фарфоровой воронки Бюхнера (с применением бумажных фильтров «синяя лента»).

Полученный влажный осадок (кек) подвергали двукратной водной отмывке на фильтре для полного удаления водорастворимых хлоридных солей меди, после чего высушивали в сушильном шкафу при температуре 105 °C до постоянной массы.

Степень извлечения меди определяли по её содержанию в исходной навеске и промытом высушенном кеке. Полученный результат сопоставляли с данными химического анализа фильтрата, катодного продукта и промывных вод.

2.3.4 Методы физико-химического анализа продуктов взаимодействия

Аналитический контроль продуктов выщелачивания (кеков и электролитов) осуществлялся сертифицированными методами в аккредитованных лабораториях.

Определение массовой доли меди, железа, цинка и других металлов в исходном шлаке и высушенных кеках проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре AAnalyst 400 (PerkinElmer) с пламенной атомизацией после кислотного вскрытия проб. Содержание металлов в фильтратах определяли прямым атомно-абсорбционным методом с учетом матричного влияния концентрированного хлоридного фона.

Фазовый состав твердых продуктов анализировался методом рентгеновской дифрактометрии (XRD) на установке D8 Advance с обработкой спектров

в программной среде DIFFRAC.EVA. Микроструктурный анализ кеков для визуального подтверждения вскрытия сульфидной матрицы и образования вторичных железосодержащих осадков выполнялся на поляризационном микроскопе OLYMPUS BX 51 Pol. в отражённом свете.

Все приведённые далее показатели извлечения рассчитаны по твёрдому остатку. Расчёт по жидким продуктам используется как контрольный, поскольку часть извлечённой меди может переходить в катодный продукт и в этом случае не учитывается концентрацией в фильтрате.

Материальные балансы Pb и Zn и распределение As определяли по продуктам опытов с аналитическим контролем сопутствующих компонентов основной экспериментальной серии при навеске шлака 50 г. Массу Pb и Zn в исходном шлаке и твёрдом продукте определяли как произведение массы продукта на массовую долю металла; массу в фильтрате и растворе катодного осадка – как произведение аналитической концентрации на соответствующий объём раствора. Массы и объёмы во всех расчётах принимали по факту. Кек взвешивали после промывки и сушки до постоянной массы, объёмы фильтрата, промывных вод и раствора КО измеряли мерной посудой по окончании опыта. Расчётные объёмы, равные загруженным, не использовались, поскольку объём жидкой фазы в ходе опыта не остаётся постоянным.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Вещественный состав лежалого шлака Балхашского медеплавильного завода

Доля сульфидной меди в лежалом материале ниже, а доля меди, связанной с ферритными фазами, выше, чем в текущем шлаке. Указанные различия определяют снижение эффективности флотационного извлечения лежалого материала и обосновывают выбор именно его в качестве объекта исследования. Результаты исследования вещественного состава и обогатимости шлака БМЗ ранее опубликованы в работе [80].

Шлак БМЗ характеризуется фаялитовой структурой с высоким содержанием FeO (35-45 %) и SiO_2 (25-35 %); среднее содержание меди составляет 0,7-0,8 %, свинца – 0,39-0,43 %, цинка – 2,53 %, золота – 0,075 г/т, серебра – 2,6 г/т. Основными кристаллическими фазами являются фаялит Fe_2SiO_4 и магнетит Fe_3O_4 ; присутствует стекловидная аморфная составляющая.

3.1.1 Минералогический состав и фазовая структура

Минералогический анализ показал, что гранулированный шлак сложен агрегатами сульфидных фаз, включающих твёрдые растворы борнита и халькозина, а также пирротин (рисунок 3.1).

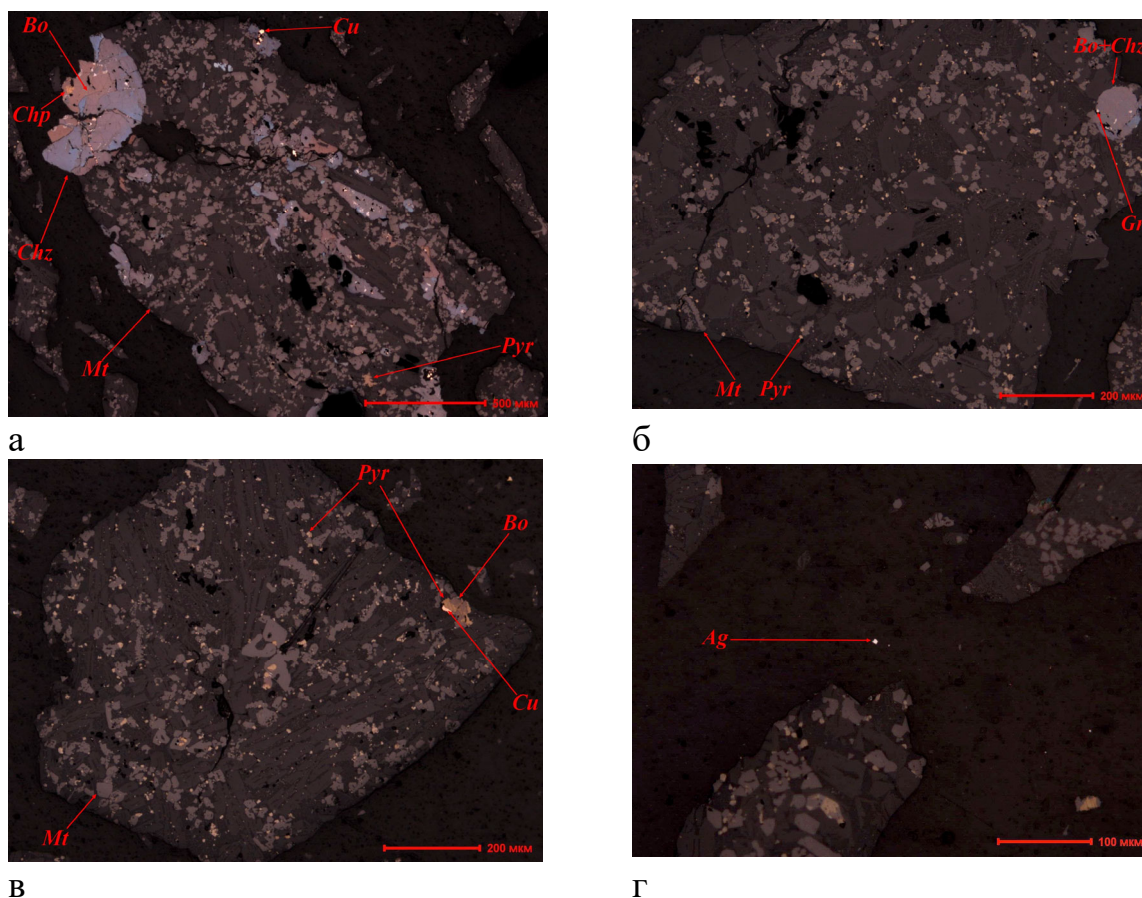


Рисунок 3.1 – Микроструктура шлака БМЗ

На рисунке 3.1, а показаны борнит (Bo) с включениями халькопирита (Chp), халькозин (Chz), пирротин (Pyr), магнетит (Mt) и металлическая медь (Cu); на рисунке 3.1, б – магнетит с включениями пирротина, сульфидов меди и галенита (Gn); на рисунке 3.1, в – пирротин, магнетит и срастания борнита с металлической медью; на рисунке 3.1, г – металлическое серебро (Ag). Микрофотографии получены автором, результаты ранее опубликованы в работе [80]. В сульфидных каплях присутствуют корольки и прожилки металлической меди размером от 0,003 до 0,025 мм. Магнетит распределён неравномерно, его содержание на отдельных участках достигает 25 %. Цинк установлен в составе сфалерита и виллемита, а также в аморфной железосиликатной матрице; редкие включения свинца представлены галенитом PbS. Дополнительно обнаружены включения самородного серебра размером до 0,006 мм. Фаялитовая матрица, наличие магнетита и стекловидной фазы, а также тонкая вкраплённость сульфидных и металлических включений характерны и для шлаков других медеплавильных предприятий [9, 28, 81, 82].

По данным рентгенофазового анализа основную часть шлака составляет аморфная железосиликатная фаза. Среди кристаллических соединений установлены фаялит Fe_2SiO_4 , цинксодержащий силикат виллемит Zn_2SiO_4 и пироксеновая фаза авгит. Микроскопически также фиксируется магнетит Fe_3O_4 , образующий самостоятельные зёрна и срастания с пирротином и медными сульфидами.

Широкий диффузный фон на дифрактограмме подтверждает значительную долю стекловидной и аморфной составляющей, образовавшейся при охлаждении расплава. В этой матрице фиксируются тонкие включения Cu, Zn, Pb и Fe, степень раскрытия которых зависит от крупности измельчения. Сочетание реакционноспособных сульфидных включений меди с устойчивой железосиликатной основой создаёт предпосылки для селективного окислительного вскрытия медных фаз без полного растворения шлакообразующей матрицы (рисунок 3.2).

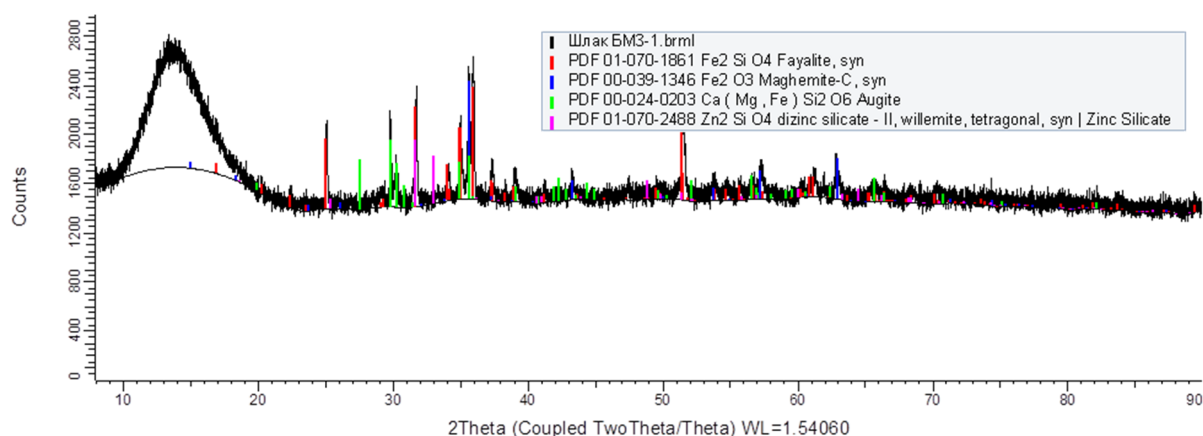


Рисунок 3.2 – Дифрактограмма образца лежалого медеплавильного шлака БМЗ. Дифрактограмма получена автором; результаты ранее опубликованы в работе [80].

Таблица 3.1 – Результаты химического фазового анализа меди, цинка и железа в шлаке БМЗ

Металл	Форма нахождения	Содержание в шлаке, %	Доля от металла, %
Cu	Водорастворимая	0,004	0,5
Cu	Оксидная	0,039	4,8
Cu	Сульфидная (штейновая)	0,660	82,1
Cu	Ферритная	0,101	12,6
Cu	Всего	0,804	100,0
Zn	Окисленная	1,14	46,2
Zn	Сульфидная	0,26	10,5
Zn	Труднорастворимая	1,07	43,3
Zn	Всего	2,47	100,0
Fe	Окисленная, Fe(II)	32,84	82,6
Fe	Окисленная, Fe(III)	6,86	17,3
Fe	Сульфидная	0,04	0,1
Fe	Всего	39,74	100,0

Химический фазовый анализ (таблица 3.1) показывает разное распределение меди и цинка. В сульфидной (штейновой) форме находится 82,1 % общей меди, в ферритной – 12,6 %, в оксидной – 4,8 %, в водорастворимой – 0,5 %. Приведённые значения характеризуют распределение меди по формам химического связывания и не означают присутствия в шлаке свободных сульфидных минералов. Сульфидная медь (0,660 % в пересчёте на шлак) представлена тонкодисперсными включениями твёрдых растворов борнита и халькозина, вкраплёнными в фаялитовую и стекловидную матрицу; в тех же сульфидных каплях присутствуют корольки и прожилки металлической меди размером 0,003-0,025 мм (рисунок 3.1). Доступность этой меди для окислителя определяется степенью раскрытия включений при измельчении, поэтому сумма сульфидной, оксидной и водорастворимой форм (около 87 %) задаёт верхнюю теоретическую границу извлечения, а не ожидаемое извлечение. Ферритная медь связана с магнетитом и ферритными фазами и без предварительной активации не вскрывается. Для цинка распределение более равномерно. На окисленную форму приходится 46,2 %, на сульфидную – 10,5 %, на труднорастворимую – 43,3 %. Значительная труднорастворимая доля согласуется с присутствием виллемита и включённостью цинка в аморфную железосиликатную матрицу. В шлаке БМЗ 82,6 % железа относится к двухвалентной окисленной форме, 17,3 % – к трёхвалентной окисленной и 0,1 % – к сульфидной; суммарное содержание Fe по фазовому анализу составляет 39,74 %. Преобладание окисленных форм железа соответствует составу железосиликатной основы шлака.

Содержание свинца в технологической пробе составляет 0,43 %. Отдельные зёрна галенита способны окисляться активным хлором и переходить в хлоридный раствор, однако полнота процесса ограничивается редкой вкрапленностью и раскрытием PbS. Содержание мышьяка в исходном шлаке составляет около 0,36 %. В окислительной хлоридной среде его растворённые формы переходят в As(V) и при наличии Fe(III) могут связываться в железоарсенатные соединения. Железо содержится на уровне около 40 % и сосредоточено преимущественно в фаялите, магнетите, пирротине и аморфной железосиликатной фазе. Следовательно, минеральная задача процесса состоит в преимущественном вскрытии сульфидной меди при ограниченном разрушении железосодержащей матрицы; поведение Pb и Zn рассматривается как попутное и определяется их формами нахождения.

3.1.2 Гранулометрический состав и распределение полезных компонентов

Результаты фракционного анализа исходной пробы шлака БМЗ массой 10 264,4 г представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Гранулометрический состав и распределение полезных компонентов в исходной пробе шлака БМЗ

Класс, мм	Выход, г	Выход, %	Cu, %	Pb, %	Zn, %	As, %	SiO ₂ , %	Fe, %	Собщ, %	Au / Ag, г/т
–2+1	5940,0	57,9	0,72	0,43	2,48	0,36	26,10	40,39	1,27	0,05 / 2,5
–1+0,5	2755,0	26,8	0,74	0,43	2,50	0,36	25,62	40,39	1,24	0,12 / 2,6
–0,5+0,315	111,5	1,1	0,73	0,42	2,53	0,38	26,32	40,63	1,24	0,075 / 2,5
–0,315+0,2	536,0	5,2	0,74	0,41	2,46	0,38	25,88	40,31	1,23	0,066 / 2,6
–0,2+0,1	513,0	5,0	0,76	0,41	2,47	0,39	26,40	40,47	1,23	0,062 / 3,0
–0,1+0,074	113,5	1,1	0,78	0,39	2,39	0,35	25,72	40,63	1,25	0,079 / 3,2
–0,074+0,044	77,7	0,8	0,82	0,39	2,38	0,32	25,70	40,23	1,21	0,13 / 3,4
–0,044	217,2	2,1	0,89	0,42	2,30	0,35	27,46	39,83	1,24	0,22 / 4,2
Исходный	10264,4	100,0	0,73	0,43	2,48	0,36 2	26,00	40,39	1,26	0,075 / 2,6

Наиболее массовыми являются среднезернистые классы (–2+1 мм – 57,9%, –1+0,5 мм – 26,8 %), которые совместно составляют более 84 % всей массы пробы. Тонкозернистые классы (–0,1 мм и мельче) составляют менее 5 %, что указывает на относительно крупнозернистую структуру шлака и необходимость дополнительного измельчения для полного раскрытия сульфидных фаз.

Содержание меди постепенно возрастает от 0,72 % в крупной фракции (–2+1 мм) до 0,89 % в самой мелкой (–0,044 мм). Указанная тенденция ти-

пична для шлаков с тонкодисперсными включениями сульфидов и металлической меди, заключённых в силикатную матрицу, поэтому уменьшение крупности частиц способствует вскрытию медесодержащих фаз и подтверждает необходимость тонкого измельчения перед переработкой.

Свинец колеблется незначительно (0,39-0,43 %) без выраженной зависимости от крупности, что указывает на относительно равномерное распределение Pb, вероятно, в форме мелких включений галенита PbS. Цинк слабо уменьшается от 2,53 % (–0,5 мм) до 2,30 % (–0,044 мм), что может быть связано с присутствием цинка в более устойчивых силикатных фазах (виллемит Zn_2SiO_4), слабо реагирующих на измельчение. Железо стабильно на уровне около 40 %, что согласуется с преобладанием фаялита и магнетита в составе шлака. Содержание SiO_2 варьирует в пределах 25,6-27,5 %, подтверждая однородность силикатной матрицы. Сера общая незначительно снижается с уменьшением крупности. Золото и серебро проявляют отчётливую тенденцию к обогащению в мелких фракциях. Содержание Au увеличивается с 0,05 до 0,22 г/т, Ag – с 2,5 до 4,2 г/т. Это свидетельствует о сопутствующей миграции благородных металлов с медесодержащими фазами и об их более тонком распределении.

Полученные данные подтверждают, что эффективность извлечения меди из шлаков напрямую зависит от степени измельчения и раскрытия включений.

3.2 Предконцентрация лежалого шлака БМЗ физическими методами

Предконцентрацию рассматривали как возможную подготовительную стадию перед ЭХГ. Её целесообразность определяли не только повышением содержания Cu в концентрате, но и выходом продукта, извлечением меди, потерями с отвальной фракцией и потребностью в дополнительном измельчении. Магнитную сепарацию проверяли из-за присутствия магнетита, гравитационные методы – для оценки разделения по плотности, флотацию – для выделения раскрытых сульфидных включений меди. При недостаточном разделении прямая обработка всей массы шлака служит исходным вариантом технологической схемы.

3.2.1 Магнитная сепарация

Результаты магнитной сепарации проб шлака приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Результаты сухой магнитной сепарации шлака БМЗ

Продукт	Выход, г	Выход, %	Cu, %	Fe, %	Au, г/т	Ag, г/т
Опыт 1						
Магн. фр. I (H = 500 Э)	11,8	1,19	0,97	39,84	0,123	3,08
Магн. фр. II (H = 800 Э)	968,4	98,02	0,78	39,45	0,106	2,23
Магн. фр. III (H = 2500 Э)	4,8	0,49	1,19	38,70	0,399	9,90
Магн. фр. IV (H = 2900 Э)	1,8	0,18	1,33	37,26	0,481	2,35

Продолжение таблицы 3.3

Продукт	Выход, г	Выход, %	Cu, %	Fe, %	Au, г/т	Ag, г/т
Немагнитная фракция	1,2	0,12	0,76	26,13	0,290	7,39
Итого	988,0	100,0	0,79	39,43	0,109	2,37
Опыт 2						
Магн. фр. I (H = 500 Э)	20,1	2,05	1,01	40,21	0,120	3,04
Магн. фр. II (H = 800 Э)	939,7	95,99	0,77	39,67	0,102	2,20
Магн. фр. III (H = 2500 Э)	6,8	0,69	1,54	37,48	0,393	9,96
Магн. фр. IV (H = 2900 Э)	4,9	0,50	1,92	36,96	0,491	2,45
Немагнитная фракция	7,5	0,77	1,17	19,52	0,295	7,48
Итого	979,0	100,0	0,79	39,50	0,108	2,36

Из данных таблицы 3.3 следует, что практически весь материал (96-98 % по массе) переходит во II магнитную фракцию, выделяемую при $H = 800$ Э, с содержанием меди 0,77-0,78 %, то есть на уровне исходного шлака (0,79 %). Фракции III и IV, выделяемые при 2500-2900 Э, несколько обогащены медью (1,19-1,92 %), золотом (до 0,49 г/т) и серебром (до 9,96 г/т), однако их суммарный выход не превышает 1,2 %, а извлечение в них меди составляет лишь 1,0-2,6 %. Содержание железа во всех магнитных фракциях практически одинаково (37-40 %), а выход немагнитной фракции не превышает 0,8 %. Таким образом, отвальный продукт не образуется, и магнитная сепарация не может быть рекомендована для предконцентрации шлаков. Этот вывод подтверждается результатами ранее опубликованных работ, в которых попытки извлечения железа методом магнитной сепарации из хвостов флотации медного шлака приводили к низким показателям. Содержание железа в магнитных продуктах и извлечение железа методом магнитной сепарации составляли соответственно 52,21 % и 38,09 % [83], поскольку железо в шлаке преимущественно находится в форме фаялита Fe_2SiO_4 . Существенное повышение извлечения возможно только при специальной предварительной подготовке шлаков перед магнитной сепарацией [84].

3.2.2 Гравитационное обогащение

Результаты обогащения в тяжёлых суспензиях исходной пробы шлака представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты обогащения в тяжёлых суспензиях исходной пробы шлака БМЗ

Плотность, г/см ³	Выход, г	Выход, %	Cu, %	Fe, %	Au, г/т	Ag, г/т
Опыт 1 (эффективность обогащения: Cu 0,8 %, Fe –0,1 %)						
+3,0	868,1	87,1	0,82	39,67	0,109	2,40
–3,0+2,9	114,6	11,5	0,76	39,30	0,103	2,10
–2,9	13,9	1,4	0,72	36,78	0,101	2,10
Итого	996,6	100,0	0,81	39,59	0,108	2,36
Опыт 2 (эффективность обогащения: Cu 1,3 %, Fe 0,2 %)						
+3,0	835,1	84,0	0,83	40,05	0,109	2,40

Продолжение таблицы 3.4

Плотность, г/см ³	Выход, г	Выход, %	Cu, %	Fe, %	Au, г/т	Ag, г/т
–3,0+2,9	145,2	14,6	0,72	39,22	0,103	2,10
–2,9	13,9	1,4	0,70	36,64	0,096	2,10
Итого	994,2	100,0	0,81	39,88	0,107	2,39
Опыт 3 (эффективность обогащения: Cu 0,8 %, Fe 0,5 %)						
+3,0	763,3	76,6	0,83	39,99	0,107	2,45
–3,0+2,9	202,3	20,3	0,72	39,15	0,105	2,10
–2,9	30,9	3,1	0,70	37,85	0,104	2,10
Итого	996,5	100,0	0,81	39,75	0,107	2,37

Как следует из таблицы 3.4, фракционирование шлака в тяжёлых суспензиях даже при благоприятных лабораторных условиях не обеспечивает обогащения. В тяжёлую фракцию (+3,0 г/см³) переходит 77-87 % массы с содержанием меди 0,82-0,83 %, то есть практически на уровне исходного материала (0,81 %), а лёгкие фракции содержат 0,70-0,76 % Cu. Эффективность обогащения, рассчитанная как разность извлечения и выхода ($\varepsilon - \gamma$), составляет по меди лишь 0,8-1,3 %, по железу – от –0,1 до 0,5 %, то есть находится на «нулевом» уровне. Для оценки достоверности результатов выполнены испытания по расслоению шлака в тяжёлой жидкости ГПС-В плотностью 3,0 г/см³ (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Результаты расслоения шлака БМЗ в тяжёлой жидкости ($\rho = 3,0$ г/см³)

Плотность, г/см ³	Выход, г	Выход, %	Cu, %	Fe, %	Au, г/т	Ag, г/т
Опыт 1 (эффективность обогащения: Cu 0,8 %, Fe –0,2 %)						
+3,0	986,0	98,3	0,81	39,60	0,108	2,36
–3,0	17,0	1,7	0,72	39,28	0,101	2,09
Итого	1003,0	100,0	0,81	39,59	0,108	2,36
Плотность, г/см ³	Выход, г	Выход, %	Cu, %	Fe, %	Au, г/т	Ag, г/т
Опыт 2 (эффективность обогащения: Cu 1,8 %, Fe 0,3 %)						
+3,0	920,0	91,6	0,82	39,94	0,108	2,42
–3,0	84,0	8,4	0,72	39,19	0,100	2,10
Итого	1004,0	100,0	0,81	39,88	0,107	2,39
Опыт 3 (эффективность обогащения: Cu 1,1 %, Fe 0,5 %)						
+3,0	876,7	87,6	0,82	39,86	0,107	2,41
–3,0	124,1	12,4	0,72	39,00	0,105	2,10
Итого	1000,8	100,0	0,81	39,75	0,107	2,37

Результаты расслоения в тяжёлой жидкости подтверждают данные, полученные в суспензиях. Содержание меди в тяжёлой фракции (0,81-0,82 %) не отличается от исходного, лёгкая фракция с 0,72 % Cu имеет выход 1,7-12,4 % и представлена преимущественно коксовой мелочью, а эффективность обогащения по меди не превышает 1,8 %. Следовательно, гравитационное разделение по плотности для исследуемого шлака неэффективно.

