

## АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (Ph.D.) по специальности «6D072000 – Химическая технология неорганических веществ»

### МУСАПИРОВА ЛЯЗЗАТ АРХАТОВНА

#### Технология гидрометаллургической переработки отвальных медных шлаков

##### Актуальность исследования

Истощение рудной базы цветных металлов, в частности цинка и меди, требует поиска новых источников данного сырья. Им может быть отвальный медный шлак, который в значительных количествах образуется при пирометаллургическом производстве меди. Содержание меди и цинка в отвальном шлаке достигает 2 и 5 мас. % (и более) соответственно, что сопоставимо с содержанием указанных металлов в рудах или даже превышает это значение. Основным методом извлечения меди из отвального медного шлака является флотационное обогащение с получением концентрата, содержащего около 8-10 % меди. Относительно низкое содержание меди в концентрате, а также практически полная потеря цинка с хвостами не позволяют рассматривать флотационное обогащение как приемлемый метод переработки отвальных шлаков. Другой метод, имеющий практическое применение - обеднение шлака в электропечах - экономически нецелесообразен из-за значительной энергоемкости. Представляется привлекательной гидрометаллургическая переработка отвального медного шлака, представляющая собой обработку материала водным раствором химических реагентов. Значительное количество серной кислоты, производимой на медеплавильных заводах в качестве побочного продукта, делает предпочтительным использование именно этого реагента для выщелачивания шлака. Однако сернокислотное выщелачивание шлака требует использования повышенных (до 80-90 °С) температур; кроме того, в раствор переходит значительное количество железа, что затрудняет дальнейшую переработку пульпы. Таким образом, создание условий, позволяющих производить гидрометаллургическую переработку отвального медного шлака без использования повышенных температур, представляется очень актуальной и важной задачей.

**Цель диссертационной работы:** определение условий механоактивации отвального медного шлака и его последующего низкотемпературного выщелачивания водным раствором серной кислоты, обеспечивающих высокое извлечение меди и цинка в раствор.

##### Задачи диссертационной работы:

- Определение модели, описывающей выщелачивание компонентов отвального медного шлака в водном растворе серной кислоты. Определение основных кинетических параметров реакций выщелачивания медь-, цинк- и железосодержащих минералов;

- Определение влияния дихромата калия на извлечение меди, цинка и железа из отвального медного шлака в раствор серной кислоты при выщелачивании.

Установление влияния состава минералов меди в шлаке на степень извлечения указанных металлов в раствор;

- Выявление влияния сухой и мокрой механической активации отвального медного шлака в планетарной мельнице и атриторе на изменение удельной поверхности. Определение условий механоактивации, обеспечивающих максимальное увеличение удельной поверхности отвального медного шлака;

- Выявление влияния механической активации отвального медного шлака на извлечение меди, цинка и железа в раствор серной кислоты в присутствии дихромата калия;

- Оптимизация условий механоактивации отвального медного шлака и последующего его сернокислотного выщелачивания в присутствии дихромата калия для максимального увеличения степени и селективности извлечения по меди;