3.2.3 Отсадка и обогащение на концентрационном столе

Результаты обогащения на концентрационном столе при измельчении до 40, 60 и 80 % класса $-0,074$ мм приведены в таблице 3.6. Концентрат стола содержит 1,11-1,24 % Cu, то есть лишь в 1,4-1,6 раза больше, чем исходный шлак, при выходе 2,5-6,0 %; извлечение меди в концентрат составляет 8,4 % при крупности 40 %, 7,9 % – при 60 % и 3,9 % – при 80 % класса $-0,074$ мм. Содержание меди в хвостах стола (0,77-0,78 %) практически равно исходному. Концентрат обогащается главным образом благородными металлами (Au 0,36-0,57 г/т, Ag 5,0-5,5 г/т), однако его выход мал. Это указывает на низкую эффективность концентрационных столов для исследуемого шлака.

Таблица 3.6 – Результаты обогащения шлака БМЗ на концентрационном столе

Продукт	Выход, г	Выход, %	Cu, %	Fe, %	Au, г/т	Ag, г/т
Крупность 40 % кл. $-0,074$ мм (измельчение 11 мин)						
Класс +1,0	72,7	7,5	0,75	38,56	0,059	2,20
Концентрат стола	58,1	6,0	1,11	40,60	0,360	5,00
Хвосты	837,9	86,5	0,77	39,74	0,092	2,20
Крупность 60 % кл. $-0,074$ мм (измельчение 16 мин)						
Класс +1,0	36,1	3,6	0,78	38,35	0,062	2,20
Концентрат стола	56,1	5,6	1,12	40,28	0,380	5,11
Хвосты	910,5	90,8	0,77	39,74	0,094	2,23
Крупность 80 % кл. $-0,074$ мм (измельчение 23 мин)						
Класс +1,0	16,0	1,6	0,78	38,30	0,067	2,25
Концентрат стола	25,0	2,5	1,24	40,18	0,570	5,50
Хвосты	959,8	95,9	0,78	39,72	0,096	2,30

Таблица 3.7 – Результаты отсадки шлака БМЗ

Продукт	Выход, г	Выход, %	Cu, %	Fe, %	Au, г/т	Ag, г/т
Тяжёлая фракция I камеры	1766,8	88,4	0,79	39,73	0,102	2,35
Тяжёлая фракция II камеры	45,9	2,3	0,78	39,84	0,110	2,60
Продукт	Выход, г	Выход, %	Cu, %	Fe, %	Au, г/т	Ag, г/т
Σ тяжёлых фракций	1812,7	90,7	0,79	39,73	0,102	2,36
Хвосты отсадки	185,9	9,3	0,91	39,54	0,115	2,80
Итого	1998,6	100,0	0,81	39,71	0,103	2,40

При отсадке (таблица 3.7) тяжёлые фракции, составляющие 90,7 % массы, содержат 0,78-0,79 % Cu, то есть меньше, чем исходный шлак, тогда как в лёгкие хвосты отсадки переходит 0,91 % Cu. Таким образом, отсадка не только не обогащает медью тяжёлый продукт, но приводит к обратному распределению. Медь, сосредоточенная в тонких частицах, выносится восходящим потоком воды вместе с лёгкой фракцией.

Указанная закономерность обусловлена особенностями распределения полезных компонентов в процессе дробления и измельчения шлаков. Цветные и благородные металлы преимущественно переходят в тонкие классы, тогда как железо и компоненты с повышенным содержанием (SiO_2 , Al_2O_3 и другие)

остаются распределёнными более равномерно или концентрируются в крупных классах. Указанное перераспределение неблагоприятно для гравитационных и магнитных методов, но создаёт более благоприятные условия для флотации. Распределение меди по классам крупности при различной продолжительности измельчения приведено в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Распределение меди и сопутствующих компонентов по классам крупности при различной продолжительности измельчения шлака БМЗ

Класс, мм	Выход, %	Cu, %	Fe, %	Au, г/т
Измельчение 15 мин; 56,0 % кл. –0,074 мм				
–0,315+0,2	8,0	0,79	39,84	0,070
–0,2+0,1	19,1	0,70	39,89	0,081
–0,1+0,074	16,9	0,73	39,90	0,092
–0,074+0,044	13,0	0,73	39,40	0,195
–0,044	43,0	0,89	39,86	0,109
Итого	100,0	0,79	39,81	0,109
Измельчение 20 мин; 71,7 % кл. –0,074 мм				
–0,315+0,2	4,2	0,72	39,41	0,066
–0,2+0,1	10,4	0,67	39,28	0,083
–0,1+0,074	13,7	0,70	39,54	0,094
–0,074+0,044	15,8	0,73	39,58	0,124
–0,044	55,9	0,85	40,04	0,111
Итого	100,0	0,79	39,79	0,106
Измельчение 30 мин; 90,2 % кл. –0,074 мм				
–0,2+0,1	4,2	0,70	38,37	0,082
–0,1+0,074	5,6	0,65	38,37	0,100
–0,074+0,044	13,3	0,70	39,51	0,110
–0,044	76,9	0,82	39,77	0,100
Итого	100,0	0,79	39,60	0,101

Как видно из таблицы 3.8, при любой продолжительности измельчения наиболее богатым по меди является класс –0,044 мм (0,82-0,89 % Cu), тогда как в классах –0,2+0,044 мм содержание меди (0,65-0,73 %) ниже исходного. Содержание железа во всех классах практически одинаково (38,4-40,0 %). С увеличением тонины помола выход класса –0,044 мм возрастает с 43,0 до 76,9 %, а содержание в нём меди снижается с 0,89 до 0,82 % вследствие разубоживания тонкого класса раскрытыми частицами матрицы. Перераспределение меди в тонкие классы при однородном распределении железа неблагоприятно для гравитационных и магнитных методов, но создаёт предпосылки для флотации.

3.2.4 Флотация

Результаты флотационных испытаний приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Результаты флотационных испытаний шлака БМЗ

Продукт	Выход, г	Выход, %	Cu, %	Fe, %	Au, г/т	Ag, г/т
Крупность 62,0 % кл. –0,074 мм						
Cu-концентрат	80,3	8,2	4,02	38,08	0,620	14,90

Продолжение таблицы 3.9

Продукт	Выход, г	Выход, %	Cu, %	Fe, %	Au, г/т	Ag, г/т
Промпродукт	31,3	3,2	0,56	39,58	0,095	2,05
Хвосты	867,6	88,6	0,50	39,82	0,059	1,21
Крупность 71,0 % кл. –0,074 мм						
Си-концентрат	75,3	8,2	4,23	38,36	0,640	15,06
Промпродукт	35,8	3,9	0,57	39,60	0,095	1,95
Хвосты	806,9	87,9	0,48	39,83	0,058	1,21
Крупность 80,0 % кл. –0,074 мм						
Си-концентрат	82,3	8,3	4,57	38,43	0,670	15,30
Промпродукт	45,6	4,6	0,60	39,60	0,094	1,90
Хвосты	863,9	87,1	0,45	39,85	0,053	1,18
Крупность 90,0 % кл. –0,074 мм						
Си-концентрат	110,9	12,0	3,50	37,21	0,540	10,87
Промпродукт	69,3	7,5	0,49	39,65	0,090	1,88
Хвосты	744,1	80,5	0,40	40,10	0,043	1,13

Максимальное содержание меди в концентрате (4,57 % Cu) получено при крупности 80,0 % класса –0,074 мм. Дальнейшее измельчение до 90,0 % этого класса повышает выход концентрата, но снижает его качество до 3,50 % Cu. Содержание меди в хвостах уменьшается до 0,40 % Cu, что согласуется с улучшением раскрытия минералов. Максимальные содержания золота (0,670 г/т) и серебра (15,30 г/т) в концентрате также получены при крупности 80,0 % класса –0,074 мм. Содержание железа в хвостах остаётся высоким (39,8-40,1 %). Таким образом, крупность 80 % класса –0,074 мм обеспечивает наилучшее качество медного концентрата по Cu, Au и Ag, а более тонкое измельчение уменьшает содержание меди в хвостах ценой ухудшения качества концентрата. Установленная крупность согласуется с литературными данными, по которым эффективная флотация фаялитовых шлаков достигается при 70-90 % класса –0,074 мм [85–87]; более упорные шлаки требуют более тонкого или многостадийного измельчения [85]. Флотационное извлечение меди из шлаков, в том числе с применением тионокарбаматных собирателей, рассмотрено в [85–88], ступенчатая схема переработки шлака – в [89], получение Cu–Fe сплава из шлака – в [90].

Рассчитанное по данным таблицы 3.9 извлечение меди в концентрат составляет 41,7 % при крупности 62,0 % класса –0,074 мм, 43,9 % – при 71,0 %, 47,5 % – при 80,0 % и 53,9 % – при 90,0 %; соответственно с хвостами теряется 56,0, 53,4, 49,1 и 41,3 % исходной меди. Таким образом, при наилучшем качестве концентрата около половины меди остаётся в хвостах, содержание меди в которых (0,40-0,45 %) лишь в 1,8-2,0 раза ниже, чем в исходном шлаке. Полученный концентрат с 4,57 % Cu и 38,4 % Fe не является товарным медным продуктом и требует возврата в плавку. Эффективность методов переработки лежалого шлака в работе оценивается поэтому не по содержанию меди в промежуточном продукте, а по извлечению меди и её содержанию в отвальном продукте.

3.2.5 Причины низкой эффективности физических методов обогащения

Сводные показатели исследованных методов предконцентрации лежалого шлака БМЗ приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Показатели методов предконцентрации лежалого шлака БМЗ

Метод и условия	Cu в исходном шлаке, %	Cu в обогащённом продукте, %	Cu в хвостах, %	Извлечение Cu в обогащённый продукт, %
Магнитная сепарация ($H = 500-2900$ Э)	0,79	1,23	0,78	1,0
Тяжёлые суспензии ($\rho = 2,9-3,0$ г/см ³)	0,81	не выделяется	0,76	–
Концентрационный стол (80 % кл. $-0,074$ мм)	0,79	1,24	0,78	3,9
Флотация (80 % кл. $-0,074$ мм)	0,80	4,57	0,45	47,5

Как видно из таблицы 3.10, ни один из исследованных физических методов не обеспечивает эффективного выделения меди из лежалого шлака БМЗ. При магнитной сепарации и на концентрационном столе в обогащённый продукт извлекается не более 4 % меди, а содержание меди в хвостах остаётся близким к исходному; разделение в тяжёлых суспензиях обогащённого по меди продукта не даёт. Флотация обеспечивает извлечение меди в концентрат лишь 47,5 %, то есть около половины меди остаётся в хвостах.

Низкая эффективность магнитных и гравитационных методов для исследуемых шлаков обусловлена сочетанием трёх факторов: малой разностью плотностей медьсодержащих и шлакообразующих фаз, слабой магнитной восприимчивостью основных железосодержащих фаз и недостаточной степенью раскрытия медьсодержащих включений. Предпосылки обогащения медного шлака по меди и железу на основе его вещественного состава рассмотрены также в [91].

Гравитационное разделение ограничено тем, что медь находится преимущественно в тонкодисперсных сульфидных и металлических включениях, заключённых в фаялитовую и стекловидную матрицу. Эффективная плотность сростков приближается к плотности шлакообразующих минералов, поэтому различие в скоростях осаждения частиц, необходимое для гравитационного разделения, не достигается [92]. В системе $FeO-SiO_2-Cu_2O$ медь обладает низкой растворимостью в фаялите и не образует собственной устойчивой силикатной фазы, распределяясь между сульфидными включениями, металлическими корольками и оксидными формами; при охлаждении шлака эти тонкодисперсные включения сохраняются в матрице. Укрупнения медьсодержащих фаз добиваются модифицированием расплава и его медленным охлаждением [93]; для шлака, уже находящегося в отвале, такой путь неприменим.

Магнитная сепарация ограничена тем, что железо находится главным образом в фаялите и сложных силикатных твёрдых растворах, обладающих

слабыми парамагнитными свойствами, а не в сильномагнитном магнетите. Поэтому при умеренной напряжённости поля материал практически не разделяется (таблица 3.3), а медь, не связанная избирательно с магнитными фазами, распределяется пропорционально выходу продуктов.

Степень раскрытия проверена опытами при различной тонине помола (таблицы 3.6, 3.8 и 3.9). Измельчение повышает долю раскрытой меди и улучшает флотацию, однако и при 90 % класса $-0,074$ мм значительная часть меди остаётся в сростках с силикатной матрицей. Дальнейшее доизмельчение в промышленных условиях связано с непропорционально высокими энергозатратами, тем более что шлак измельчается в 2,5 раза труднее эталонной руды. Таким образом, высокая устойчивость фаялитовой матрицы и тонкая вкраплённость медьсодержащих включений ограничивают эффективность физических методов и обосновывают переход к химическому вскрытию шлака.

3.3 Обоснование выбора меди в качестве целевого компонента

Шлак содержит семь потенциально ценных компонентов, однако их технологическая доступность существенно различается (таблица 3.11). Сопоставление содержания и форм нахождения компонентов позволяет для каждого из них указать конкретную причину, по которой он не может рассматриваться как самостоятельный объект извлечения.

Таблица 3.11 – Технологическая доступность компонентов шлака

Ком- по- нент	Содержа- ние в шлаке	Форма нахождения	Ожидаемое поведение при окисли- тельном хло- ридном вскрытии	Вывод
Cu	0,73-0,80 %	82,1 % сульфидная форма в тонкодисперсных включениях	вскрывается при раскрытии включений; ферритная часть не вскрывается	целевой компонент
Fe	40,39 %	фаялит Fe_2SiO_4 и магнетит Fe_3O_4	частично растворяется; Fe(III) гидролизуется при повышении pH	перевод в раствор нежелателен: разрушает селективность и обесценивает продуктивный раствор
Zn	2,48 %	43,3 % труднорастворимая форма – виллемит и аморфная матрица	ограниченно: ресиликатно-связанная часть не вскрывается	структурно связан в решётке силикатов, активным хлором не вскрывается

Продолжение таблицы 3.11

Ком- по- нент	Содержа- ние в шлаке	Форма нахождения	Ожидаемое поведение при окисли- тельном хло- ридном вскрытии	Вывод
Pb	0,43 %	редкие включения га- ленита PbS	галенит окис- ляется; рас- творимость ограничена образованием PbCl ₂	низкое содержание; выделение из хлорид- ного раствора требует отдельного передела
As	0,362 %	арсенаты и сульфиды мышьяка	ожидается удержание в твёрдом остатке в форме арсена- тов Fe(III)	не является ценным компонентом; целевым является обратное по- ведение – удержание в твёрдом остатке
Au	менее 0,05 г/т	следовые количества	оценка невоз- можна из-за следового со- держания	содержание ниже пре- дела определения; ко- личественная оценка невозможна
Ag	2,6 г/т	редкие металлические включения	распределя- ется между хлороком- плексами в растворе и AgCl	следовое содержание; самостоятельного то- варного продукта не образует

Приведённые данные показывают, что причины исключения компонен-
тов различны по природе. Железо технологически доступно, но его извлечение
противоречит задаче, так как именно удержание железа в твёрдом остатке
обеспечивает качество продуктивного раствора, и рост извлечения железа рас-
сматривается в работе как показатель ухудшения процесса. Цинк присутствует
в значимом количестве, однако входит в кристаллическую решётку силикатов
– виллемита и аморфной матрицы, – которые активным хлором не разруша-
ются. Галенит доступен окислению активным хлором, однако исходное содер-
жание свинца в шесть раз ниже содержания меди, а выделение свинца из хло-
ридного раствора требует самостоятельного передела. Мышьяк ценности не
представляет, и целевым для него является противоположный результат –
удержание в твёрдом остатке. Золото и серебро присутствуют на следовом
уровне, причём содержание золота в исходном шлаке ниже предела определе-
ния применённой методики.

Медь, напротив, находится преимущественно в сульфидной форме, до-
ступной окислительному вскрытию активным хлором, и составляет основную
ценность материала. Поэтому в качестве целевого компонента принята медь,
а поведение остальных элементов рассматривается далее с двух позиций: же-

лезо – как показатель селективности процесса, мышьяк – как фактор экологической безопасности твёрдого остатка, прочие компоненты – как характеристика полноты вскрытия матрицы. Экспериментальная проверка этого вывода выполнена в разделе 3 (подраздел 3.7).

3.4 Поисковые однофакторные исследования электрохимического гидрохлорирования

3.4.1 Выбор материала катода

Выбор материала электродов выполняли до постановки основной экспериментальной серии. Материал анода определён однозначно. В сильноокислой окислительной хлоридной среде при выделении активного хлора пригоден только графит, поскольку металлические аноды в этих условиях растворяются. Материал катода требовал отдельной проверки. Первоначально в качестве катода была принята медь – по аналогии с промышленной электроэкстракцией меди, где катодная основа выполняется из меди или нержавеющей стали, а также исходя из соображений электропроводности и доступности материала.

Для проверки этого решения поставлен отдельный опыт с медным катодом. Медный катод сам является источником меди в системе. В хлоридной кислой среде материал катода частично переходит в раствор, а затем вновь осаждается, и разделить медь, извлечённую из шлака, и медь, поступившую с электрода, аналитически невозможно.

В ходе опыта наблюдали зелёную окраску раствора (рисунок 3.4), а на поверхности медного катода – красновато-медный налёт, локальные наросты и отдельные тёмные участки (рисунок 3.3). Неравномерность осадка свидетельствует о совмещении двух процессов: катодного осаждения меди из раствора и вторичного взаимодействия осаждённой меди с ионами меди(II) и хлорид-ионами с образованием хлорида меди(I).

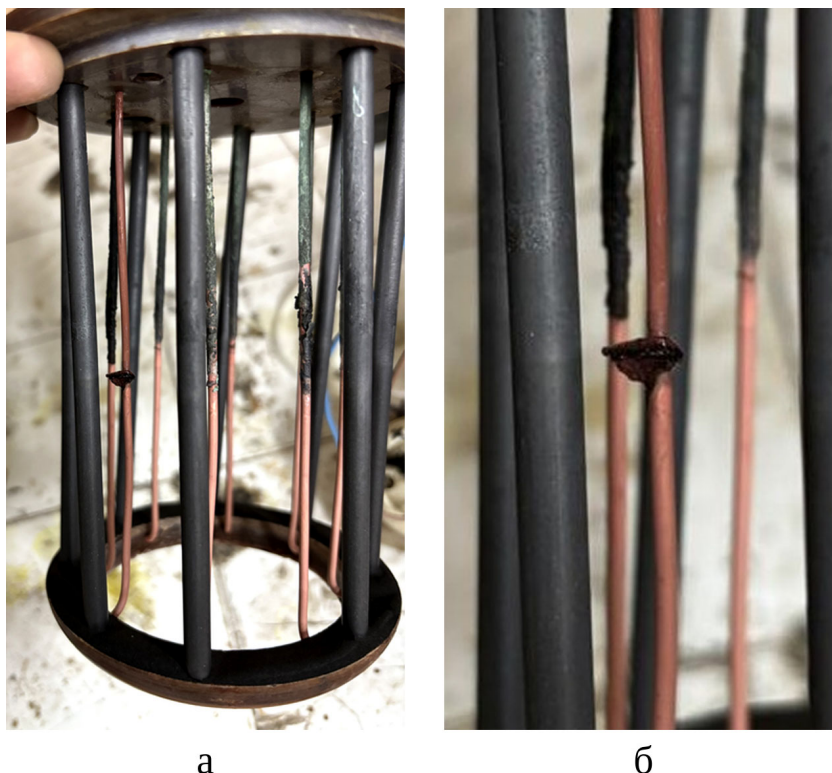


Рисунок 3.3 – Вид поверхности медного катода после опыта: а – общий вид, красновато-медный налёт и локальные наросты; б – увеличенный фрагмент катодного осадка

По результатам опыта принято решение отказаться от медного катода. Основанием послужили три обстоятельства. Первое – искажение материального баланса и, как следствие, невозможность достоверного расчёта извлечения по раствору. Второе – загрязнение продуктивного раствора и катодного продукта медью электродного происхождения, что делает несопоставимыми результаты разных опытов. Третье – неконтролируемое изменение массы и поверхности катода в ходе опыта, нарушающее постоянство условий в серии.

В качестве материала катода для всей основной экспериментальной серии принят графит. Графит химически инертен в кислой окислительной хлоридной среде, не вносит в систему посторонних ионов металлов и обеспечивает неизменность условий при сопоставлении опытов. Применение нержавеющей стали отклонено ввиду риска питтинговой коррозии в среде с высокой концентрацией хлорид-ионов и неизбежного искажения баланса по железу, определение которого необходимо для оценки селективности процесса.



Рисунок 3.4 – Фильтрация пульпы и продуктивный раствор

Дополнительным следствием этого опыта стало обоснование методики расчёта извлечения. Поскольку при любом материале катода часть извлечённой меди переходит в катодный продукт, расчёт извлечения по раствору даёт заниженный результат. Поэтому во всей работе извлечение меди рассчитывается по твёрдому остатку (методом кека), а расчёт по раствору используется только как контрольный. Одновременно опыт показал сам факт перераспределения меди из продуктивного раствора на катод, что в дальнейшем учитывалось при выборе концентрации хлорида натрия и продолжительности процесса.

3.4.2 Влияние продолжительности процесса на показатели извлечения

Продолжительность обработки определяет полноту перехода металлов из шлака в продукты процесса и электрическую нагрузку. Поисковая серия до 180 мин предназначена для выявления участка замедления извлечения и выбора единой выдержки для последующего сравнения силы тока, концентрации NaCl и соотношения Ж:Т. На этом этапе окончательный технологический режим ещё не установлен.

Условия серии: шлак БМЗ – 50,0 г с содержанием Cu 0,80 %; исходный объём электролита – 400 мл; концентрация NaCl – 200 г/дм³; Ж:Т = 8:1; сила

тока – 4,2 А; крупность питания – 80 % класса –0,074 мм; графитовые электроды с параллельным соединением одноимённых электродов. Значение 4,2 А принято как исходная нагрузка для сравнения длительности, а не как заранее установленный оптимум. рН поддерживают в пределах 1,2-1,5 дозированием HCl с регистрацией расхода кислоты, температуры и напряжения.

Отбор проб предусмотрен через каждые 15 мин: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165 и 180 мин. Нулевой отсчёт соответствует исходному электролиту до контакта со шлаком. В каждой точке отбирают пробу жидкой фазы через фильтрующий пробоотборник без выноса частиц шлака; пробу не возвращают. При обработке результатов учитывают металл во всех ранее отобранных пробах, фактический объём жидкости, введённую кислоту и испарение.

Таблица 3.12 – Изменение извлечения металлов и концентрации меди при обработке до 180 мин

Время, мин	Cu, %	Fe, %	Pb, %	Zn, %	Cu в растворе, г/дм ³	β
15	28,7	0,81	12,1	2,3	0,252	35,4
30	47,9	1,72	18,9	3,9	0,416	27,8
45	54,2	2,47	24,6	5,8	0,481	21,9
60	61,3	3,38	29,6	6,7	0,518	18,1
75	62,6	4,27	31,1	8,2	0,529	14,7
90	65,2	4,87	33,9	9,1	0,541	13,4
105	65,4	5,97	34,2	9,5	0,496	11,0
120	65,9	6,70	35,6	10,4	0,447	9,8
135	66,3	7,71	35,9	10,6	0,412	8,6
150	66,9	8,57	36,6	11,5	0,381	7,8
165	67,2	9,38	36,9	11,7	0,347	7,2
180	67,3	10,31	37,1	12,1	0,319	6,5

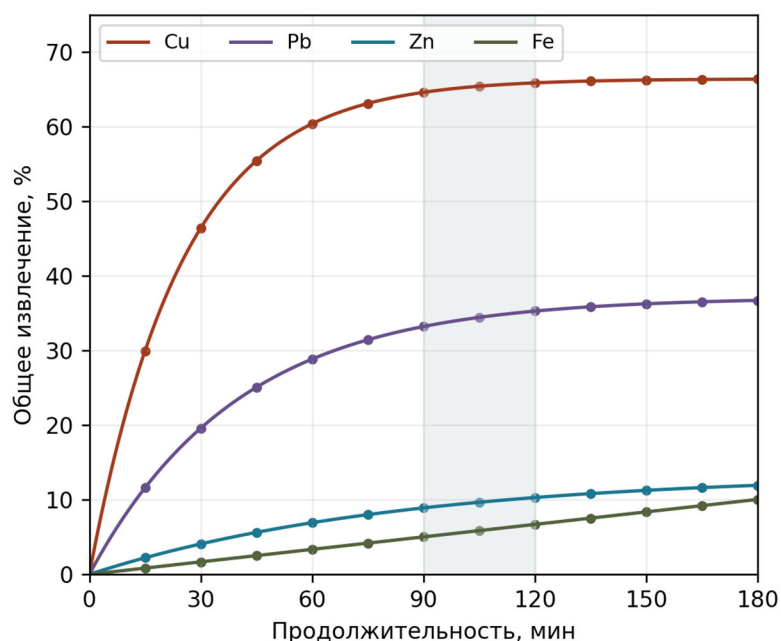


Рисунок 3.5 – Кинетика перехода Cu, Fe, Pb и Zn из шлака в поисковой кислой серии при поддерживаемом pH 1,2-1,5; выделен интервал 90-120 мин

В первые 60 мин извлечение Cu увеличивается до 61,3 % (таблица 3.12, рисунок 3.5). К 90 мин оно достигает 65,2 %, а к 120 мин – 65,9 %. Такой характер зависимости соответствует постепенному исчерпанию наиболее доступной части меди и замедлению взаимодействия с оставшимися фазами. Выход на плато не означает извлечения всей меди, так как часть металла сохраняется в упорных и недостаточно раскрытых образованиях.

Увеличение выдержки со 120 до 180 мин повышает извлечение Cu только до 67,3 %, то есть примерно на 1,4 процентного пункта. При исходной массе меди 0,400 г это соответствует дополнительному извлечению около 6 мг. Извлечение Fe за то же время возрастает с 6,70 до 10,31 %, Pb – с 35,6 до 37,1 %, Zn – с 10,4 до 12,1 %. Селективность Cu/Fe уменьшается с 9,8 до 6,5. Продолжающийся переход сопутствующих металлов согласуется с постепенным вскрытием шлаковой матрицы и более медленным взаимодействием с ней.

Концентрация Cu в растворе достигает максимума при 90 мин (0,541 г/дм³), после чего снижается до 0,447 г/дм³ при 120 мин и 0,319 г/дм³ при 180 мин. Снижение связано с перераспределением уже извлечённой меди в катодный продукт и не означает уменьшения общего извлечения из шлака. Для Au, Ag и As временные зависимости не задаются, так как имеющиеся анализы отдельных продуктов и пределы определения не позволяют восстановить их кинетику.

Наблюдавшееся активное образование пузырьков на поверхности электролита следует фиксировать вместе со временем, pH и температурой. Само по себе газовыделение не доказывает полного извлечения доступной меди и не устанавливает состав газа. В данной серии pH поддерживается кислотой;

рост рН после 90 мин здесь не задаётся. Поведение кислотности без постоянного дозирования HCl рассматривается далее при переходе к автокислотному режиму.

При 4,2 А и навеске 50 г удельный заряд составляет 126 А·ч/кг за 90 мин, 168 А·ч/кг за 120 мин и 252 А·ч/кг за 180 мин. Продление со 120 до 180 мин увеличивает заряд на 50 %; при одинаковом среднем напряжении на столько же увеличивается расход электроэнергии. Это сопоставление не заменяет полной экономической оценки, для которой нужны измеренные напряжение, расход кислоты и затраты на обработку раствора.

Для последующих однофакторных сравнений принимается выдержка 120 мин, так как она включает запас времени после участка выраженного замедления и позволяет сравнивать параметры при близкой к предельной степени вскрытия доступной меди. Продолжительность 180 мин служит проверкой целесообразности дальнейшей выдержки. Возможность сокращения процесса до 90 мин оценивается позднее, совместно с изменением тока, состава электролита и кислотного режима; результат этого этапа не переносится заранее на исходную серию.

3.4.3 Влияние силы тока на показатели извлечения

Проведены исследования по изучению влияния силы тока на извлечение меди и сопутствующих металлов, выход продуктов и селективность процесса электрохимического гидрохлорирования.

Условия проведения опытов:

- электролит: водный раствор NaCl с концентрацией 200 г/дм³;
- навеска шлака 50 г, исходный объём электролита 400 мл;
- соотношение Ж:Т = 8:1;
- продолжительность процесса 120 мин;
- рабочий диапазон рН 1,2-1,5.

Сопоставлены три опыта при постоянной силе тока 3,0; 4,2 и 5,0 А. Прочие условия во всех опытах одинаковы, что позволяет отнести различие показателей только к изменению силы тока. Результаты приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Влияние силы тока на выход продуктов и извлечение металлов

Показатель	3,0 А	4,2 А	5,0 А
Навеска шлака, г	50,0	50,0	50,0
Исходный объём электролита, мл	400	400	400
Сухой кек, г	48,0	47,0	47,0
Продуктивный фильтрат, мл	355	350	340
Промывные воды, мл	100	100	100
Раствор катодного продукта, мл	20	20	20
Си в кеке, %	0,320	0,290	0,310
Извлечение Си, %	61,6	65,9	65,9
Извлечение Fe, %	1,0	6,7	11,8
Извлечение Pb, %	33,0	35,3	36,8
Извлечение Zn, %	9,5	10,3	11,7
Извлечение Ag, %	15,5	18,0	20,5

Зависимости извлечения меди и железа, селективности и извлечения сопутствующих компонентов от силы тока показаны на рисунке 3.6.

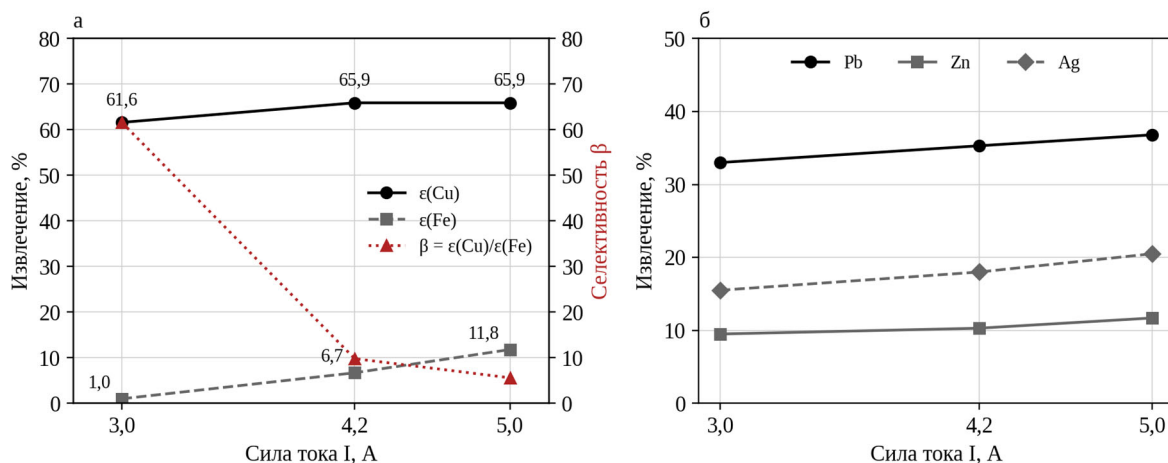


Рисунок 3.6 – Влияние силы тока на извлечение меди и железа, селективность (а) и извлечение сопутствующих компонентов (б): NaCl 200 г/дм³, Ж:Т = 8:1, τ = 120 мин, pH 1,2-1,5

Опыт при силе тока 3,0 А характеризует нижнюю границу исследованного диапазона. Извлечение меди составило 61,6 % при содержании меди в кеке 0,320 % и массе твёрдого остатка 48,0 г, то есть на 4,3 процентного пункта ниже, чем при 4,2 А. В кислой поисковой серии до стадии гидролиза переход железа составило лишь 1,0 % против 6,7 % при 4,2 А, а селективность $\beta = \epsilon(\text{Cu})/\epsilon(\text{Fe})$ достигла 61,6 против 9,8.

Сопоставление трёх опытов показывает, что извлечение меди и селективность изменяются в противоположных направлениях. При повышении силы тока с 3,0 до 4,2 А извлечение меди возрастает на 4,3 процентного пункта, тогда как извлечение железа увеличивается в 6,7 раза, и селективность снижается более чем в шесть раз. Дальнейшее повышение до 5,0 А прироста меди не даёт вовсе, но извлечение железа возрастает ещё почти вдвое, а селективность падает до 5,6.

Аналогично ведут себя сопутствующие компоненты. Извлечение свинца возрастает с 33,0 до 36,8 %, цинка – с 9,5 до 11,7 %, серебра – с 15,5 до 20,5 %. Все они, в отличие от меди, растут монотонно с увеличением силы тока, поскольку переходят в раствор по мере окислительного разрушения железосиликатной матрицы, а не в результате избирательного вскрытия сульфидных фаз меди. Мышьяк в раствор практически не переходит (подраздел 3.7).

Золото в таблицах не приводится, так как его содержание во всех продуктах процесса ниже предела определения применённой методики (менее 0,05 г/т в твёрдых продуктах и менее 0,02 мг/дм³ в растворах), поэтому количественная оценка извлечения золота по этим данным невозможна. Результат следует трактовать как отсутствие зафиксированного перехода золота в раствор, а не как измеренную величину извлечения.

Физический смысл наблюдаемой картины следующий. При 3,0 А генерации активного хлора достаточно для вскрытия основной части реакционно-способной сульфидной меди, но не для её полного перевода в раствор за 120 мин; при этом окислительная нагрузка на матрицу минимальна, чем и объясняется высокая селективность. При 4,2 А вскрытие сульфидной меди практически завершается. Избыточный ток сверх этого уровня расходуется уже не на медь, а на растворение фаялит-магнетитовой матрицы, что и фиксируется ростом извлечения железа при неизменном извлечении меди.

Как видно из таблицы 3.13, повышение силы тока с 4,2 до 5,0 А не привело к росту извлечения меди. В обоих опытах в кеке осталось 0,136 г меди, что соответствует извлечению 65,9 %. При этом масса кека снизилась с 47 до 44 г, а извлечение железа возросло с 6,7 до 11,8 %. Это свидетельствует о том, что избыточный ток расходуется не на дополнительное вскрытие сульфидной меди, которое к данному моменту практически исчерпано, а на растворение фаялит-магнетитовой матрицы шлака. Селективность разделения меди и железа $\beta = \epsilon(\text{Cu})/\epsilon(\text{Fe})$ при этом снижается с 9,8 до 5,6.

В поисковой серии оптимальным принят ток 4,2 А, так как он обеспечивает наибольшее извлечение Cu 65,9 % при меньшем токе и меньшем соизвлечении Fe, чем 5,0 А. Точка 3,0 А характеризуется более высокой селективностью, но меньшим извлечением Cu 61,6 % и поэтому не выбрана в качестве поискового оптимума. Критерий выбора – достижение максимального извлечения меди при минимальной достаточной электрической нагрузке среди испытанных точек. Значение 4,2 А задаёт центр последующей оптимизации; оно не означает универсального максимума для любого состава электролита и кислотного режима.

Поскольку сила тока определяет скорость генерации активного хлора, а его количество в растворе зависит также от концентрации хлорид-ионов, следующим исследованным фактором являлась концентрация хлорида натрия.

3.4.4 Влияние концентрации хлорида натрия

Проведены исследования по изучению влияния концентрации хлорида натрия в электролите на извлечение металлов и распределение меди между твёрдым продуктом, фильтратом и катодным продуктом.

Условия проведения опытов:

- сила тока 4,2 А;
- навеска шлака 50 г, исходный объём электролита 400 мл;
- соотношение Ж:Т = 8:1;
- продолжительность процесса 120 мин;
- рабочий диапазон pH 1,2-1,5.

Концентрацию NaCl изменяли на трёх уровнях: 150, 200 и 300 г/дм³. Результаты приведены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Влияние концентрации NaCl на выход продуктов и извлечение металлов

Показатель	150 г/л	200 г/л	300 г/л
Навеска шлака, г	50,0	50,0	50,0
Исходный объём электролита, мл	400	400	400
Сухой кек, г	47,5	47,0	46,0
Продуктивный фильтрат, мл	355	350	345
Промывные воды, мл	100	100	100
Раствор катодного продукта, мл	20	20	20
Cu в кеке, %	0,299	0,290	0,354
Cu в фильтрате, г/л	0,39	0,44	0,25
Cu в растворе катодного продукта, г/л	0,72	1,03	5,15
Извлечение Cu, %	64,5	65,9	59,3
Извлечение Fe, %	5,8	6,7	5,4
Извлечение Pb, %	34,6	35,3	36,0
Извлечение Zn, %	10,0	10,3	10,8
Извлечение Ag, %	15,0	18,0	24,0

Зависимость извлечения металлов и распределения меди между фильтратом и катодным продуктом от концентрации NaCl показана на рисунке 3.7.

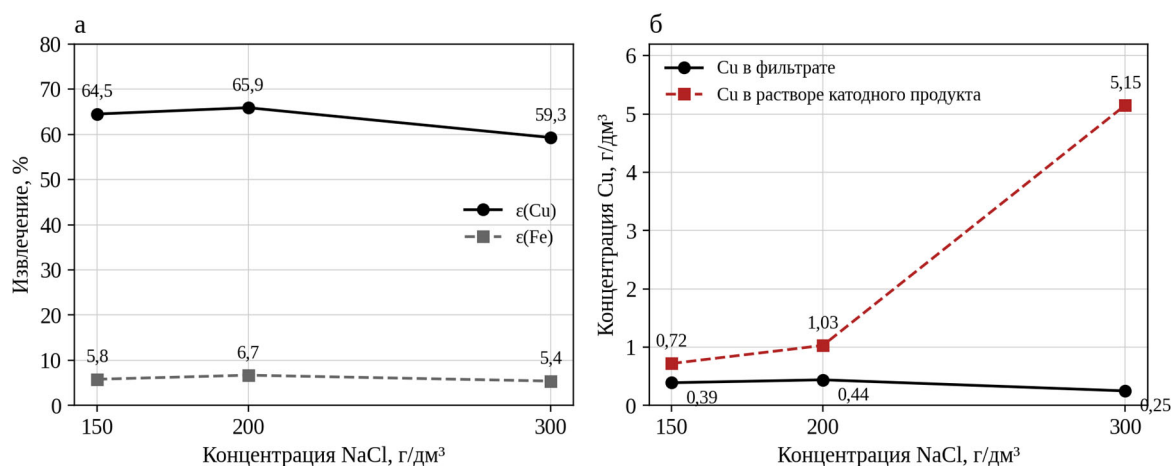


Рисунок 3.7 – Влияние концентрации NaCl на извлечение меди и железа (а) и концентрацию меди в фильтрате и растворе катодного продукта (б): $I = 4,2$ А, Ж:Т = 8:1, $\tau = 120$ мин

Результаты серии показали, что при повышении концентрации NaCl со 150 до 200 г/дм³ извлечение Cu возросло с 64,5 до 65,9 %. Повышение концентрации до 300 г/дм³, напротив, снизило извлечение Cu до 59,3 %. Одновременно концентрация Cu в продуктивном фильтрате уменьшилась до 0,25 г/дм³, а в растворе катодного продукта возросла до 5,15 г/дм³, что указывает на усиление перераспределения меди из раствора на катод при избыточном хлоридном фоне.

Извлечение Pb в исследованном диапазоне изменилось от 34,6 до 36,0 %, Zn – от 10,0 до 10,8 %, Ag – от 15,0 до 24,0 %; содержание Au во всех продуктах ниже предела определения. Наиболее выраженное влияние

концентрации NaCl установлено для Ag. По совокупности извлечения Cu, его содержания в фильтрате и ограничения катодного перераспределения концентрация 200 г/дм³ определена как рациональная для однофакторной серии; для последующей совместной оптимизации центр интервала по NaCl принят равным 175 г/дм³ – середине между 150 и 200 г/дм³, поскольку в этом интервале извлечение Cu изменяется незначительно (64,5 и 65,9 %), а снижение концентрации уменьшает расход реагента.

Концентрация хлорида натрия задаёт хлоридный фонд в единице объёма электролита. Количество окислителя, приходящееся на единицу массы шлака, определяется, кроме того, плотностью пульпы, что потребовало отдельного исследования соотношения жидкой и твёрдой фаз.

3.4.5 Влияние соотношения Ж:Т

Проведены исследования по изучению влияния соотношения жидкой и твёрдой фаз на извлечение металлов и выход продуктов электрохимического гидрохлорирования.

Условия проведения опытов:

- сила тока 4,2 А;
- исходный объём электролита 400 мл;
- продолжительность процесса 120 мин;
- концентрация NaCl 200 г/дм³ во всех опытах серии;
- соотношение Ж:Т изменяли на уровнях 8:1, 6:1 и 4:1.

Во всех опытах серии изменяли только соотношение Ж:Т, задавая его навеской шлака при постоянном объёме электролита 400 мл и неизменной концентрации хлорида натрия 200 г/дм³. Результаты приведены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Влияние Ж:Т на выход продуктов и извлечение металлов

Показатель	Ж:Т = 8:1	Ж:Т = 6:1	Ж:Т = 4:1
Навеска шлака, г	50,0	67,0	100,0
NaCl, г/л	200	200	200
Исходный объём электролита, мл	400	400	400
Сухой кек, г	47,0	63,4	94,0
Продуктивный фильтрат, мл	350	345	325
Промывные воды, мл	100	120	150
Раствор катодного продукта, мл	20	20	20
Cu в кеке, %	0,290	0,292	0,386
Извлечение Cu, %	65,9	65,5	54,7
Извлечение Fe, %	6,7	5,2	3,9
Извлечение Pb, %	35,3	34,0	27,9
Извлечение Zn, %	10,3	9,8	7,6
Извлечение Ag, %	18,0	17,5	11,0

Зависимость извлечения меди и сопутствующих компонентов от соотношения Ж:Т показана на рисунке 3.8.

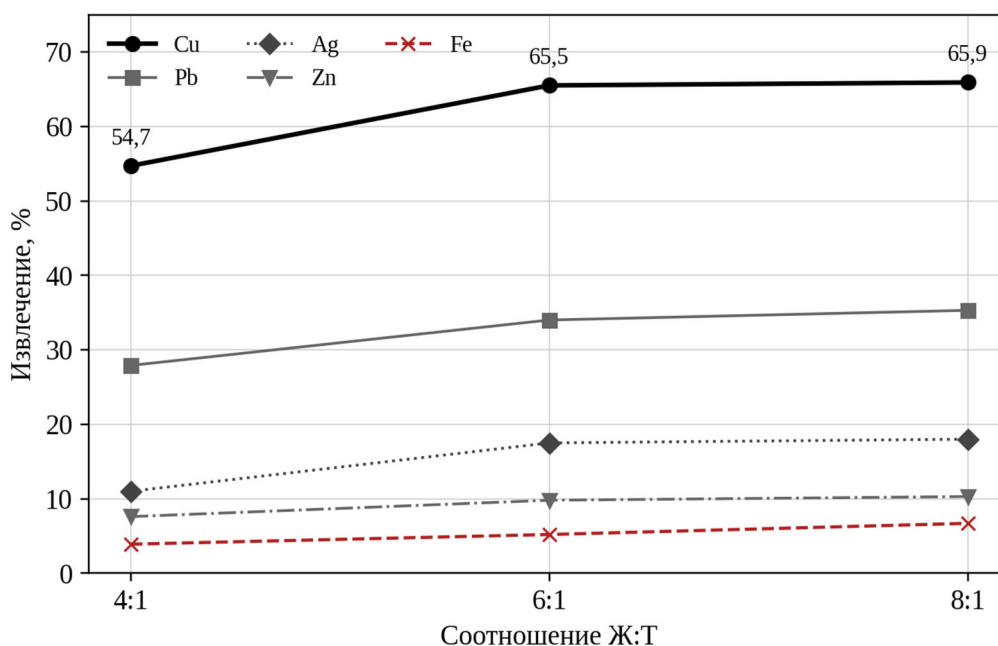


Рисунок 3.8 – Влияние соотношения Ж:Т на извлечение металлов: $I = 4,2 \text{ А}$, $\text{NaCl } 200 \text{ г/дм}^3$, $\tau = 120 \text{ мин}$

Переход от Ж:Т = 8:1 к 6:1 практически не изменил извлечение меди (65,5 против 65,9 %); снижение находится в пределах погрешности определения. Дальнейшее сгущение пульпы до Ж:Т = 4:1 приводит к падению извлечения до 54,7 % вследствие дефицита окислителя на единицу массы шлака. При неизменном объеме электролита и неизменной электрической нагрузке количество активного хлора, приходящееся на единицу массы материала, уменьшается вдвое относительно 8:1. Одновременно снижается извлечение всех сопутствующих компонентов, что подтверждает общую, а не избирательную природу этого ограничения.

Соотношение Ж:Т = 6:1 принято как рациональное, так как оно обеспечивает практически то же извлечение меди, что и 8:1, при меньшем на четверть объеме жидкой фазы, а значит, при меньшем объеме реактора и оборотного электролита в пересчете на единицу массы перерабатываемого шлака.

В дополнительном опыте, выполненном при Ж:Т = 6:1 и пониженной концентрации хлорида натрия 150 г/дм^3 , установлено характерное перераспределение меди. К 110-й минуте процесса концентрация меди в продуктивном растворе снизилась до $0,021 \text{ г/дм}^3$, тогда как содержание меди в катодном осадке достигло $12,5 \text{ г/дм}^3$. Это означает, что основная часть извлеченной меди в условиях данного опыта осадилась на катоде, обеднив продуктивный раствор (рисунок 3.9). Данное наблюдение подтверждает необходимость ограничения продолжительности процесса и контроля кислотности для сохранения меди в продуктивном растворе (см. подраздел 3.5).



Рисунок 3.9 – Вид поверхности медного катода после опыта: красновато-медный налёт



Рисунок 3.10 – Внешний вид продуктивных растворов

Внешний вид продуктивных растворов поисковой серии показан на рисунке 3.10. Рассмотренные выше поисковые опыты характеризуют вскрытие меди и сопутствующий переход Fe при поддержании кислого pH. При ведении процесса без постоянного подкисления (подраздел 3.5) процесс включает также последующий контролируемый подъём pH, гидролиз Fe(III) и отделение осадка; в этом случае содержание железа оценивают в фильтрате, полученном после полного завершения процесса.

3.5 Кислотность и селективность разделения меди и железа

Поисковая серия обосновывает кислую хлоридную среду на стадии вскрытия и последующий переход к pH 3,0-4,0 для гидролиза Fe(III). Первоначально pH поддерживали на уровне 1,2-1,5 дозированием HCl. Для оптимизации принимается автокислотный режим. При этом pH контролируется как изменяющийся отклик, а постоянная подача HCl исключается. Затраты на поддержание кислотности HCl сопоставимы с расходами на всю электроэнергию процесса и могут несколько превышать их. Показатель Fe в конечном фильтрате определяется после гидролиза и отделения кека, тогда как значения Fe поисковой серии при pH 1,2-1,5 отражают кислую стадию до этого разделения.

Экспериментально установлено, что скорость самопроизвольного дрейфа pH при прекращении подкисления составляет около 0,3 единицы pH в минуту. При этом целевая зона гидролиза железа (pH 3,0-4,0) проходится за 3-4 минуты, что обосновывает непрерывный контроль pH в завершающей стадии процесса. Установлена жёсткая верхняя граница рабочего pH – 4,0-4,5. При её превышении медь осаждается из раствора в виде оксида меди(I) (куприта Cu_2O) и основных хлоридов, то есть возвращается в твёрдый продукт, и достигнутое извлечение теряется. Красные включения куприта различимы в массе тёмно-серого кека (рисунок 3.11).



Рисунок 3.11 – Красные включения куприта Cu_2O в кеке, образовавшиеся при превышении верхней границы рабочего pH

Появление красных включений в кеке рассматривается как признак возможного перехода меди из раствора в твёрдую фазу. При устойчивом росте pH необходим непрерывный контроль кислотности, поскольку при скорости 0,3 единицы в минуту зона pH 3,0-4,0 может быть пройдена за 3-4 мин. Интервал контроля в пять минут для этого участка недостаточен. Решение о прекращении электрохимической обработки принимают с учётом pH и содержания меди в продуктах.

Для последующей оптимизации важным оказался дополнительный опыт при пониженной концентрации хлорида натрия 150 г/дм^3 и Ж:Т = 6:1. В этом опыте pH сохранялся практически стабильным в течение первых 110 мин при минимальном подкислении, после чего начинал возрастать. Это свидетельствует о существовании области, где кислотогенерирующие реакции в пульпе компенсируют катодное образование OH^- . Одновременно к 110-й минуте медь уже интенсивно перераспределялась из продуктивного раствора в катодный продукт. Это наблюдение задаёт направление дальнейшего поиска – проверить сокращение выдержки и отказ от постоянного дозирования HCl, сохранив ток 4,2 А в качестве центра плана оптимизации. Оно само по себе не определяет окончательный ток.

Для объяснения наблюдаемых границ построены диаграммы электродный потенциал – pH для систем $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ применительно к условиям электрохимического гидрохлорирования (рисунок 3.12). Диаграммы построены в программном комплексе HSC Chemistry [94]; принцип построения

диаграмм потенциал – рН изложен в [69]. При построении приняты температура 298 К, концентрация хлорид-иона 3,0 моль/л, соответствующая 175 г/дм³ NaCl и находящаяся внутри исследуемого интервала концентраций, общая концентрация меди $6,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л и концентрация железа $6,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

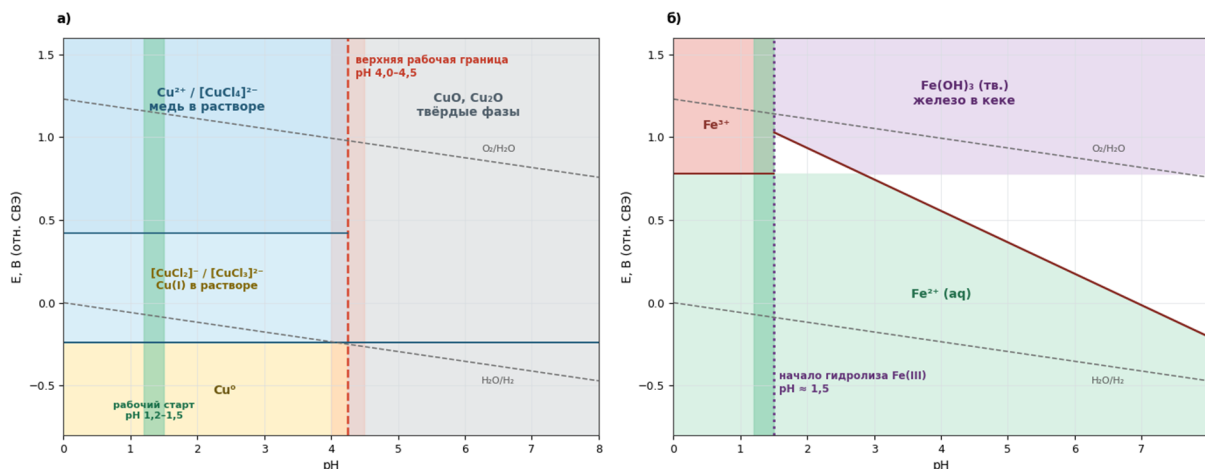


Рисунок 3.12 – Диаграммы E–рН систем Cu–Cl–H₂O (а) и Fe–H₂O (б) для условий электрохимического гидрохлорирования

Диаграммы показывают различие в поведении меди и железа в рабочей области процесса. При рН ниже 1,5 железо находится преимущественно в растворённом состоянии. При достижении рН около 1,5 начинается гидролиз Fe(III), а при дальнейшем повышении рН до 3,0-4,0 образование Fe(OH)₃ усиливается и железо переходит в кек. Медь в хлоридном электролите сохраняется в виде растворимых комплексов Cu(I) и Cu(II). При приближении к рН 4,0-4,5 возрастает риск гидролиза соединений меди и её перехода в твёрдую фазу.

Рабочее окно селективности находится между началом гидролиза Fe(III) при рН около 1,5 и верхней технологической границей удержания меди в растворе при рН 4,0-4,5. Таким образом, интервал селективного разделения составляет 2,5-3,0 единицы рН. Диаграммы построены для 25 °С; при саморазогреве пульпы до 40-50 °С границы смещаются в кислую область на 0,2-0,4 единицы рН. Гидролиз Fe(III) начинается раньше, а граница осаждения Cu₂O снижается до рН ≈ 3,8; ширина рабочего окна при этом практически сохраняется. Сопоставление границ устойчивости и технологических интервалов приведено на рисунке 3.13.

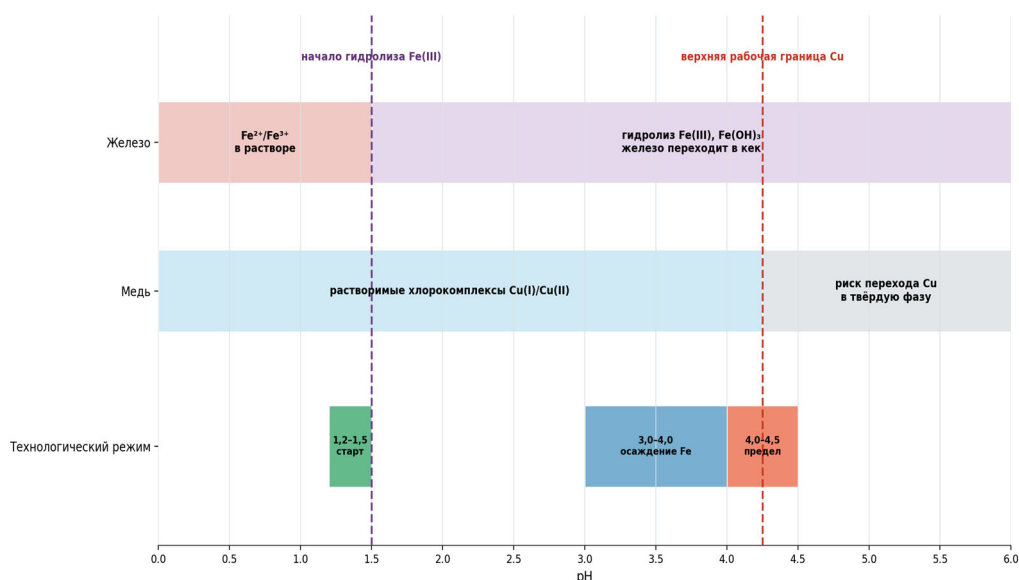


Рисунок 3.13 – Рабочее окно селективного разделения меди и железа в хлоридном электролите

Начальный интервал pH 1,2-1,5 обеспечивает интенсивное кислотно-окислительное вскрытие медьсодержащих фаз. Если процесс ведётся без постоянного подкисления, по мере исчерпания доступных реакционноспособных фаз pH может повышаться. При pH 3,0-4,0 железо(III) гидролизуются и возвращается в кек, тогда как медь удерживается в продуктивном растворе хлоридными комплексами. Интервал pH 4,0-4,5 является верхней технологической границей процесса. Дальнейшее повышение pH увеличивает потери меди с твёрдым остатком.

Следовательно, такое изменение pH может обеспечить последовательное совмещение двух стадий: растворения меди в кислой хлоридной среде и последующего гидролитического удаления железа из продуктивного раствора. Удержание pH в диапазоне 3,0-4,0 на завершающей стадии повышает селективность разделения, а ограничение pH уровнем 4,0-4,5 предотвращает заметный переход меди в кек.

3.6 Многофакторная оптимизация режима процесса

3.6.1 Выбор области оптимизации и план эксперимента

По итогам однофакторных сравнений поисковый оптимум по току составляет 4,2 А. Следующий этап направлен на уточнение этого значения в совместном сочетании с концентрацией хлорида натрия и продолжительностью обработки. При этом соотношение Ж:Т фиксируется на уровне 6:1, а кислотный режим принимается автокислотным. Таким образом, результат оптимизации не задаётся заранее комбинированным опытом при другом токе.

Продолжительность 90 мин первоначально принимается как центр проверки сокращённой выдержки, а не как заранее установленный оптимум. По данным кинетической зависимости подраздела 3.4.2 к 90 мин извлечение Cu составляет 65,2 %, к 120 мин – 65,9 %. Прирост за дополнительные 30 мин

равен 0,7 процентного пункта. В кислой поисковой серии переход Fe за этот период возрастает с 4,87 до 6,70 %, то есть на 1,83 процентного пункта. Это обосновывает проверку более короткого процесса. При неизменных токе и среднем напряжении сокращение со 120 до 90 мин уменьшает заряд и электро-энергию электролиза на 25 %. При 4,2 А заряд снижается с 8,4 до 6,3 А·ч, а предельный эквивалент Cl_2 при 100 %-ном выходе по току – с 11,11 до 8,33 г.

С учётом изменения загрузки сопоставляют удельный заряд. При 4,2 А и 120 мин на 50 г шлака он составляет 168 А·ч/кг, при 4,2 А и 90 мин на 67 г – 94,0 А·ч/кг. Различие связано одновременно с выдержкой и массой материала. Кроме того, оптимизация предусматривает автокислотное ведение, поэтому прежняя кинетическая зависимость служит ориентиром для выбора области, но не переносится без проверки на новые условия. При Ж:Т = 6:1 необходимо проверить достаточность электрической нагрузки и ограничение перехода железа в раствор.

Поисковое наблюдение о замедлении процесса после 90-100 мин задаёт область проверки 75-105 мин. Нижний уровень 75 мин характеризует более раннее прекращение обработки, центр 90 мин – начало участка выраженного замедления, верхний уровень 105 мин – дополнительную выдержку после него. Выдержка 120 мин сохраняется как стандарт однофакторных сравнений с запасом времени. Для оценки возможности её сокращения предусматривается отдельное контрольное сравнение 90 и 120 мин при одинаковых токе, концентрации NaCl, загрузке, Ж:Т и кислотном режиме. Точка 120 мин находится вне плана оптимизации и не используется для экстраполяции его уравнения.

Для плана оптимизации приняты уровни тока 3,8; 4,2 и 4,6 А. Центр 4,2 А соответствует наименьшему току поисковой серии, обеспечивающему её максимальное извлечение Си. Уровень 3,8 А позволяет проверить снижение нагрузки, а 4,6 А – возможность дополнительного извлечения при повышении тока и совместном изменении других факторов. Шаг $\pm 0,4$ А составляет $\pm 9,5$ % от центра; ширина диапазона 0,8 А на 60 % меньше поисковых 3,0-5,0 А. При принятой площади анодов 0,0106 м² уровни соответствуют приблизительно 358, 396 и 434 А/м². Шаг выбран для уточнения оптимума, его достаточность оценивается по величине отклика относительно разброса повторных измерений. Диапазон задаётся по поисковой области, а положение оптимума определяется последующим анализом.

Концентрацию NaCl варьируют на уровнях 150; 175 и 200 г/дм³, охватывая перспективную область без включения избыточных 300 г/дм³. Соотношение Ж:Т фиксируют на уровне 6:1, что номинально соответствует 67 г шлака и 400 мл электролита. Изменение электрической нагрузки при переходе к центру плана оптимизации показано на рисунке 3.14; оно характеризует различие режимов, но само по себе не доказывает достаточности сокращённой выдержки.

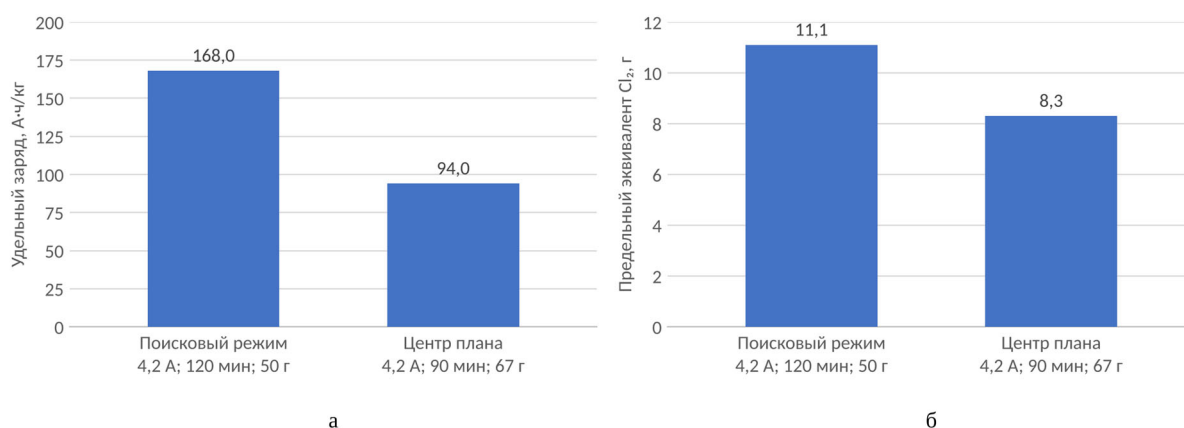


Рисунок 3.14 – Удельный заряд (а) и предельный эквивалент Cl₂ (б): поисковый режим 4,2 А, 120 мин, 50 г и центр плана оптимизации 4,2 А, 90 мин, 67г

Наблюдавшееся усиление пузырькообразования к окончанию обработки рассматривается совместно с динамикой рН и анализами продуктов. Оно может сопровождать увеличение доли побочных электродных процессов, но само по себе не доказывает полного извлечения доступной меди и не определяет состав газа. В программе оптимизации время появления этого признака фиксируют для каждого сочетания факторов.

Автокислотное ведение и ограничение хлоридного фона проверяются совместно с током. Катодное осаждение уменьшает концентрацию меди в жидкости, но не обязательно общее извлечение из шлака. Катодный продукт должен входить в материальный баланс. Поэтому отклики плана включают извлечение по твёрдому остатку, переход Fe в конечный фильтрат после гидролиза и условный показатель селективности, а электрическое напряжение и рН регистрируют дополнительно.

Таким образом, для многофакторного поиска задан центр 4,2 А, NaCl 175 г/дм³ и 90 мин при Ж:Т = 6:1. Ток уточняется в диапазоне 3,8-4,6 А, время – 75-105 мин. Итоговая точка определяется по поверхности отклика, а практическая целесообразность 90 мин проверяется сравнением с контрольными 120 мин по общему извлечению Cu, соизвлечению Fe и электроэнергии. Стоимость дополнительно извлекаемой меди сопоставляется с затратами на продление обработки и последующую переработку продуктов.

Для уточнения оптимума в окрестности поискового режима 4,2 А принят трёхфакторный план Бокса-Бенкена второго порядка. Он описывает кривизну поверхности и взаимодействия факторов в исследуемой области. Матрица плана приведена ниже. Использован план Бокса-Бенкена [95]; его свойства и применение для оптимизации рассмотрены в [96].

Факторы плана: X₁ – ток (3,8; 4,2; 4,6 А), X₂ – NaCl (150; 175; 200 г/дм³), X₃ – время (75; 90; 105 мин). Постоянные условия: Ж:Т = 6:1, навеска 67 г, объём 400 мл, крупность 80 % класса –0,074 мм, графитовые электроды и автокислотное ведение с завершающим гидролизом Fe(III) при рН 3,0-4,0 и отделением кека. План содержит 12 периферийных сочетаний и три позиции в центре. Удельный заряд составляет 70,9-120,1 А·ч/кг, в центре – 94,0 А·ч/кг.

Кодирование факторов: $x_1 = (I - 4,2)/0,4$; $x_2 = (C(\text{NaCl}) - 175)/25$; $x_3 = (\tau - 90)/15$. Центр плана сохраняется при 4,2 А независимо от того, где впоследствии находится максимум. Напряжение не включается как четвёртый независимый фактор, так как при управлении током оно зависит от сопротивления пульпы, межэлектродного зазора, температуры и поляризации. В итоговой точке это принятая характеристика ячейки для энергетического расчёта.

Откликами плана служат извлечение Cu из шлака, определяемое по остатку меди в промытом кеке (оно включает медь, перешедшую в фильтрат, промывные воды и катодный продукт), а также доля исходного Fe, остающаяся в конечном фильтрате после завершающего гидролиза и фильтрации. Для сопоставления введён условный показатель $\beta = \varepsilon(\text{Cu})/\varepsilon(\text{Fe})$, конечный фильтрат). Дополнительно в каждом опыте определяли извлечение Pb, Zn и Ag; эти отклики характеризуют поведение сопутствующих компонентов (подраздел 3.7) и при выборе режима не используются. Таблица 3.16 содержит сочетания факторов и отклики завершённого процесса. В каждой точке учитывают кек, фильтрат, промывные воды и катодный продукт, контролируя конечный pH; последовательность запусков рандомизируют.

Таблица 3.16 – Результаты опытов по плану Бокса-Бенкена и показатели извлечения

№	X_1 (I, А)	X_2 (NaCl, г/дм ³)	X_3 (τ , мин)	$\varepsilon(\text{Cu})$, %	$\varepsilon(\text{Fe})$, %	$\varepsilon(\text{Pb})$, %	$\varepsilon(\text{Zn})$, %	$\varepsilon(\text{Ag})$, %	β
1	-1 (3,8)	-1 (150)	0 (90)	67,63	0,87	27,81	7,62	9,8	77,7
2	-1 (3,8)	+1 (200)	0 (90)	68,12	0,94	32,83	8,44	14,9	72,5
3	+1 (4,6)	-1 (150)	0 (90)	65,21	1,21	28,36	8,67	9,4	53,9
4	+1 (4,6)	+1 (200)	0 (90)	65,87	1,38	35,61	8,87	17,3	47,7
5	-1 (3,8)	0 (175)	-1 (75)	67,18	0,76	28,48	7,38	12,8	88,4
6	-1 (3,8)	0 (175)	+1 (105)	67,94	1,05	31,14	8,36	14,2	64,7
7	+1 (4,6)	0 (175)	-1 (75)	66,07	1,19	29,94	7,89	14,0	55,5
8	+1 (4,6)	0 (175)	+1 (105)	64,38	1,46	32,81	9,40	15,1	44,1
9	0 (4,2)	-1 (150)	-1 (75)	66,24	0,91	26,40	7,30	9,2	72,8
10	0 (4,2)	-1 (150)	+1 (105)	65,57	1,14	30,48	8,67	10,4	57,5
11	0 (4,2)	+1 (200)	-1 (75)	66,41	1,06	31,84	8,06	14,6	62,7
12	0 (4,2)	+1 (200)	+1 (105)	65,38	1,29	34,57	9,32	17,1	50,7
13	0 (4,2)	0 (175)	0 (90)	69,48	1,12	31,14	8,84	13,6	62,0
14	0 (4,2)	0 (175)	0 (90)	70,13	1,07	31,57	8,41	14,9	65,5
15	0 (4,2)	0 (175)	0 (90)	69,82	1,13	32,60	8,63	12,9	61,8

3.6.2 Организация повторностей и оценка воспроизводимости

Три позиции в центре (4,2 А; 175 г/дм³; 90 мин) предусмотрены для независимых повторных загрузок. Для оценки воспроизводимости учитывают массы продуктов, объёмы жидких потоков и содержание металлов. Повторности позволяют определить разброс измерений и сравнить близкие режимы. По опытам 13-15 среднее извлечение Cu составляет 69,81 %, дисперсия воспроизводимости – 0,106, стандартное отклонение – 0,33 процентного пункта при

двух степенях свободы. Для Fe эти величины равны 1,11 %, 0,0010 и 0,03 процентного пункта. Для Pb, Zn и Ag средние значения в центре плана составляют 31,77; 8,63 и 13,8 %, стандартные отклонения – 0,75; 0,21 и 1,0 процентного пункта.

После определения максимума поверхности режим 4,0 А сопоставляют с центральной точкой плана 4,2 А при одинаковых NaCl 175 г/дм³, Ж:Т = 6:1 и выдержке 90 мин; контрольные повторы и оценка замыкания баланса приведены в подразделе 3.6.6. Разность откликов по модели составляет лишь 0,26 процентного пункта Cu, что меньше стандартного отклонения повторных опытов (0,33), поэтому решение не может опираться только на это различие. Для оценки продолжительности при 4,0 А отдельно сопоставляют выдержки 90 и 120 мин; точка 120 мин не входит в поверхность, заданную интервалом 75-105 мин.

3.6.3 Уравнения поверхности отклика

Для поиска оптимума используется квадратичная поверхность извлечения Cu с максимумом внутри исследуемой области. Отклик Fe описывает его остаточный переход в конечный фильтрат после контролируемого гидролиза при рН 3,0-4,0. Коэффициенты поверхностей в кодированных переменных приведены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Коэффициенты уравнений регрессии в кодированных переменных и их значимость

Коэффициент	ε(Cu), %		ε(Fe), %	
	значение	t	значение	t
b ₀	69,81	400,1	1,107	66,0
b ₁ (ток)	–1,17	10,9	0,203	19,7
b ₂ (NaCl)	0,14	1,3	0,068	6,6
b ₃ (время)	–0,33	3,1	0,128	12,4
b ₁₂	0,04	0,3	0,025	1,7
b ₁₃	–0,61	4,1	–0,005	0,3
b ₂₃	–0,09	0,6	0,000	0,0
b ₁₁	–1,31	8,3	0,004	0,3
b ₂₂	–1,80	11,4	–0,011	0,7
b ₃₃	–2,11	13,4	0,004	0,3

После исключения незначимых коэффициентов уравнения в кодированных переменных имеют вид:

$$\varepsilon(\text{Cu}) = 69,81 - 1,17x_1 - 0,33x_3 - 0,61x_1x_3 - 1,31x_1^2 - 1,80x_2^2 - 2,11x_3^2 \quad (3.1)$$

$$\varepsilon(\text{Fe, конечный фильтрат}) = 1,105 + 0,203x_1 + 0,068x_2 + 0,128x_3 \quad (3.2)$$

Отрицательные квадратичные коэффициенты Cu задают внутренний максимум, а линейный член по току смещает его ниже центра 4,2 А. Смешанный член описывает совместное действие тока и выдержки. Концентрация NaCl влияет на извлечение Cu только через квадратичный член, поэтому по NaCl максимум находится в центре интервала. Положительные линейные коэффициенты Fe описывают остаточное увеличение его содержания в конечном

фильтрате при повышении тока, концентрации NaCl и времени в заданной области. Сильнее всего на переход Fe влияет ток, затем время, слабее – концентрация NaCl. Для всех сочетаний предусматривается завершающее достижение pH 3,0-4,0 и отделение осадка. Эти поверхности относятся к интервалам 3,8-4,6 А, 150-200 г/дм³ и 75-105 мин при фиксированном Ж:Т = 6:1.

3.6.4 Согласованность поверхности отклика и оценка адекватности

Коэффициенты рассчитаны методом наименьших квадратов по 15 опытам таблицы 3.16. Матрица трёхфакторного плана позволяет определить десять коэффициентов полного квадратичного уравнения; на остаточную дисперсию приходится пять степеней свободы, из них две – на повторные опыты в центре плана и три – на неадекватность.

Адекватность поверхности оценивают по остаточному рассеянию и дисперсии воспроизводимости в повторных опытах [97, 98]. По этим данным определяют доверительные интервалы коэффициентов, значимость членов уравнения и точность положения максимума.

Значимость коэффициентов проверяли по критерию Стьюдента при уровне значимости 0,05. Дисперсия неадекватности полного уравнения значимо не отличается от дисперсии воспроизводимости, поэтому обе дисперсии объединены в остаточную с пятью степенями свободы (критическое значение $t = 2,57$). Для Cu остаточная дисперсия равна 0,091, ошибки коэффициентов – 0,11 для линейных, 0,15 для парных и 0,16 для квадратичных членов. Коэффициенты b_2 , b_{12} и b_{23} ($|t|$ не более 1,3) незначимы и в уравнение (3.1) не входят. Для Fe значимы только линейные коэффициенты ($t = 6,6-19,7$); после исключения остальных членов свободный член уравнения (3.2) пересчитан.

Адекватность уравнений проверяли по критерию Фишера, сравнивая дисперсию неадекватности с дисперсией воспроизводимости. Для уравнения (3.1) $F = 0,70$ при критическом значении 19,3 (6 и 2 степени свободы), для уравнения (3.2) $F = 0,58$ при 19,4 (9 и 2 степени свободы), то есть оба уравнения адекватны. Коэффициент детерминации обоих уравнений равен 0,985, скорректированный – 0,974 и 0,981. Наибольшее отклонение расчётных значений от опытных составляет 0,33 процентного пункта для Cu и 0,04 для Fe, что не превышает разброса повторных опытов в центре плана.

При более строгой оценке только по дисперсии воспроизводимости (две степени свободы, критическое значение $t = 4,30$) коэффициенты b_3 и b_{13} для Cu ($t = 2,9$ и $3,8$) формально незначимы. Поэтому влияние времени и его совместного действия с током определено менее надёжно, чем влияние тока и квадратичные эффекты. На положение максимума по току это практически не влияет, без этих членов он находится при 4,02 А и 90 мин. Отклики Pb, Zn и Ag обработаны тем же способом, полученные уравнения приведены в подразделе 3.7.

3.6.5 Анализ поверхности отклика и определение итогового режима

Поверхность Cu имеет отрицательно определённую матрицу вторых производных (собственные значения $-2,22$; $-1,80$ и $-1,20$), поэтому стационарная точка является максимумом. По времени и NaCl максимум расположен

практически на центральных уровнях; по току он смещён примерно на 0,2 А ниже центра 4,2 А. В точке 4,0 А, 90 мин, NaCl 175 г/дм³ извлечение Си по уравнению (3.1) составляет 70,1 %, а в конечном фильтрате после гидролиза остаётся 1,0 % исходного Fe. В центре плана соответствующие показатели равны 69,8 и 1,11 %.

Зависимость извлечения Си из шлака от силы тока при NaCl 175 г/дм³ и продолжительности 75, 90 и 105 мин, рассчитанная по уравнению (3.1), показана на рисунке 3.15. Максимумы кривых для 75 и 105 мин приходятся на 4,11 и 3,93 А, для 90 мин – на 4,02 А; при этом кривая для 90 мин лежит выше двух других. Следовательно, при любой продолжительности в исследованном диапазоне оптимум тока находится в пределах 3,9-4,1 А, а наибольшее извлечение достигается при 90 мин. Расчётное извлечение при 3,8 и 4,2 А составляет 69,7 и 69,8 %, то есть ток 4,0 А находится вблизи вершины параболы, где извлечение наименее чувствительно к отклонениям тока; отклонение на ±0,2 А снижает его не более чем на 0,4 процентного пункта.

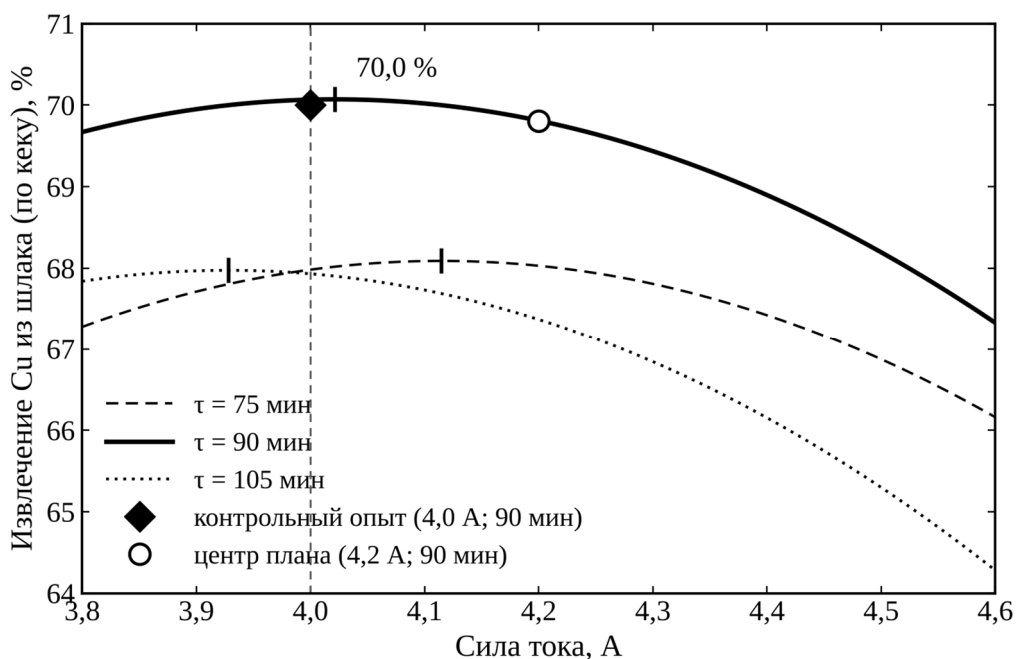


Рисунок 3.15 – Зависимость извлечения Си из шлака (по кеку) от силы тока при NaCl 175 г/дм³ по уравнению (3.1); штрихами отмечены максимумы кривых

Снижение извлечения Си при токе выше 4,0 А не означает ухудшения вскрытия медьсодержащих фаз. С ростом тока окислительная нагрузка увеличивается, а вместе с ней растёт и переход железа в раствор (уравнение (3.2)). При завершающем подъёме рН до 3,0-4,0 растворённое Fe(III) гидролизует, и образующийся гидроксид железа соосаждает и сорбирует часть растворённой меди, возвращая её в кек. Чем больше железа перешло в раствор, тем больше объём гидролизного осадка и тем больше меди удерживается в твёр-

дом остатке; поскольку извлечение определяется по кеку, эта медь учитывается как неизвлечённая. Уменьшение извлечения при токе ниже 4,0 А связано с недостаточной генерацией активного хлора для полного вскрытия доступной меди за 90 мин. Сочетание этих двух противоположно направленных эффектов и формирует максимум извлечения Cu при 4,0 А.

В центре плана условный показатель $\beta = \varepsilon(\text{Cu})/\varepsilon(\text{Fe, конечный фильтрат})$ по уравнениям (3.1) и (3.2) равен 63,2 (в опытах 13-15 – 61,8-65,5), в точке 4,0 А – 69,8. При оценке селективности учитывается разделение железа при завершающем подъёме pH и фильтрации; промежуточный переход Fe в кислой стадии отдельно не входит в знаменатель β . Выбор режима определяется извлечением Cu, остаточным Fe в конечном фильтрате и электрической нагрузкой. Значения в точках плана приведены на рисунке 3.16.



Рисунок 3.16 – Извлечение Cu из шлака и остаточное Fe в конечном фильтрате в опытах плана (13-15 – центр плана) и в контрольном опыте при 4,0 А, NaCl 175 г/дм³, 90 мин

Условие равенства нулю частных производных поверхности Cu даёт $x_1 = -0,44$, $x_2 = 0$, $x_3 = -0,01$. В натуральных величинах это ток 4,02 А, NaCl 175 г/дм³ и продолжительность 89,8 мин. С округлением до точности задания режима принят ток 4,0 А, NaCl 175 г/дм³ и 90 мин при Ж:Т = 6:1. Напряжение 3,9 В принято для расчёта энергии. При завершающем подъёме pH до 3,0-4,0 и отделении гидролизованного Fe(III) режим по уравнениям (3.1) и (3.2) соответствует извлечению Cu из шлака 70,1 % (по кеку) и переходу 1,0 % исходного Fe в конечный фильтрат; условный показатель $\beta = 69,8$. Значения относятся к полному процессу гидрохлорирования, включая разделение продуктов.

При навеске 67 г заряд составляет 6,0 А·ч, или 89,6 А·ч/кг, энергия – 23,4 Вт·ч на загрузку. Плотность тока на площади анодов 0,0106 м² равна около 377 А/м². Относительно центра плана ток и заряд уменьшаются на 4,8 %; относительно поисковых 4,2 А, 120 мин и 50 г удельный заряд снижается на 46,7 %. Продолжительность 90 мин оценивают сравнением с контрольными 120 мин в

одинаковых условиях по извлечению меди, переходу железа, расходу энергии и стоимости дополнительных продуктов.

3.6.6 Контрольное подтверждение оптимального режима

После нахождения максимума поверхности выполнена контрольная серия при 4,0 А и в центре плана при 4,2 А. Для обоих токов сохранены NaCl 175 г/дм³, Ж:Т = 6:1, навеска шлака 67 г, объём электролита 0,400 дм³, продолжительность 90 мин и автокислотное ведение с завершающим гидролизом Fe(III) при pH 3,0-4,0. Для каждого режима приведены три независимые загрузки; извлечение Cu определено по промытому кеку, остаточный Fe – по конечному фильтрату, а замыкание баланса Cu – по кеку, фильтрату, промывным водам и катодному продукту. Результаты приведены в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Контрольные повторы при 4,0 и 4,2 А в одинаковых условиях

Ток, А	Повтор	Cu из шлака, %	Fe от исходного в фильтрате, %	Замыкание баланса Cu, %
4,0	1	69,8	1,02	98,8
4,0	2	70,2	0,99	99,0
4,0	3	70,0	0,99	99,2
4,0	Среднее	70,0	1,00	99,0
4,2	1	69,6	1,09	98,9
4,2	2	69,8	1,12	99,0
4,2	3	69,7	1,09	99,1
4,2	Среднее	69,7	1,10	99,0

В контрольной серии средние значения при 4,0 А (Cu 70,0 % и Fe 1,00 % исходного количества в конечном фильтрате) практически совпадают с расчётными значениями 70,1 и 1,00 % по уравнениям (3.1) и (3.2). При 4,2 А получены Cu 69,7 % и Fe 1,10 %. Разница извлечений Cu составляет 0,3 процентного пункта и сопоставима с разбросом повторов; поэтому выбор 4,0 А обоснован достижением того же уровня извлечения при меньшем остаточном Fe и снижении электрического заряда на 4,8 %. Энергия на загрузку составляет 23,4 Вт·ч против 24,6 Вт·ч при 4,2 А.

Для проверки распределения Cu в средней контрольной точке 4,0 А при исходном содержании 0,5360 г меди учтены: кек массой 64,8 г с 0,1608 г Cu, фильтрат объёмом 0,400 дм³ с 0,3172 г Cu, раствор снятого катодного продукта объёмом 0,020 дм³ с 0,0190 г Cu и промывные воды объёмом 0,100 дм³ с 0,0336 г Cu. Сумма продуктов составляет 0,5306 г Cu, или 99,0 % исходной меди; по остатку в кеке извлечение равно 70,0 %. В расчёт общего извлечения входят как растворённая, так и осаждённая на катоде медь. Таким образом, в контрольной серии установленный по поверхности режим 4,0 А подтверждён при замкнутом балансе продуктов.

3.7 Распределение компонентов между продуктами процесса

Распределение меди и сопутствующих компонентов между продуктами процесса определено в базовом опыте поисковой серии: $I = 4,2$ А, NaCl 200 г/дм³, Ж:Т = 8:1, $\tau = 120$ мин, навеска шлака 50 г. Распределение всех компонентов между кеком, фильтратом и катодным продуктом определено только в этом опыте. В опытах плана (таблица 3.16) для Pb, Zn и Ag определено общее извлечение, в контрольной серии при 4,0 А – извлечение Cu и Fe (подраздел 3.6.6). Продуктами процесса являются твёрдый остаток (кек), продуктивный фильтрат и катодный продукт; последний растворяют в азотной кислоте и учитывают как раствор КО отдельно от электролита. Результаты анализа продуктов приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Содержание компонентов в исходном шлаке и продуктах процесса и их распределение

Элемент	Содержание				Распределение, % от исходного		
	в шлаке	в кеке	в фильтрате	в растворе КО	кек	фильтрат	катодный продукт
Cu	0,80	0,290	0,44	1,03	35,4	55,0	10,3
Pb	0,43	0,29 / 0,28	0,12 / 0,13	0,28	65,8	27,9	5,2
Zn	2,48	2,29 / 2,27	0,12 / 0,13	0,19	90,1	4,8	0,6
Au	<0,05 (0,027)	<0,05 (0,047)	<0,02 (0,011)	–	–	–	–
Ag	<1,0 (0,84)	1,1	0,36	–	–	–	–

Медь переходит из шлака в жидкие продукты в наибольшей степени среди определяемых компонентов. Извлечение по кеку составляет 65,9 % (таблица 3.14) при остаточном содержании меди в кеке 0,290 %. Распределение в таблице 3.19 рассчитано по параллельному опыту с массой кека 48,8 г вместо 47,0 г, поэтому доля меди в кеке по нему составляет 35,4 %, а не 34,1 %. Основная часть извлечённой меди находится в продуктивном фильтрате – 55,0 % от исходного количества; в катодный продукт переходит 10,3 %. Более высокая концентрация меди в растворе КО (1,03 г/дм³ против 0,44 г/дм³ в фильтрате) объясняется малым объёмом этого раствора (0,040 дм³ против 0,500 дм³) и не означает преимущественного перехода меди на катод. Распределение меди между фильтратом, катодным продуктом и промывными водами для итогового режима приведено в подразделе 3.6.6.

При итоговом режиме (4,0 А, NaCl 175 г/дм³, Ж:Т = 6:1, 90 мин) в кеке остаётся 30,0 % исходной меди, в фильтрат и промывные воды переходит 65,4 %, в катодный продукт – 3,5 %. По сравнению с базовым опытом доля меди в катодном продукте снижается с 10,3 до 3,5 %, а в жидких продуктах возрастает с 55,0 до 65,4 %. Это согласуется с меньшей концентрацией NaCl (175 против 200 г/дм³), при которой меньше меди перераспределяется на катод (таблица 3.14), и с меньшим удельным зарядом (89,6 против 168 А·ч/кг).

Железо переходит в раствор ограниченно. При поддержании кислого pH извлечение Fe составляет 6,7 % (таблица 3.14). Активный хлор окисляет прежде всего сульфидные включения, тогда как фаялитовая и магнетитовая основа шлака разрушается в малой степени; именно это различие обеспечивает селективность процесса по отношению к меди.

Свинец извлекается на 34,2-36,4 % при замыкании баланса 98,9-99,0 %. Более высокое по сравнению с цинком извлечение обусловлено присутствием части Pb в виде отдельных включений галенита, доступных окислению активным хлором с образованием растворимых хлоридных комплексов. Основная масса свинца при этом сохраняется в кеке вследствие неполного раскрытия PbS и возможного образования малорастворимых вторичных соединений.

Цинк, несмотря на наибольшее исходное содержание (2,48 %), извлекается лишь на 9,9-10,7 % при замыкании баланса 95,2-95,6 %. Это согласуется с фазовым анализом, по которому в сульфидной форме находится только 10,5 % Zn, тогда как 43,3 % относится к труднорастворимой составляющей, связанной с виллемитом и аморфной железосиликатной матрицей. Активный хлор окисляет сульфиды, но не разрушает силикатную структуру, поэтому 89,3-90,1 % исходного Zn остаётся в кеке. На долю раствора KO приходится менее 1 % цинка, то есть катодного выделения цинка в выбранных условиях не происходит.

Распределение Pb и Zn между продуктами при итоговом режиме не определялось. В опытах плана их общее извлечение составляет 26,4-35,6 % для Pb и 7,3-9,4 % для Zn (таблица 3.16), то есть основная часть этих элементов остаётся в кеке, что согласуется с формами их нахождения в шлаке.

Мышьяк в основном сосредоточен в твёрдом остатке. В кеке обнаружен скородит $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; связывание растворённого As(V) с Fe(III) согласуется с его преимущественным удержанием в твёрдом продукте.

Золото и серебро присутствуют в шлаке на следовом уровне. Содержание Au во всех продуктах ниже порогов определения (менее 0,05 г/т в шлаке и кеке, менее 0,02 мг/дм³ в фильтрате), поэтому извлечение золота количественно не оценивается. Серебро обнаружено как в фильтрате (0,36 мг/дм³), так и в кеке (1,1 г/т), что согласуется с его двойственным поведением в хлоридной среде. Часть Ag(I) удерживается в растворе хлоридными комплексами, а часть возвращается в твёрдую фазу в виде малорастворимого AgCl или остаётся в нераскрытых металлических включениях. Приведённые данные базового опыта по Au и Ag использованы для качественной оценки направления их распределения без составления сквозного материального баланса.

Для сопутствующих компонентов по 15 опытам плана (таблица 3.16) рассчитаны уравнения регрессии тем же способом, что и для Cu и Fe (подраздел 3.6.4). После исключения незначимых коэффициентов (критическое значение $t = 2,57$) они имеют вид $\varepsilon(\text{Pb}) = 31,04 + 0,81x_1 + 2,73x_2 + 1,54x_3$; $\varepsilon(\text{Zn}) = 8,50 + 0,38x_1 + 0,30x_2 + 0,64x_3 - 0,20x_3^2$; $\varepsilon(\text{Ag}) = 13,93 + 3,14x_2 + 0,78x_3 - 1,09x_2^2$. Уравнения адекватны ($F = 1,09$; 0,79 и 0,53 при критическом значении 19,4), коэффициент детерминации равен 0,93. Центральные значения и диапазоны приведены в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Извлечение компонентов в центре и диапазоны плана

Компонент	Центральная точка, %	Диапазон по серии, %	Определяющий фактор
Медь	69,81	64,38-70,13	ток, время и кривизна поверхности
Железо	1,11	0,76-1,46	рН завершающей стадии, ток и время
Свинец	31,77	26,40-35,61	концентрация хлорида и время
Цинк	8,63	7,30-9,40	время и сила тока
Серебро	13,8	9,2-17,3	концентрация хлорида

Наибольшее влияние на извлечение Pb и Ag оказывает концентрация хлорида, на извлечение Zn – продолжительность обработки. Повышение тока увеличивает переход Pb и Zn, а на извлечение Ag в исследованной области значимо не влияет. При итоговом режиме 4,0 А, 175 г/дм³ и 90 мин по уравнениям извлечение Pb составляет 30,6 %, Zn – 8,3 %, Ag – 13,9 %; контрольными опытами эти значения не проверялись. Анализы Au и As, приведённые выше, сохраняются как данные исходных продуктов; новых количественных откликов по этим компонентам для плана не задаётся.

В отличие от меди, зависимости Pb, Zn и Ag в исследуемой области не имеют внутреннего максимума; извлечение этих элементов монотонно растёт с концентрацией NaCl и продолжительностью обработки. При обработке каждого сочетания факторов учитывают распределение меди между всеми продуктами.

3.8 Дополнительно исследованный лежалый шлак Жезказганского медеплавильного завода

Шлак БМЗ, в котором 82,1 % меди находится в сульфидной форме, использован для разработки и оптимизации режима прямого электрохимического гидрохлорирования. Шлак ЖМЗ с повышенной долей ферритной и оксидно-силикатной меди рассматривается как более упорный проверочный объект для оценки переносимости установленного режима. Такое разделение функций объектов позволяет связать достигаемое извлечение с вещественной формой меди.

3.8.1 Вещественный состав шлака ЖМЗ

По результатам исследований, выполненных в рамках настоящей работы, технологическая проба ЖМЗ характеризуется более кремнезёмистой основой по сравнению со шлаком БМЗ. Содержание SiO₂ составляет 46,48 %, Fe – 17,80-18,10 %, Cu – 0,52-0,53 %, Pb – 1,78 %, Zn – 2,18 %. Содержание золота находится на уровне 0,040-0,041 г/т, серебра – 4,66-4,72 г/т. Химический состав пробы приведён в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Химический состав представительной технологической пробы шлака ЖМЗ

Элемент	Содержание	Компонент	Содержание
Cu	0,52-0,53 %	SiO ₂	46,48 %
Au	0,040-0,041 г/т	Al ₂ O ₃	4,78 %
Ag	4,66-4,72 г/т	CaO	6,36 %
Собщ	0,32 %	K ₂ O	0,987 %
Pb	1,78 %	As	0,041 %
Fe	17,80-18,10 %	Mo	0,043 %
Zn	2,18 %	Sb	0,017 %

Минералогический анализ показал, что шлак содержит 5-15 % магнетита с размером кристаллов 0,005-0,030 мм и сульфидные корольки размером преимущественно 0,003-0,075 мм, единично – до 1 мм (рисунок 3.17). В сульфидных включениях преобладает борнит со структурами распада на пластинки халькозина; отмечены небольшие количества сфалерита и включения самородной меди размером 0,007-0,075 мм, единично до 0,20 мм. Тонкая вкрапленность металлоносных фаз в силикатной матрице обуславливает необходимость тонкого измельчения перед гидрометаллургическим вскрытием.

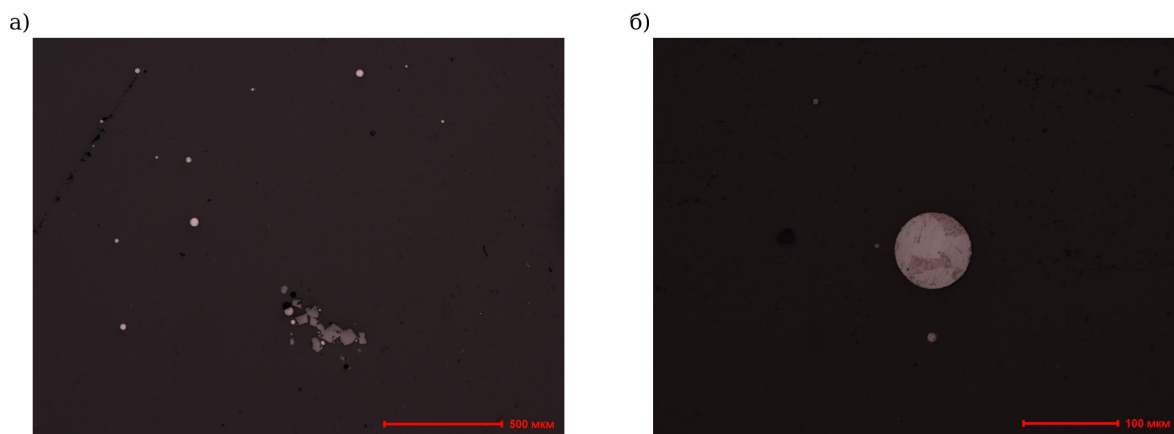


Рисунок 3.17 – Микроструктура шлака ЖМЗ: а – стекловидная матрица с редкими включениями магнетита и тонкодисперсной металлической меди; б – сульфидный корольёк в стекловидной матрице

Рентгенофазовый анализ подтверждает преобладание в шлаке ЖМЗ силикатных фаз пироксенового ряда: геденбергита $(Ca,Na)Fe[Si_2O_6]$ и цинксодержающего петедуннита $CaZn[Si_2O_6]$; наряду с ними диагностируются муллит $Al_6Si_2O_{13}$, кварц SiO_2 , магнетит Fe_3O_4 и рутил TiO_2 . Наиболее интенсивные отражения расположены в области $29-36^\circ$ по углу 2θ . Широкий аморфный фон

указывает на значительную долю стекловидной матрицы. Тонкая вкраплённость сульфидных и металлических частиц в стекловидной матрице ограничивает непосредственный доступ электролита к меди.

Существенное отличие от шлака БМЗ состоит в форме нахождения цинка. В шлаке ЖМЗ он входит в кристаллическую решётку пироксена (петедуннит), тогда как в шлаке БМЗ связан преимущественно с виллемитом и аморфной железосиликатной матрицей. В обоих случаях цинк не вскрывается активным хлором, что объясняет его ограниченный переход в раствор.

Таблица 3.22 – Результаты химического фазового анализа меди, железа и цинка в шлаке ЖМЗ

Металл	Форма нахождения	Содержание в шлаке, %	Доля от металла, %
Cu	Водорастворимая	0,009	1,7
Cu	Оксиды и силикаты	0,090	17,3
Cu	Сульфидная (штейновая)	0,231	44,4
Cu	Ферриты	0,190	36,6
Fe	Двухвалентная окисленная	17,83	99,6
Fe	Трёхвалентная окисленная	0,04	0,2
Fe	Сульфидная	0,03	0,2
Zn	Окисленная	0,100	4,6
Zn	Сульфидная	0,011	0,5
Металл	Форма нахождения	Содержание в шлаке, %	Доля от металла, %
Zn	Труднорастворимая	2,060	94,9

По фазовому анализу (таблица 3.22) 44,4 % меди связано с сульфидами, 36,6 % – с ферритами, 17,3 % – с оксидно-силикатными соединениями и 1,7 % относится к водорастворимой форме. Следовательно, потенциально реакционноспособная сульфидная часть существенно меньше, чем в шлаке БМЗ, а 53,9 % меди связано с оксидно-силикатными и ферритными фазами. Железо практически полностью представлено двухвалентной окисленной формой, что соответствует его нахождению в силикатных минералах и объясняет необходимость ограничения разрушения железосиликатной матрицы при хлорировании.

Распределение цинка по формам в лабораторной пробе ЖМЗ также указывает на его устойчивую связь с силикатной матрицей. При общем содержании Zn 2,171 % на окисленную форму приходится 4,6 %, на сульфидную – 0,5 %, на труднорастворимую – 94,9 %. Эти результаты согласуются с присутствием цинксодержащего пироксена петедуннита.

Совокупность установленных свойств характеризует шлак ЖМЗ как более упорный объект по сравнению со шлаком БМЗ. Более высокая доля

кремнезёма и значительная доля меди в ферритной и оксидно-силикатной формах затрудняют раскрытие металлоносных фаз и их контакт с электролитом. Поэтому испытание режима электрохимического гидрохлорирования на шлаке ЖМЗ рассматривается как проверка переносимости технологии на сырьё с менее благоприятным фазовым составом, а не как повторение оптимизационной серии, выполненной для шлака БМЗ.

3.8.2 Обогащаемость шлака ЖМЗ физическими методами

Испытания шлака ЖМЗ подтвердили ограниченную применимость магнитных и гравитационных методов. Из-за тонкой вкраплённости полезных компонентов и их тесной связи с силикатной матрицей магнитная сепарация, разделение в тяжёлых суспензиях и тяжёлых жидкостях не обеспечили получения отвального продукта или кондиционного концентрата.

Флотационное обогащение после тонкого измельчения оказалось более результативным. При измельчении исходного шлака до 87-90 % класса $-0,074$ мм и доизмельчении промпродуктов получен медный концентрат с содержанием Cu 5,7 % при выходе 4,78 % и извлечении меди 52,4 %. Извлечение золота и серебра составило соответственно 38,7 и 53,6 %. Сохранение почти половины меди в хвостах согласуется со значительной долей ферритной и оксидно-силикатной меди и служит дополнительным обоснованием испытания гидрохлорирования как метода вскрытия недоизвлечённых форм.

Сводные показатели методов предконцентрации шлака ЖМЗ приведены в таблице 3.23.

Таблица 3.23 – Показатели методов предконцентрации лежалого шлака ЖМЗ

Метод и условия	Cu в исходном шлаке, %	Cu в обогащённом продукте, %	Cu в хвостах, %	Извлечение Cu в обогащённый продукт, %
Магнитная сепарация ($H = 500-7000$ Э, кр. $-2,5$ мм)	0,53	не выделяется	0,44	–
Тяжёлые суспензии ($\rho = 2,6-3,0$ г/см ³)	0,52	не выделяется	0,44-0,49	–
Концентрационный стол (80 % кл. $-0,074$ мм)	0,52	1,08	0,49	10,0
Флотация (87,7 % кл. $-0,074$ мм)	0,52	5,70	0,26	52,4

Как видно из таблицы 3.23, при магнитной сепарации и на концентрационном столе в обогащённый продукт извлекается не более 10 % меди шлака ЖМЗ, а содержание меди в хвостах остаётся близким к исходному. Флотация обеспечивает извлечение меди в концентрат 52,4 %, то есть около половины меди остаётся в хвостах. Недостаточное извлечение меди физическим методом соответствует её тонкой вкраплённости и значительной доле ферритной и силикатно-связанной форм.

3.8.3 Электрохимическое гидрохлорирование шлака ЖМЗ при установленном режиме

Для проверки переносимости режима, установленного на шлаке БМЗ, на шлак другого типа провели дополнительную контрольную обработку лежалого шлака ЖМЗ. Представительную пробу измельчили до 80 % класса –0,074 мм. В навеске 67,0 г при содержании Cu 0,520 % находилось 0,3484 г меди; содержание Fe составляло 17,90 %. К 400 мл электролита добавили NaCl до концентрации 175 г/дм³ (Ж:Т ≈ 6:1), однократно установили начальный pH 1,4-1,6 и вели процесс при токе 4,0 А в течение 90 мин. После начальной корректировки постоянное дозирование HCl не проводили. Электроды оставили графитовыми с параллельным подключением одноимённых электродов; условия перемешивания и крупность питания соответствовали опыту на БМЗ. Условия и результаты опыта приведены в таблице 3.24.

Таблица 3.24 – Условия и результаты контрольного опыта на шлаке ЖМЗ

Показатель	Значение	Показатель	Значение
Объект испытания	лежалый шлак ЖМЗ	Крупность питания	80 % класса –0,074 мм
Масса навески	67 г	Объём электролита	400 мл
Сила тока	4,0 А	Концентрация NaCl	175 г/дм ³
Соотношение Ж:Т	6:1	Продолжительность	90 мин
Начальный pH	1,4-1,6	Дозирование HCl	только однократная начальная корректировка pH
Содержание Cu в исходном шлаке	0,52 %	Извлечение Cu по кеку	45,0 %
Среднее напряжение	4,1 В	Fe в конечном фильтрате	0,35 г/дм ³

В ходе обработки поддерживали постоянный ток; среднее напряжение составило 4,1 В. После пусковой корректировки pH менялся без непрерывной подачи кислоты. При повышении pH к концу выдержки контролировали достижение области гидролиза Fe(III), не допуская превышения 4,0, чтобы снизить риск вторичного осаждения меди. На поверхности электролита наблюдалось активное пузырькообразование; этот признак фиксировали как наблюдение, а не как самостоятельный показатель извлечения. Расход электричества на загрузку составил около 24,6 Вт·ч при заряде 6,0 А·ч.

По окончании 90 мин ток отключили; контролируемым подъёмом pH до 3,0-4,0 обеспечили гидролиз Fe(III), после чего профильтровали пульпу, промыли кек и отдельно учли фильтрат, промывную воду и снятый с катода продукт. Катодный продукт растворили для определения содержания Cu. Сухой кек весил 63,0 г; объём фильтрата составил 0,345 дм³, промывной воды – 0,100 дм³, раствора катодного продукта – 0,020 дм³. Распределение меди показано в таблице 3.25.

Таблица 3.25 – Материальный баланс Cu в контрольном опыте на шлаке ЖМЗ

Продукт	Масса или объём	Содержание Cu	Масса Cu, г
Исходный шлак	67,0 г	0,520 %	0,3484
Сухой кек	63,0 г	0,304 %	0,1915
Фильтрат	0,345 дм ³	0,370 г/дм ³	0,1277
Раствор катодного продукта	0,020 дм ³	1,000 г/дм ³	0,0200
Промывная вода	0,100 дм ³	0,053 г/дм ³	0,0053
Итого в продуктах	–	Замыкание 98,9 %	0,3445

По остатку меди в сухом кеке (0,1915 г) извлечение из шлака составило 45,0 %. В фильтрате определено 0,1277 г Cu, в катодном продукте – 0,0200 г, в промывной воде – 0,0053 г. Суммарно в учтённых продуктах найдено 0,3445 г Cu, или 98,9 % исходного количества. Доля Cu, перешедшая из исходного шлака, определяется по кеку; поэтому она включает растворённую медь и медь, затем осаждённую на катоде. При концентрации Fe 0,35 г/дм³ в конечном фильтрате и его объёме 0,345 дм³ масса растворённого железа составляет около 0,121 г, то есть 1,0 % исходного Fe навески.

Извлечение Cu на ЖМЗ на 25,0 процентного пункта ниже значения 70,0 % для БМЗ при том же режиме. По фазовому анализу шлака ЖМЗ на водорастворимую и сульфидную формы приходится 46,1 % Cu, на ферритную – 36,6 %, на оксидно-силикатную – 17,3 %. Полученные 45,0 % близки к доле первых двух форм и согласуются с ограниченным вскрытием меди, связанной с железосиликатной матрицей. Однако один суммарный баланс не устанавливает извлечение каждой формы; для этого необходим фазовый анализ полученного кека. Цинк исходного шлака на 94,9 % представлен труднорастворимой формой (таблица 3.22); количественные извлечения Zn и Pb по данному опыту не определяли.

Таким образом, режим 4,0 А, NaCl 175 г/дм³, Ж:Т = 6:1 и 90 мин при автокислотном ведении перенесён с БМЗ на шлак ЖМЗ с учётом всех медьсодержащих продуктов. Более низкое извлечение меди объясняется различием фазового состава шлаков, а остаточный переход Fe в конечный фильтрат после гидролиза остаётся около 1,0 % исходного железа. Для увеличения извлечения из упорных фаз следует исследовать дополнительное раскрытие шлака, не повышая ток без проверки потерь селективности.

3.9 Выводы по результатам экспериментальных исследований

1. Медь в лежалом шлаке БМЗ находится преимущественно в сульфидной (штейновой) форме (82,1 %), тонко вкраплённой в фаялитовую и стекловидную матрицу; 12,6 % меди связано в ферритной форме, что ограничивает теоретический предел извлечения величиной около 87 %. Физические методы

предконцентрации малоэффективны. Магнитная сепарация и гравитационные методы извлекают в обогащённый продукт не более 4 % меди, флотация – 47,5 % при 0,45 % Cu в хвостах, что обосновывает прямую химическую переработку шлака.

2. В качестве материала электродов обоснован графит, инертный в кислой окислительной хлоридной среде и не вносящий в систему посторонних ионов. Поскольку часть растворённой меди осаждается на катоде, извлечение меди рассчитывается по твёрдому остатку, так как расчёт по раствору даёт заниженный результат.

3. Извлечение меди в поисковой серии (4,2 А) возрастает до 65,2 % за 90 мин и 65,9 % за 120 мин, после чего процесс выходит на плато. Продление до 180 мин даёт около 1,4 процентного пункта дополнительного извлечения при увеличении электрической нагрузки на 50 %, а переход железа продолжает расти.

4. При повышении силы тока с 3,0 до 4,2 А извлечение меди возрастает с 61,6 до 65,9 % и далее при 5,0 А не изменяется, тогда как переход железа в кислой поисковой серии возрастает с 1,0 до 6,7 и 11,8 %. Определяющей величиной является удельный заряд, отнесённый к массе шлака. Нагрузка сверх необходимой для вскрытия меди расходуется на растворение железосиликатной матрицы. Поисковый оптимум принят равным 4,2 А.

5. Рациональными в поисковой серии являются концентрация NaCl 200 г/дм³ и соотношение Ж:Т = 6:1. Повышение концентрации NaCl до 300 г/дм³ снижает извлечение меди до 59,3 % вследствие её перераспределения из продуктивного раствора в катодный продукт (1,03 → 5,15 г/дм³ Cu в растворе KO); снижение Ж:Т до 4:1 создаёт дефицит окислителя на единицу массы шлака и уменьшает извлечение до 54,7 %.

6. Рабочая область кислотности составляет pH 1,2-4,0 при жёсткой верхней границе 4,0-4,5, выше которой медь осаждается в форме куприта Cu₂O; скорость самопроизвольного дрейфа pH около 0,3 единицы в минуту определяет необходимость непрерывного контроля на завершающей стадии. Установлен автокислотный режим. Кислота, образующаяся при окислении сульфидов, компенсирует катодное образование гидроксид-ионов, что позволяет вести процесс без постоянного дозирования соляной кислоты.

7. Оптимизацией по плану Бокса-Бенкена (3,8-4,6 А; 150-200 г/дм³ NaCl; 75-105 мин) установлен рациональный режим: 4,0 А, NaCl 175 г/дм³, Ж:Т = 6:1, 90 мин, удельный заряд 89,6 А·ч/кг. Контрольные опыты подтвердили извлечение меди 70,0 % (по кеку) при переходе 1,0 % исходного железа в конечный фильтрат после гидролиза и замыкания баланса меди 99,0 %; по сравнению с 4,2 А (69,7 %) тот же результат достигается при токе, сниженном на 4,8 %.

8. Медь является единственным компонентом шлака, образующим самостоятельный товарный продукт. В опытах плана оптимизации свинец извлекается на 26-36 %, цинк, структурно связанный в силикатах, – на 7-9 %, мышьяк на 99,8 % остаётся в кеке, в том числе в форме скородита FeAsO₄·2H₂O; содержание золота ниже предела определения.

9. При дополнительной проверке установленного режима на лежалом шлаке ЖМЗ – шлаке другого типа – извлечение меди составило 45,0 % при замыкании баланса 98,9 % и переходе около 1,0 % железа в конечный фильтрат. Более низкое извлечение соответствует доле доступных (водорастворимой и сульфидной) форм меди в этом шлаке (46,1 %) и подтверждает, что полнота извлечения определяется фазовым составом меди.

ГЛАВА 4 ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕЖАЛОГО ШЛАКА

4.1 Принципиальная схема переработки

Технико-экономическая оценка выполнена для укрупнённой схемы переработки лежалого шлака, составленной на основе режима, установленного в разделе 3. Схема приведена на рисунке 4.1 и включает следующие стадии: измельчение шлака до крупности 80 % класса $-0,074$ мм; электрохимическое гидрохлорирование пульпы в растворе NaCl 175 г/дм^3 при $\text{Ж:Т} = 6:1$, силе тока $4,0 \text{ А}$ (анодная плотность тока около 377 А/м^2) и продолжительности 90 мин без постоянного дозирования соляной кислоты; гидролитическое осаждение железа при pH 3,0-4,0; фильтрацию и двукратную промывку твёрдого остатка; растворение катодного осадка ЭХГ и извлечение меди из продуктивного раствора вместе с раствором осадка экстракцией и электроэкстракцией (SX-EW); возврат обеднённого хлоридного электролита в оборот с подпиткой NaCl и выводом сульфат-иона хлоридом кальция в форме гипса по реакции (1.16). Твёрдый остаток, в котором удерживается основная масса железа и мышьяка, направляется на складирование.

Стадии электрохимического гидрохлорирования, гидролитического осаждения железа и отделения твёрдого остатка исследованы экспериментально в настоящей работе. Стадии растворения катодного осадка, извлечения меди из продуктивного раствора и оборота электролита приняты в укрупнённом виде по известным технологическим решениям (подраздел 1.7) и подлежат проверке при укрупнённых испытаниях; соответствующие затраты учтены в расчёте укрупнённо. На рисунке 4.1 исследованные стадии показаны сплошной рамкой, принятые по известным решениям – штриховой.

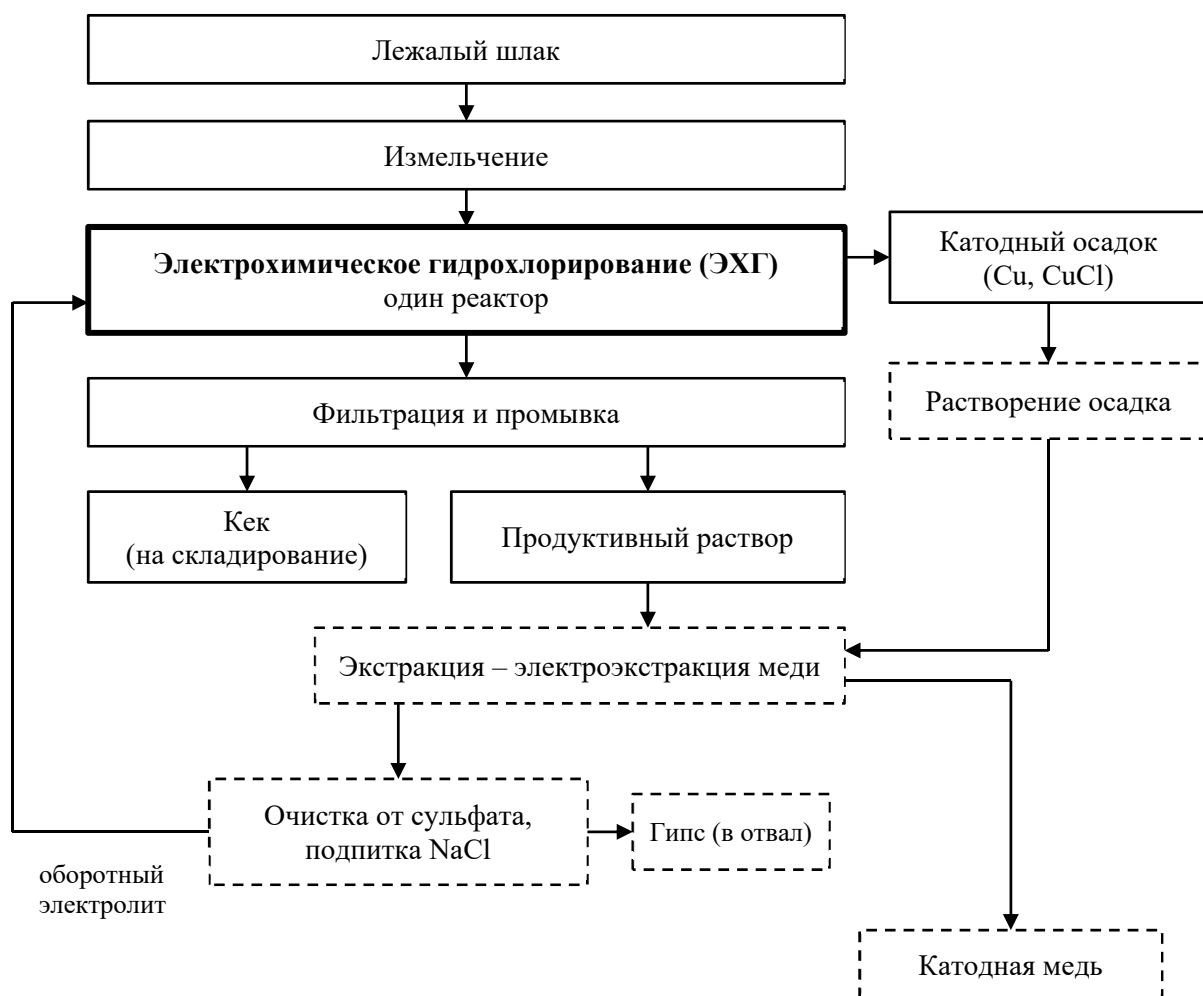


Рисунок 4.1 – Принципиальная технологическая схема переработки лежалого шлака

4.2 Исходные данные и условия расчёта

Технико-экономическая оценка пересчитана на итоговый режим 4,0 А, 3,9 В, NaCl 175 г/дм³, Ж:Т = 6:1 и 90 мин. Приняты: навеска 67 г; Cu в шлаке 0,80 %; общее извлечение Cu 70,0 %; выход товарного передела 95 %; отсутствие постоянного дозирования HCl. Из 1 т шлака извлекается 5,60 кг меди и получается 5,32 кг катодной меди. При 100 тыс. т/год выпуск составляет 532 т/год. Расчёт условен относительно сохранения извлечения и прочих затрат при новом электрическом режиме.

В расчёте учитывается только медь. Попутные компоненты в выручку не включены. Как показано в подразделе 3.3, они не образуют самостоятельного товарного продукта. Выполненная оценка является в этом отношении консервативной.

Электроды соединены параллельно. Все восемь электродных пар работают под одним напряжением, а общий ток распределяется между ними, поэтому расход электроэнергии рассчитывается по одному значению напряжения на ячейке.

В расчёте сохранены ценовые допущения исходной редакции: медь 6 500 тг/кг; курс 447,9 тг/\$ (официальный курс Национального банка Республики Казахстан на 16.09.2026 – 447,88 тг/\$ [99]); электроэнергия 25 тг/кВт·ч; NaCl 40 тг/кг; технический CaCl₂ 280 тг/кг; графит 3 800 тг/кг; вода 110 тг/м³; заработная плата 980 334 тг/месяц и начисления 15 %. Цена меди 6 500 тг/кг эквивалентна приблизительно 14 512 \$/т при принятом курсе. Эти значения используются как фиксированная база сравнения, а не как заново проверенные текущие котировки. Налог на прибыль в примере принят 20 %. В качестве источника рыночного ориентира для меди использованы официальные цены Лондонской биржи металлов [100]. Значение 6 500 тг/кг является принятым для сценарного расчёта допущением, а не дословной котировкой биржи.

4.3 Прямые технологические затраты

Энергия одной загрузки: $W = 3,9 \times 4,0 \times 1,5 = 23,4$ Вт·ч. При массе 0,067 кг это соответствует 349,3 кВт·ч/т шлака, или 8 731 тг/т при тарифе 25 тг/кВт·ч. С учётом 23 кВт·ч/т на измельчение, 3 на циркуляцию и 4 на фильтрацию расход до товарного передела составляет 379,3 кВт·ч/т, или 67,7 кВт·ч на 1 кг извлечённой меди. Энергетическая статья этих операций – 9 481 тг/т; с электроэкстракцией – около 9 774 тг/т.

Удельный заряд составляет $4,0 \times 1,5 / 0,067 = 89,55$ А·ч/кг, или 89,55 кА·ч/т. Его производство на напряжение ячейки 3,9 В даёт 349,3 кВт·ч/т. Линейный пересчёт справедлив при сохранении извлечения, выхода по току и напряжения на рабочем зазоре. Он не учитывает автоматически потери промышленного питания и изменения массопереноса; поэтому результат является базовой оценкой постоянного тока, а не гарантированным сетевым энергопотреблением.

Расход хлорида натрия определяется не полным солевым фондом, а его потерями. При Ж:Т = 6:1 на 1 т шлака циркулирует около 6 м³ электролита, содержащего 1 050 кг NaCl. Потери солевого фонда с влагой кека и промывными водами составляют 2 %, то есть 21 кг/т, что характерно для замкнутых хлоридных систем с двукратной промывкой твёрдого остатка. Расход хлорида кальция определён по сульфатному балансу. При содержании серы в шлаке 1,26 % и переходе 10 % её в раствор в форме сульфат-иона требуется 4,36 кг/т CaCl₂ в пересчёте на чистое вещество, или 4,85 кг/т технического продукта 90 %-ной концентрации. Износ графитового анода составляет 0,20 кг/т шлака, подпитка оборотной воды – 0,30 м³/т, то есть 5 % объёма жидкой фазы.

Таблица 4.1 – Прямые технологические затраты на переработку 1 тонны шлака

Статья затрат	Расход	Затраты, тг/т
Электроэнергия ЭХГ	349,3 кВт·ч/т	8 731
Электроэнергия измельчения	23 кВт·ч/т	575
Циркуляция электролита и фильтрация	7 кВт·ч/т	175
Подпитка NaCl	21,0 кг/т	840
CaCl ₂ технический	4,85 кг/т	1 358
Графитовый анод	0,20 кг/т	760

Продолжение таблицы 4.1

Статья затрат	Расход	Затраты, тг/т
Фильтровальная ткань и расходные материалы	–	150
Подпитка оборотной воды	0,30 м ³ /т	33
Соляная кислота	0	0
Итого прямые технологические затраты	–	12 622

Прямые технологические затраты до получения катодной меди (таблица 4.1) составляют 12 622 тг/т, или 2 254 тг на 1 кг извлечённой меди. Оценка варианта с постоянным подкислением показывает, что затраты на HCl сопоставимы со всей энергетической статьёй процесса и несколько превышают её. Такая величина расхода кислоты послужила экономическим основанием для разработки автокислотного режима без постоянного дозирования HCl.

4.4 Затраты передела получения катодной меди

Для сопоставимости экономики на весь извлечённый поток Cu условно принят общий выход товарного передела 95 % (из 5,60 кг получают 5,32 кг катодной меди). Катодный осадок ЭХГ растворяют и вместе с продуктивным раствором направляют на SX-EW. При принятой норме 2 200 кВт·ч/т катодной меди на весь выпуск энергетическая статья товарного передела составляет 11,7 кВт·ч/т шлака, или 293 тг/т. Реагенты и прочие расходные материалы оценены в 200 тг/т, итого 493 тг/т.

4.5 Капитальные вложения, косвенные расходы и амортизация

Капитальные вложения для сравнительного пересчёта сохранены на уровне исходной оценки 4,208 млрд тг (около 9,4 млн \$). При сроке амортизации 10 лет и переработке 100 тыс. т/год амортизация составляет 4 208 тг/т. Это фиксированная предпосылка чувствительности экономики к току и напряжению. Стоимость выпрямителей, шин, электродных блоков и отвода тепла для мощности ЭХГ около 4,37 МВт должна уточняться отдельно; неизменность капитальных вложений при изменении режима не считается доказанной.

Штат установки принят в количестве 36 человек, включая четыре сменные бригады и инженерно-технический персонал. При средней заработной плате в горнодобывающей промышленности 980 334 тг в месяц[101] и социальных отчислениях 15 % годовой фонд оплаты труда составляет 487 млн тг, то есть 4 870 тг на 1 т шлака. Затраты на ремонт и содержание оборудования приняты в размере 5 % капитальных вложений в год, что соответствует 2 104 тг/т. Обще заводские расходы приняты в размере 20 % фонда оплаты труда, или 974 тг/т.

4.6 Маржа и рентабельность

Таблица 4.2 – Маржа и рентабельность переработки 1 тонны шлака

Показатель	Значение
Товарная катодная медь, кг/т шлака	5,32

Продолжение таблицы 4.2

Показатель	Значение
Выручка при цене 6 500 тг/кг, тг/т	34 580
Прямые технологические затраты, тг/т	12 622
Затраты передела SX-EW, тг/т	493
Итого прямые затраты, тг/т	13 115
Маржа после прямых затрат, тг/т	21 465
Оплата труда с отчислениями, тг/т	4 870
Ремонт и содержание оборудования, тг/т	2 104
Общезаводские расходы, тг/т	974
Амортизация, тг/т	4 208
Полная себестоимость, тг/т	25 271
Полная себестоимость 1 кг катодной меди, тг	4 750
Прибыль до налогообложения, тг/т	9 309
Чистая прибыль, тг/т	7 447
Рентабельность продукции, %	36,8
Рентабельность продаж, %	26,9
Годовая чистая прибыль при 100 тыс. т/год, млрд тг	0,745
Срок окупаемости капитальных вложений, лет	3,6

Маржа и рентабельность переработки приведены в таблице 4.2. Порог безубыточности по полной себестоимости составляет около 10 605 \$/т катодной меди при принятом курсе 447,9 тг/\$. Запас относительно базовой цены 6 500 тг/кг – 26,9 %. При цене 10 000 \$/т расчёт становится убыточным (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Рентабельность при различном уровне цены меди

Цена меди, \$/т	Цена меди, тг/кг	Выручка, тг/т	Прибыль, тг/т	Рентабельность продукции, %
10 000	4479,00	23 828	-1 443	-5,7
12 000	5374,80	28 594	3 323	13,1
14 529	6507,54	34 620	9 349	37,0

При принятых допущениях годовая чистая прибыль составляет около 0,745 млрд тг на 100 тыс. т шлака, или 7,45 млрд тг на каждый миллион тонн переработанного материала без учёта дисконтирования. Экономический результат чувствителен к фактическому извлечению, цене меди, потерям энергии и уточнённой стоимости оборудования.

4.7 Выводы по главе 4

1. Для 4,0 А, 3,9 В и 90 мин на навеске 67 г расход энергии ЭХГ равен 349,3 кВт·ч/т. С измельчением, циркуляцией и фильтрацией – 379,3 кВт·ч/т, с электроэкстракцией – около 391,0 кВт·ч/т.

2. Прямые затраты с получением катодной меди составляют 13 115 тг/т; маржа при цене 6 500 тг/кг – 21 465 тг/т.

3. Полная себестоимость 25 271 тг/т шлака, или 4 750 тг/кг катодной меди (около 10 605 \$/т). Рентабельность продукции 36,8 %, продаж 26,9 %, простой срок окупаемости при неизменных капитальных вложениях 3,6 года.

4. При цене меди 12 000 \$/т сохраняется положительная расчётная прибыль; при 10 000 \$/т возникает убыток около 1,44 тыс. тг/т шлака. Порог безубыточности около 10 605 \$/т меди.

5. При постоянном поддержании кислотности затраты на HCl сопоставимы с совокупными расходами на электроэнергию и несколько их превышают. Автокислотное ведение устраняет эту текущую статью; пусковое подкисление и фактические потери реагентов учитываются отдельно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выводы по результатам диссертационного исследования

1. Исследован вещественный состав лежалых шлаков Балхашского и Жезказганского медеплавильных заводов. Медь в шлаке БМЗ находится преимущественно в сульфидной (штейновой) форме (82,1 %) в виде тонкодисперсных включений в фаялитовой и стекловидной матрице, 4,8 % – в оксидной, 0,5 % – в водорастворимой и 12,6 % – в ферритной форме, не вскрываемой без предварительной активации, что ограничивает теоретический предел извлечения величиной около 87 %. В шлаке ЖМЗ на доступные (водорастворимую и сульфидную) формы приходится лишь 46,1 % меди, на ферритную и оксидно-силикатную – 53,9 %. Магнитная сепарация и гравитационное обогащение извлекают в обогащённый продукт шлака БМЗ не более 4 % меди, флотация – 47,5 % при содержании меди в хвостах 0,45 %; для шлака ЖМЗ извлечение во флотационный концентрат составляет 52,4 %. Физические методы предконцентрации малоэффективны вследствие тонкой вкраплённости медьсодержащих фаз, что обосновывает прямую химическую переработку шлака.

2. Дано теоретическое обоснование электрохимического гидрохлорирования шлака. Активный хлор, генерируемый на аноде из раствора хлорида натрия непосредственно в пульпе, окисляет сульфидные фазы меди без внешней подачи хлора, а в концентрированной хлоридной среде медь удерживается в растворе в виде хлорокомплексов. По диаграммам $E-pH$ систем $Cu-Cl-H_2O$ и $Fe-H_2O$ гидролиз железа(III) начинается при pH около 1,5, верхней границей удержания меди в растворе является pH 4,0-4,5; ширина рабочего окна селективного разделения Cu/Fe составляет 2,5-3,0 единицы pH .

3. В поисковых однофакторных опытах при pH 1,2-1,5 установлено влияние тока, концентрации $NaCl$, продолжительности и соотношения Ж:Т на извлечение меди и переход железа. Впервые экспериментально показано, что электрохимическое гидрохлорирование позволяет извлекать медь из лежалых медеплавильных шлаков без предварительного обогащения. При 4,2 А извлечение меди по твёрдому остатку достигает 65,9 % за 120 мин; повышение тока с 3,0 до 5,0 А увеличивает переход железа с 1,0 до 11,8 %, а извлечение меди при токе выше 4,2 А не растёт, поэтому определяющим параметром является удельный заряд, отнесённый к массе шлака. Повышение концентрации $NaCl$ до 300 г/дм³ снижает извлечение меди до 59,3 % из-за её перераспределения на катод, сгущение пульпы до Ж:Т = 4:1 – до 54,7 %. Селективность разделения меди и железа обеспечивается управлением pH : медь вскрывается при pH 1,2-1,5, железо(III) гидролизуеться при pH 3,0-4,0 и переходит в кек, при pH выше 4,0-4,5 медь осаждается в виде куприта Cu_2O . Процесс протекает в автокислотном режиме: кислота, образующаяся при окислении сульфидов, компенсирует катодное образование гидроксид-ионов, что позволяет вести процесс без постоянного дозирования соляной кислоты.

4. Оптимизацией по плану Бокса-Бенкена (3,8-4,6 А; $NaCl$ 150-200 г/дм³; 75-105 мин при Ж:Т = 6:1) получены адекватные уравнения регрессии и уста-

новлен рациональный режим: 4,0 А, NaCl 175 г/дм³, Ж:Т = 6:1, 90 мин, удельный заряд 89,6 А·ч/кг. Режим обеспечивает извлечение меди из лежалого шлака БМЗ 70,0 % (по кеку), что превышает извлечение в концентрат при флотации, при переходе в конечный фильтрат около 1,0 % исходного железа; контрольные опыты подтвердили результат при замыкании баланса меди 99,0 %. По сравнению с центром плана (4,2 А; 69,7 %) тот же уровень извлечения достигается при токе, сниженном на 4,8 %. Выше оптимума каждый из параметров усиливает побочные процессы – растворение железосиликатной матрицы и перераспределение меди на катод – без существенного прироста извлечения меди.

5. При проверке установленного режима на лежалом шлаке Жезказганского медеплавильного завода – шлаке другого типа – извлечение меди составило 45,0 % при замыкании баланса 98,9 % и переходе около 1,0 % железа в конечный фильтрат. Полученное значение соответствует доле доступных (водорастворимой и сульфидной) форм меди в этом шлаке (46,1 %): полнота извлечения определяется фазовым составом меди, что подтверждает применимость метода; для вскрытия ферритной и оксидно-силикатной меди требуется дополнительное раскрытие шлака.

6. Составлены материальные балансы по меди, свинцу и цинку и определено распределение мышьяка и железа по продуктам. Для итогового режима в кеке остаётся 30,0 % меди, в фильтрат и промывные воды переходит 65,4 %, в катодный продукт – 3,5 %. Медь является единственным компонентом шлака, образующим самостоятельный товарный продукт: цинк структурно связан в силикатах (извлечение в опытах плана 7-9 %), свинец извлекается на 26-36 %, серебро – на 9-17 %, мышьяк в основном остаётся в кеке, в том числе в форме скородита $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; содержание золота ниже предела определения. Поскольку часть растворённой меди осаждается на катоде, извлечение рассчитывается по твёрдому остатку.

7. Предварительная технико-экономическая оценка показала, что переработка лежалого шлака методом электрохимического гидрохлорирования позволяет рентабельно извлекать медь. Принципиальная схема, принятая для оценки, включает исследованные стадии (электрохимическое гидрохлорирование, гидролитическое осаждение железа при pH 3,0-4,0, фильтрацию) и стадии, принятые по известным решениям (экстракцию и электроэкстракцию меди, оборот электролита с выводом сульфат-иона хлоридом кальция), которые подлежат проверке при укрупнённых испытаниях. При извлечении 70,0 % себестоимость катодной меди составляет 4 750 тг/кг, рентабельность продукции 36,8 %, простой срок окупаемости 3,6 года; порог безубыточности соответствует цене меди около 10 605 \$/т. Автокислотный режим исключает текущую статью затрат на соляную кислоту, сопоставимую со всей энергетической статьёй процесса.

Оценка полноты решения поставленных задач

Поставленные задачи решены в полном объёме: вещественный состав шлаков БМЗ и ЖМЗ и применимость методов предконцентрации исследованы в подразделах 3.1, 3.2 и 3.8 (задача 1); теоретическое обоснование дано в главе

1 и подразделе 3.5 (задача 2); влияние тока, концентрации NaCl, продолжительности и соотношения Ж:Т установлено в подразделе 3.4 (задача 3); параметры уточнены по плану Бокса-Бенкена и определён итоговый режим 4,0 А (после поискового 4,2 А) в подразделе 3.6 (задача 4); режим проверен на шлаке ЖМЗ в подразделе 3.8 (задача 5); материальные балансы составлены в подразделах 3.6.6 и 3.7 (задача 6); предварительная технико-экономическая оценка для напряжения 3,9 В выполнена в главе 4 (задача 7).

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов

По результатам работы для переработки лежалых медеплавильных шлаков предлагается схема, включающая измельчение шлака до крупности 80 % класса –0,074 мм, прямое электрохимическое гидрохлорирование без предварительной флотации в установленном режиме (4,0 А, NaCl 175 г/дм³, Ж:Т = 6:1, 90 мин) без постоянного дозирования соляной кислоты, гидролизное осаждение железа при рН 3,0–4,0 с отделением кека, извлечение меди из продуктивного раствора с получением катодной меди и оборот хлоридного электролита с выводом сульфат-иона хлоридом кальция.

Схема рекомендуется к опытно-промышленной проверке на предприятиях медной подотрасли Республики Казахстан. Первоочередным объектом являются накопленные отвалы Балхашского медеплавильного завода, для которых характерно снижение эффективности флотации вследствие окислительных изменений поверхности сульфидов при длительном хранении. Полученные данные о вещественном составе лежалого шлака, формах нахождения меди и параметрах процесса рекомендуется использовать в качестве исходных данных для проектирования опытно-промышленной установки.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения

Углублённая оценка показывает, что при извлечении меди 70,0 % и получении 5,32 кг катодной меди с 1 т шлака полная себестоимость переработки составляет 25 271 тг/т шлака, или 4 750 тг/кг катодной меди. При цене меди 6 500 тг/кг чистая прибыль составляет 7 447 тг/т шлака, рентабельность продукции 36,8 %, рентабельность продаж 26,9 %. При переработке 100 тыс. т лежалого шлака в год годовая чистая прибыль составит около 0,745 млрд тг при простом сроке окупаемости капитальных вложений 3,6 года. Порог безубыточности соответствует цене меди около 10 605 \$/т. Внедрение процесса без постоянного дозирования соляной кислоты исключает текущую статью затрат на подкисление, сопоставимую с затратами на электроэнергию.

Оценка научного уровня выполненной работы

Научный уровень работы соответствует современному состоянию исследований в области гидрометаллургической переработки техногенного сырья. В отличие от известных гидрометаллургических решений, селективность здесь обеспечивается не выбором реагента, а управлением рН и плотностью тока, что позволяет сохранить железо – основной по массе компонент шлака – в твёрдом остатке и тем самым избежать образования крупнотоннажных железосодержащих растворов, характерного для сернокислотных и азотнокислых схем.

Новизна технических решений подтверждена патентом Республики Казахстан на способ переработки металлургических шлаков. Основные результаты опубликованы в рецензируемом международном издании, индексируемом в базе Scopus, а также в республиканских научных изданиях, рекомендованных для публикации результатов диссертационных исследований. Достоверность результатов обеспечена применением комплекса инструментальных методов анализа – атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрии, рентгенофазового анализа, оптической микроскопии – сходимостью материальных балансов и сопоставлением с результатами независимой научно-исследовательской работы, выполненной по тому же материалу.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Copper Bulletin [Электронный ресурс] / International Copper Study Group. – URL: <https://icsg.org/publications-list/> – Дата обращения: 30.09.2026.
- 2 Global Critical Minerals Outlook 2025 [Электронный ресурс] / IEA. – Paris: IEA, 2025. – URL: <https://www.iea.org/reports/global-critical-minerals-outlook-2025> – Дата обращения: 30.09.2026.
- 3 Gorai B., Jana R.K., Premchand. Characteristics and utilisation of copper slag – a review // Resources, Conservation and Recycling. – 2003. – Vol. 39, No. 4. – P. 299–313. – DOI: 10.1016/S0921-3449(02)00171-4.
- 4 Kenzhaliyev B., Kvyatkovskiy S., Kozhakhmetov S., Sokolovskaya L.V., Semenova A.S. Deparation of dump slags at the Balkhash copper smelting plant // Complex Use of Mineral Resources. – 2018. – No. 3(306). – P. 45–53. – DOI: 10.31643/2018/6445.16.
- 5 Kurmangaliyev D.B., Abdulina S.A., Mamyachenkov S.V. Promising methods for hydrometallurgical processing of copper slag // Complex Use of Mineral Resources. – 2022. – No. 4(323). – P. 46–50. – DOI: 10.31643/2022/6445.39.
- 6 Metallurgical Slags: Environmental Geochemistry and Resource Potential / Ed. by N.M. Piatak, V. Ettler. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2021. – 306 p. – ISBN 978-1-78801-887-6. – DOI: 10.1039/9781839164576.
- 7 Kazakhstan's Metallurgical Sector Output Exceeds KZT 14 Trillion, Ore Extraction Up by 7.8% [Электронный ресурс] // Официальный информационный ресурс Премьер-Министра Республики Казахстан. – 2025. – 22 июля. – URL: <https://primeminister.kz/en/news/kazakhstans-metallurgical-sector-output-exceeds-kzt-14-trillion-ore-extraction-up-by-78-30312> – Дата обращения: 30.09.2026.
- 8 Экологический кодекс Республики Казахстан: Кодекс Респ. Казахстан от 2 января 2021 г. № 400-VI ЗРК.
- 9 Nasab S.M., Bafti B.S., Yarahmadi M.R., Maymand M.M., Khorasani J.K. Mineralogical properties of the copper slags from the Sarcheshmeh smelter plant, Iran, in view of value recovery // Minerals. – 2022. – Vol. 12, No. 9. – Art. 1153. – DOI: 10.3390/min12091153.
- 10 Phiri T.C., Singh P., Nikoloski A.N. The potential for copper slag waste as a resource for a circular economy: A review – Part I // Minerals Engineering. – 2022. – Vol. 180. – Art. 107474. – DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107474.
- 11 Shen H., Forssberg E. An overview of recovery of metals from slags // Waste Management. – 2003. – Vol. 23, No. 10. – P. 933–949. – DOI: 10.1016/S0956-053X(02)00164-2.
- 12 Sarfo P., Das A., Wyss G., Young C. Recovery of metal values from copper slag and reuse of residual secondary slag // Waste Management. – 2017. – Vol. 70. – P. 272–281. – DOI: 10.1016/j.wasman.2017.09.024.
- 13 Shi C., Meyer C., Behnood A. Utilization of copper slag in cement and concrete // Resources, Conservation and Recycling. – 2008. – Vol. 52, No. 10. – P. 1115–1120. – DOI: 10.1016/j.resconrec.2008.06.008.

14 Шелудяков Л.Н., Косьянов Э.А. Комплексная переработка шлаков цветной металлургии. – Алма-Ата: Наука, 1990. – 176 с.

15 Potysz A., van Hullebusch E.D., Kierczak J., Grzyboś M., Lens P.N.L., Guibaud G. Copper metallurgical slags – current knowledge and fate: a review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2015. – Vol. 45, No. 22. – P. 2424–2488. – DOI: 10.1080/10643389.2015.1046769.

16 Piatak N.M., Parsons M.B., Seal R.R. Characteristics and environmental aspects of slag: A review // *Applied Geochemistry*. – 2015. – Vol. 57. – P. 236–266. – DOI: 10.1016/j.apgeochem.2014.04.009.

17 Piatak N.M., Seal R.R., Hammarstrom J.M. Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites // *Applied Geochemistry*. – 2004. – Vol. 19, No. 7. – P. 1039–1064. – DOI: 10.1016/j.apgeochem.2004.01.005.

18 Kierczak J., Bril H., Néel C., Puziewicz J. Pyrometallurgical slags in Upper and Lower Silesia (Poland): from environmental risks to use of slag-based products – a review // *Archives of Environmental Protection*. – 2010. – Vol. 36, No. 3. – P. 111–126.

19 Potysz A., Kierczak J., Fuchs Y., Grybos M., Guibaud G., Lens P.N.L., van Hullebusch E.D. Characterization and pH-dependent leaching behaviour of historical and modern copper slags // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2016. – Vol. 160. – P. 1–15. – DOI: 10.1016/j.gexplo.2015.09.017.

20 Potysz A., Kierczak J., Pietranik A., Kądziołka K. Mineralogical, geochemical, and leaching study of historical Cu-slugs issued from processing of the Zechstein formation (Old Copper Basin, southwestern Poland) // *Applied Geochemistry*. – 2018. – Vol. 98. – P. 22–35. – DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.08.027.

21 Ерохин Ю.В., Козлов П.С., Захаров А.В., Ширяев П.Б., Леонова Л.В. Вещественный состав шлаков Среднеуральского медеплавильного завода // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. – 2025. – Т. 23, № 2. – С. 78–87. – DOI: 10.18503/1995-2732-2025-23-2-78-87.

22 Ерохин Ю.В., Макаров А.Б., Захаров А.В., Хиллер В.В., Леонова Л.В. Вещественный состав медных шлаков Полевского металлургического завода // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. – 2026. – Т. 24, № 2. – С. 56–66. – DOI: 10.18503/1995-2732-2026-24-2-56-66.

23 Адилов Г., Поволоцкий А.Д., Рощин В.Е. Термодинамическое моделирование восстановления металлов в медеплавильных шлаках и экспериментальная проверка результатов // *Известия вузов. Чёрная металлургия*. – 2022. – Т. 65, № 8. – С. 581–589. – DOI: 10.17073/0368-0797-2022-8-581-589.

24 Senchenko A., Ulianov S., Shvets A., Bakotin A. Searching for technology of processing copper-containing tails from slag storage // *Proceedings of the XXVII International Mineral Processing Congress (IMPC 2014)*. – Santiago, 2014. – 9 p.

25 Pavez O., Herrera P., González M., Rivera O. Copper recovery through smelter slag flotation in Atacama, Chile: an industrial case study // *Ingeniería e*

Investigación. – 2021. – Vol. 41, No. 1. – Art. e84162. – DOI: 10.15446/ing.investig.v41n1.84162.

26 Bulut G. Recovery of copper and cobalt from ancient slag // Waste Management & Research. – 2006. – Vol. 24, No. 2. – P. 118–124. – DOI: 10.1177/0734242X06063350.

27 Seyrankaya A., Canbazoglu M. Recovery of cobalt, copper and zinc from Küre-Kastamonu historical copper slag by high pressure oxidative acid leaching // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2021. – Vol. 62, No. 4. – P. 390–402. – DOI: 10.3103/S1067821221040131.

28 Dzinomwa G., Mapani B., Nghipulile T., Maweja K., Kurasha J.T., Amwaama M., Chigayo K. Mineralogical characterization of historic copper slag to guide the recovery of valuable metals: a Namibian case study // Materials. – 2023. – Vol. 16, No. 18. – Art. 6126. – DOI: 10.3390/ma16186126.

29 Potysz A., Kierczak J. Prospective (bio)leaching of historical copper slags as an alternative to their disposal // Minerals. – 2019. – Vol. 9, No. 9. – Art. 542. – DOI: 10.3390/min9090542.

30 Banza A.N., Gock E., Kongolo K. Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising leaching and solvent extraction // Hydrometallurgy. – 2002. – Vol. 67, No. 1–3. – P. 63–69. – DOI: 10.1016/S0304-386X(02)00138-X.

31 Yang Z., Rui-lin M., Wang-dong N., Hui W. Selective leaching of base metals from copper smelter slag // Hydrometallurgy. – 2010. – Vol. 103, No. 1–4. – P. 25–29. – DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.02.009.

32 Arslan C., Arslan F. Recovery of copper, cobalt and zinc from copper smelter and converter slags // Hydrometallurgy. – 2002. – Vol. 67, No. 1–3. – P. 1–7. – DOI: 10.1016/S0304-386X(02)00139-1.

33 Mussapyrova L., Nadirov R., Balaz P., Rajnak M., Bures R., Balaz M. Selective room-temperature leaching of copper from mechanically activated copper smelter slag // Journal of Materials Research and Technology. – 2021. – Vol. 12. – P. 2011–2025. – DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.03.090.

34 Kinnunen P., Mäkinen J., Salo M., Soth R., Komnitsas K. Efficiency of chemical and biological leaching of copper slag for the recovery of metals and valorisation of the leach residue as raw material in cement production // Minerals. – 2020. – Vol. 10, No. 8. – Art. 654. – DOI: 10.3390/min10080654.

35 Gargul K., Jarosz P., Małeck S. Leaching of lead and copper by citric acid from direct-to-blister copper flash smelting slag // Preprints. – 2018. – Art. 2018110209. – DOI: 10.20944/preprints201811.0209.v1.

36 Фомченко Н.В., Кайнова А.А., Муравьев М.И. Выщелачивание цветных металлов из металлургических шлаков серноокислыми растворами трехвалентного железа, полученными путем биоокисления // Известия МГТУ «МАМИ». – 2013. – Т. 4, № 1(15). – С. 119–123. – DOI: 10.17816/2074-0530-67838.

37 Nadirov R.K., Turan M.D., Karamyrzayev G.A. Copper ammonia leaching from smelter slag // International Journal of Biology and Chemistry. – 2019. – Vol. 12, No. 2. – P. 135–140. – DOI: 10.26577/ijbch-2019-i2-18.

38 Turan M.D., Karamyrzayev G., Nadirov R. Recovery of zinc from copper smelter slag by sulfuric acid leaching in an aqueous and alcoholic environment // Chemical Bulletin of Kazakh National University. – 2021. – Vol. 103. – P. 4–11. – DOI: 10.15328/cb1244.

39 Baimbetov B.S., Moldabayeva G.Z., Taimassova A.N., Kunilova I.V. Processing of copper smelting slag using sulfuric acid leaching: technological aspects and solutions // Eurasian Mining. – 2025. – No. 1. – P. 83–85. – DOI: 10.17580/em.2025.01.16.

40 Kurmangaliyev D.B., Abdulina S.A., Krykpaeva A.A., Mamyachenkov S.V. A method for extracting valuable components from copper smelter slag // Bulletin of D. Serikbayev EKTU. – 2023. – No. 3. – P. 80–87. – DOI: 10.51885/1561-4212_2023_3_80.

41 Харченко Е.М., Ульева Г.А., Егорова Т.Г., Рахимбеков С.С. Переработка шлаков медеплавильного производства // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 7-1. – С. 30–33.

42 Nadirov R.K., Syzdykova L.I., Zhussupova A.K., Ussebaev M.T. Recovery of value metals from copper smelter slag by ammonium chloride treatment // International Journal of Mineral Processing. – 2013. – Vol. 124. – P. 145–149. – DOI: 10.1016/j.minpro.2013.07.009.

43 Guo X., Zhang B., Wang Q., Li Z., Tian Q. Recovery of zinc and lead from copper smelting slags by chlorination roasting // JOM. – 2021. – Vol. 73. – P. 1861–1870. – DOI: 10.1007/s11837-021-04680-4.

44 Tümen F., Bailey N.T. Recovery of metal values from copper smelter slags by roasting with pyrite // Hydrometallurgy. – 1990. – Vol. 25. – P. 317–328. – DOI: 10.1016/0304-386X(90)90047-6.

45 Максимов В.И. Электрохлоринация как метод комплексного извлечения металлов. – М.: Металлургиздат, 1955. – 158 с.

46 Меретуков М.А. Хлоридная гидрометаллургия золота // Цветные металлы. – 2005. – № 12. – С. 54–61.

47 Меретуков М.А. Золото: химия, минералогия, металлургия. – М.: Руда и металлы, 2008. – 528 с.

48 Захаров Б.А., Меретуков М.А. Золото: упорные руды. – М.: Руда и металлы, 2013. – 452 с.

49 Marsden J., House I. The Chemistry of Gold Extraction. – New York: Ellis Horwood, 1993. – 597 p.

50 Куимов Д.В., Мезенцева С.В., Теут А.О. Аппарат для электрохлоринации упорного золота из рудной пульпы // XXI век: инновационные технологии в металлургии. Проблемы. Перспективы: материалы междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 80-летию А.С. Куленова, 18 апреля 2012 г. – Усть-Каменогорск: ВКГТУ им. Д. Серикбаева, 2012. – С. 121–123.

51 Патент № 26085 Республика Казахстан, МПК C25C 7/00. Электролизер / Куимов Д.В., Теут А.О., Косьянов Э.А., Мезенцева С.В. – Заявка № 2011/1015.1; заявл. 04.10.2011; опубл. 14.09.2012, Бюл. № 9. – 4 с.

52 Битимбаев М.Ж., Лузин Б.С. Новая технология электрохимического извлечения золота из упорных сульфидных руд и концентратов // Вопросы комплексной переработки сырья Казахстана: труды 1-й Междунар. конф. – Астана: Фолиант, 2003. – С. 48–52.

53 Лузин Б.С., Битимбаев М.Ж. Извлечение золота из упорных сульфидных руд и концентратов // Вестник инженерной академии РК. – 2003. – № 3. – С. 15–22.

54 Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. – 2nd ed. – New York: John Wiley & Sons, 2001. – 833 p.

55 Karlsson R.K.B., Cornell A. Selectivity between oxygen and chlorine evolution in the chlor-alkali and chlorate processes // *Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 116, No. 5. – P. 2982–3028. – DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00389.

56 CRC Handbook of Chemistry and Physics: a ready-reference book of chemical and physical data / Ed. W.M. Haynes. – 97th ed. – Boca Raton: CRC Press, 2016. – 2643 p. – DOI: 10.1201/9781315380476.

57 Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 480 с.

58 Drahota P., Filippi M. Secondary arsenic minerals in the environment: A review // *Environment International*. – 2009. – Vol. 35, No. 8. – P. 1243–1255. – DOI: 10.1016/j.envint.2009.07.004.

59 Snoeyink V.L., Jenkins D. *Water Chemistry*. – New York: John Wiley & Sons, 1980. – 480 p.

60 Жучков И.А., Минеев Г.Г. Электрохимические исследования растворения золота в хлорид-гипохлоритной среде // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2005. – № 5. – С. 21–25.

61 Deborde M., von Gunten U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment – kinetics and mechanisms: a critical review // *Water Research*. – 2008. – Vol. 42, No. 1–2. – P. 13–51. – DOI: 10.1016/j.watres.2007.07.025.

62 Seisko S., Lampinen M., Aromaa J., Laari A., Koironen T., Lundström M. Kinetics and mechanisms of gold dissolution by ferric chloride leaching // *Minerals Engineering*. – 2018. – Vol. 115. – P. 131–141. – DOI: 10.1016/j.mineng.2017.10.017.

63 Seisko S., Aromaa J., Lundström M. Features affecting the cupric chloride leaching of gold // *Minerals Engineering*. – 2019. – Vol. 137. – P. 94–101. – DOI: 10.1016/j.mineng.2019.03.030.

64 Winand R. Chloride hydrometallurgy // *Hydrometallurgy*. – 1991. – Vol. 27, No. 3. – P. 285–316. – DOI: 10.1016/0304-386X(91)90055-Q.

65 Lundström M., Aromaa J., Forsén O., Hyvärinen O., Barker M.H. Leaching of chalcopryrite in cupric chloride solution // *Hydrometallurgy*. – 2005. – Vol. 77, No. 1–2. – P. 89–95. – DOI: 10.1016/j.hydromet.2004.10.013.

66 Velásquez-Yévenes L., Nicol M., Miki H. The dissolution of chalcopryrite in chloride solutions: Part 1. The effect of solution potential // *Hydrometallurgy*. – 2010. – Vol. 103, No. 1–4. – P. 108–113. – DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.03.001.

- 67 Watling H.R. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 2. Review of acidic chloride process options // *Hydrometallurgy*. – 2014. – Vol. 146. – P. 96–110. – DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.03.013.
- 68 Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1969. – 408 с.
- 69 Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. – 2nd ed. – Houston: NACE International, 1974. – 644 p.
- 70 Cornell R.M., Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. – 2nd ed. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 664 p. – DOI: 10.1002/3527602097.
- 71 Estay H. Designing the SART process – A review // *Hydrometallurgy*. – 2018. – Vol. 176. – P. 147–165. – DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.01.011.
- 72 Абуов М.Г., Едильбаев А.И., Ковган П.А. Полупромышленные испытания установки солевого стриппинга для регенерации хлористого водорода // *Цветные металлы*. – 2008. – № 6. – С. 37–39.
- 73 Киселев М.Ю. Исследование закономерностей и разработка технологии извлечения золота электрохимической хлоринацией из золотосодержащих сульфидных продуктов: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.13. – Екатеринбург, 2012. – 144 с.
- 74 Барченков В.В. Электрохимическая хлоринация золотосодержащих сульфидных руд [Электронный ресурс] // *Золотодобыча*. – 2024. – URL: <https://zolotodb.ru/article/13298> – Дата обращения: 03.10.2026.
- 75 Yao G., Dai G., Peng C., Yang J., Wang W., Duan C., Li P. Performance and mechanism of electro-chlorination leaching and electrocoagulation extraction of flotation gold tailings // *Chemical Industry and Engineering Progress*. – 2025. – Vol. 44, No. 12. – P. 7319–7328. – DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2024-2073 (на кит. яз.).
- 76 Kim E.-Y., Kim M.-S., Lee J.-C., Yoo K., Jeong J. Leaching behavior of copper using electro-generated chlorine in hydrochloric acid solution // *Hydrometallurgy*. – 2010. – Vol. 100, No. 3–4. – P. 95–102. – DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.10.009.
- 77 Kim E.-Y., Kim M.-S., Lee J.-C., Jeong J., Pandey B.D. Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution // *Hydrometallurgy*. – 2011. – Vol. 107, No. 3–4. – P. 124–132. – DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.02.009.
- 78 Лодейщиков В.В. Гидрохлорирование цветных и благородных металлов [Электронный ресурс] // *Золотодобыча*. – 2010. – URL: <https://zolotodb.ru/article/10822> – Дата обращения: 03.10.2026.
- 79 Turan M.D., Sarı Z.A., Nizamoğlu H., Özcan T. Dissolution behavior and kinetics of copper slag under oxidative conditions // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2024. – Vol. 205. – P. 324–334. – DOI: 10.1016/j.cherd.2024.03.043.
- 80 Kurmangaliyev D., Abdulina S. Physicochemical characteristics of copper smelting slags from Kazakhstan and their potential for secondary resource recovery // *Processes*. – 2026. – Vol. 14, No. 1. – Art. 113. – DOI: 10.3390/pr14010113.

81 Phiri T.C., Singh P., Nikoloski A.N. Mineralogical characterisation of copper slag and phase transformation after carbocatalytic reduction for hydrometallurgical extraction of copper and cobalt // *Metals*. – 2024. – Vol. 14, No. 10. – Art. 1119. – DOI: 10.3390/met14101119.

82 Sayitov S.S., Tsoi V.D., Rasulov Sh.M., Pechersky R.D., Rasulova A.V., Abduvaitov A.K., Asrorov A.A. Material composition of copper slag of the Almalyk copper-smelting plant (Uzbekistan) // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. – 2024. – Vol. 335, No. 4. – P. 148–158. – DOI: 10.18799/24131830/2024/4/4292.

83 Zeng J., Xiao K. The research on using dispersant agent to iron recovery in slag // *Nonferrous Metals Science and Engineering*. – 2011. – Vol. 2, No. 6. – P. 71–73 (на кит. яз.).

84 Zhou X.L., Zhu D.Q., Pan J., Wu T.J. Utilization of waste copper slag to produce directly reduced iron for weathering resistant steel // *ISIJ International*. – 2015. – Vol. 55. – P. 1347–1352. – DOI: 10.2355/isijinternational.55.1347.

85 Valderrama L., Tapia J., Pavez O., Santander M., Rivera V., Gonzalez M. Recovery of copper from slags through flotation at the Hernán Videla Lira smelter // *Minerals*. – 2024. – Vol. 14, No. 12. – Art. 1228. – DOI: 10.3390/min14121228.

86 Tong X., Han B., Ren S.P., Yang B. Recovery of copper from copper smelter slag by flotation // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – Vol. 496–500. – P. 406–409. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/amm.496-500.406.

87 Mu X., Kang D., Chen J.H. Flotation behavior of smelting abandoned copper slags // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 734–737. – P. 1045–1048. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.734-737.1045.

88 Štirbanović Z., Urošević D., Đorđević M., Sokolović J., Aksić N., Živadinović N., Milutinović S. Application of thionocarbamates in copper slag flotation // *Metals*. – 2022. – Vol. 12, No. 5. – Art. 832. – DOI: 10.3390/met12050832.

89 Li S., Guo Z., Pan J., Zhu D., Dong T., Lu S. Stepwise utilization process to recover valuable components from copper slag // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11, No. 2. – Art. 211. – DOI: 10.3390/min11020211.

90 Qu Y., Tan K., Zhao B., Xie S. Recovery of Cu-Fe alloy from copper smelting slag // *Metals*. – 2023. – Vol. 13, No. 2. – Art. 271. – DOI: 10.3390/met13020271.

91 Gabasiane T.S., Danha G., Mamvura T.A., Mashifana T., Dzinomwa G. Characterization of copper slag for beneficiation of iron and copper // *Heliyon*. – 2021. – Vol. 7, No. 4. – Art. e06757. – DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e06757.

92 Wills B.A., Finch J.A. Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery. – 8th ed. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 2016. – 512 p. – DOI: 10.1016/C2010-0-65478-2.

93 Guo Z., Zhu D., Pan J., Zhang F. Mechanism of mineral phase reconstruction for improving the beneficiation of copper and iron from copper slag // *JOM*. – 2016. – Vol. 68, No. 9. – P. 2341–2348. – DOI: 10.1007/s11837-016-2048-1.

94 Roine A. HSC Chemistry. Версия 10 [Электронный ресурс] : программный комплекс термодинамических расчётов // Metso Outotec. – Espoo (Finland), 2021. – URL: <https://www.metso.com/portfolio/hsc-chemistry/> – Дата обращения: 30.09.2026.

95 Box G.E.P., Behnken D.W. Some new three level designs for the study of quantitative variables // *Technometrics*. – 1960. – Vol. 2, No. 4. – P. 455–475. – DOI: 10.1080/00401706.1960.10489912.

96 Ferreira S.L.C., Bruns R.E., Ferreira H.S., Matos G.D., David J.M., Brandão G.C., da Silva E.G.P., Portugal L.A., dos Reis P.S., Souza A.S., dos Santos W.N.L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – Vol. 597, No. 2. – P. 179–186. – DOI: 10.1016/j.aca.2007.07.011.

97 Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – 2-е изд. – М.: Наука, 1976. – 279 с.

98 Montgomery D.C. Design and Analysis of Experiments. – 9th ed. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2017. – 630 p.

99 Официальные (рыночные) курсы валют [Электронный ресурс] // Национальный Банк Республики Казахстан. – URL: <https://nationalbank.kz/ru/exchangerates/ezhednevnye-oficialnye-rynochnye-kursy-valyut> – Дата обращения: 30.09.2026.

100 LME Official Prices [Электронный ресурс] // London Metal Exchange. – URL: <https://www.lme.com/market-data/reports-and-data/lme-official-prices> – Дата обращения: 28.09.2026.

101 Среднемесячная номинальная заработная плата по видам экономической деятельности, II квартал 2026 г. [Электронный ресурс] // Бюро национальной статистики Агентства по стратегическому планированию и реформам Республики Казахстан. – URL: <https://stat.gov.kz/ru/industries/labor-and-income/stat-wags/> – Дата обращения: 30.09.2026.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора по прикладным
исследованиям и испытаниям
Филиала РГП «НЦ КПМС РК»
«ВНИИцветмет»

Л.Б. Кучакова
«07» мая 2026 г.

Акт

**о проведении лабораторных испытаний электрохимического
гидрохлорирования медеплавильных шлаков в лаборатории ТИМС
Филиала РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет»**

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт в том, что в период с апреля по июнь 2026 г. в лаборатории ТИМС Филиала РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет» были проведены лабораторные испытания способа извлечения меди из лежалого шлака Балхашского медеплавильного завода (БМЗ) методом электрохимического гидрохлорирования в растворе хлорида натрия. Дополнительно испытания проведены на шлаке Жезказганского медеплавильного завода (ЖМЗ).

Испытания проводились с целью изучения избирательного перевода меди в раствор при сохранении железа в твёрдом остатке и выбора оптимального режима процесса. Основным объектом испытаний служил лежалый отвальный шлак БМЗ состава, %: Cu – 0,79–0,82; Fe – 39,74; Zn – 2,98; Pb – 0,39; S – 1,35; SiO₂ – 26,98; As – 0,362; Au – 0,106–0,111 г/т; Ag – 2,30–2,40 г/т. Доля сульфидной меди составляет 82,1 % от общего содержания.

На первом этапе была проведена поисковая серия опытов (сила тока 3,0–4,2 А, концентрация NaCl 200–300 г/дм³, Ж:Т от 4:1 до 8:1, продолжительность 30–180 мин; кислотность поддерживалась добавлением соляной кислоты). На втором этапе проведена серия опытов по плану второго порядка, по результатам которой определён оптимальный режим процесса. Принципиальная схема проведения испытаний в оптимальном режиме приведена на рисунке 1.

Испытания включали следующие основные операции:

- измельчение и классификацию шлака; крупность регулировалась временем измельчения;
- электрохимическое гидрохлорирование навески шлака 50 г в растворе NaCl 200 г/дм³ при Ж:Т = 6:1 в электролизёре (стакан

- Ø105мм, фторопластовая крышка) с графитовыми электродами Ø6мм (8 анодов + 8 катодов, параллельное подключение, глубина погружения 70 мм) при перемешивании 400 об/мин;
- ведение процесса при силе тока 4,0 А в течение 120 мин с контролем рН в рабочем интервале 1,2–1,5;
- фильтрацию и промывку пульпы с получением кека, медьсодержащего раствора и катодного осадка;
- анализ продуктов методом атомно-абсорбционной спектроскопии (AAnalyst 400, PerkinElmer) и расчёт извлечения по твёрдой фазе (кеку).

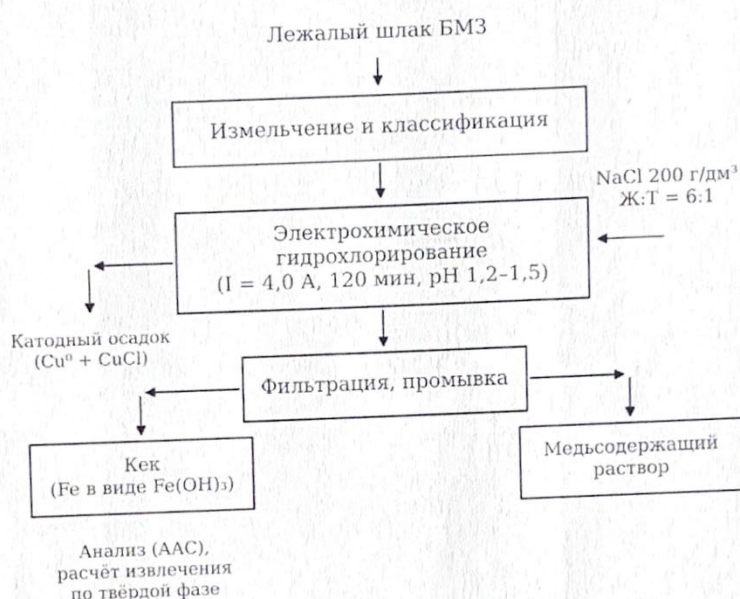


Рисунок 1 – Схема проведения испытаний электрохимического гидрохлорирования шлака

Расчёт извлечения выполнялся только по балансу твёрдой фазы, так как при анализе растворов возможно искажение результатов за счёт растворения катодного осадка.

В результате испытаний были получены следующие продукты:

- кек выщелачивания, в котором остаётся основная часть железа в виде Fe(OH)_3 ;
- медьсодержащий хлоридный раствор;
- катодный осадок, представленный смесью металлической меди и хлорида меди(I) ($\text{Cu}^0 + \text{CuCl}$).

Результаты испытаний в оптимальном режиме (4,0 А, NaCl 200 г/дм³, Ж:Т = 6:1, 120 мин) показали, что извлечение меди составило 70 %, при этом

основная часть железа осталась в кеке. Полученное извлечение меди превышает показатель флотационного обогащения того же шлака в замкнутом цикле (55,8 %).

В отличие от поисковой серии, выявлен режим самоподкисления электролита, при котором процесс протекает без дополнительного ввода соляной кислоты. При pH выше 4,0–4,5 медь осаждается в виде куприта Cu_2O , что определяет верхнюю границу рабочего интервала pH. Повышение концентрации NaCl до 300 г/дм^3 приводит к переходу меди в катодный осадок.

Шлак ЖМЗ был опробован в оптимальных условиях.

По результатам испытаний установлено, что электрохимическое гидрохлорирование обеспечивает избирательное извлечение меди из лежалого шлака БМЗ при сохранении основной части железа в кеке.

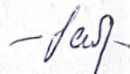
Акт составлен:

Докторант PhD по специальности
«Металлургия» ВКТУ им. Д. Серикбаева



Д.Б. Курмангалиев

Заведующая лабораторией ТИМС
Филиала РГП «НЦ КПМС РК»
«ВНИИцветмет»



Н.В. Сизикова

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ПАТЕНТ
PATENT**

№ 12292

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL



(21) 2025/1492.2

(22) 02.10.2025

(45) 29.05.2026

(54) Металлургиялық кожды қайта өңдеу тәсілі
Способ переработки металлургических шлаков
Method for processing metallurgical slags

(73) Курмангалиев Дамир Болатович (KZ)
Kurmangaliev Damir Bolatovich (KZ)

(72) Курмангалиев Дамир Болатович (KZ) Kurmangaliev Damir Bolatovich (KZ)
Жунусов Марат Айтказыевич (KZ) Zhunusov Marat Aitkazyevich (KZ)



ЭЦК қол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS

С. Ахметов
С. Ахметов
S. Akhmetov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РТИ «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE

Патентті күшінде ұстау ақысы уақытылы төленген жағдайда патенттің күші
Қазақстан Республикасының бүкіл аумағында қолданылады.

Патентке пайдалы модельдің толық сипатта масы www.kazpatent.kz ресми сайтында
«Қазақстан Республикасының пайдалы модельдерінің мемлекеттік тізілімі» бөлімінде қолжетімді

* * *

Действие патента распространяется на всю территорию Республики Казахстан
при условии своевременной оплаты поддержания патента в силе.

Полное описание полезной модели к патенту доступно на официальном сайте www.kazpatent.kz
в разделе «Государственный реестр полезных моделей Республики Казахстан».

* * *

Subject to timely payment for the maintenance of the patent in force
the patent shall be effective on the entire territory of the Republic of Kazakhstan.

Full description of the patent for utility model are available on the official website www.kazpatent.kz
in the section «State Register of Utility Models of the Republic of Kazakhstan».



Қазақстан Республикасы Әділет министрлігінің
«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК
Астана қаласы, Мәңгілік Ел даңғылы, ғимарат 57А

РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Министерства юстиции Республики Казахстан
Город Астана, проспект Мангилик Ел, здание 57А

«National Institute of Intellectual Property» RSE,
Ministry of Justice of the Republic of Kazakhstan
Astana, 57A Mangilik El Avenue

Тел./Tel.: +7 (7172) 62-15-15
E-mail: kazpatent@kazpatent.kz
Website: www.kazpatent.kz

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ӨНЕРКӘСІП ЖӘНЕ
ҚҰРЫЛЫС МИНИСТРЛІГІ ӨНЕРКӘСІП
КОМИТЕТІНІҢ «ҚАЗАҚСТАН
РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МИНЕРАЛДЫҚ ШИКІЗАТТЫ
КЕШЕНДІ ҚАЙТА ӨНДЕУ ЖӨНІНДЕГІ ҰЛТТЫҚ
ОРТАЛЫҒЫ» ШАРУАШЫЛЫҚ ЖҮРТЗУ
ҚҰҚЫҒЫНДАҒЫ РЕСПУБЛИКАЛЫҚ
МЕМЛЕКЕТТІК КӘСПОРЫННЫҢ

«ШЫҒЫС ҒЫЛЫМИ-ЗЕРТТЕУ КЕН-
МЕТАЛЛУРГИЯ
ТҮСТІ МЕТАЛДАР ИНСТИТУТЫ» ФИЛИАЛЫ



ФИЛИАЛ РЕСПУБЛИКАНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ПРЕДПРИЯТИЯ НА ПРАВЕ ХОЗЯЙСТВЕННОГО ВЕДЕНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ПО КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН»
КОМИТЕТА ПРОМЫШЛЕННОСТИ
МИНИСТЕРСТВА ПРОМЫШЛЕННОСТИ И
СТРОИТЕЛЬСТВА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
«ВОСТОЧНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ»

ПИСЬМО

о заинтересованности в результатах диссертационной работы
Курмангалиева Дамира Болатовича на тему
«Исследование и разработка технологии извлечения ценных компонентов из
металлургических шлаков методом электрохимического гидрохлорирования»

Настоящим письмом подтверждается, что Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет» проявляет интерес к результатам диссертационной работы Курмангалиева Д.Б. на тему «Исследование и разработка технологии извлечения ценных компонентов из металлургических шлаков методом электрохимического гидрохлорирования».

Экспериментальная часть работы выполнена в лаборатории ТИМС Филиала в период с апреля по июнь 2026 г. на пробах лежалых шлаков Балхашского и Жезказганского медеплавильных заводов. По результатам поисковой серии и серии опытов по плану второго порядка определен оптимальный режим электрохимического гидрохлорирования, при котором извлечение меди из шлака БМЗ составило 70 %, а основная часть железа осталась в кеке.

Полученные результаты расширяют представления о закономерностях электрохимического хлорирующего выщелачивания техногенного сырья в хлоридных растворах. Установлен рабочий диапазон pH обеспечивающий разделение меди и железа. Выявлен режим самоподкисления электролита, позволяющий проводить процесс без дополнительного введения соляной кислоты. Определено влияние концентрации хлорида натрия на распределение меди между раствором и катодным осадком.

Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет» считает данное направление исследований перспективным для переработки лежалых шлаков медеплавильного производства и других видов техногенного медьсодержащего сырья. Результаты диссертационной работы могут быть использованы при подготовке предложений для недропользователей и металлургических предприятий Республики Казахстан по проведению научно-исследовательских работ и укрупнённых испытаний технологий переработки техногенного сырья.

Зам. директора по научной работе
филиала РГП «НЦ КПМС РК»
«ВНИИцветмет»



А.И. Ананин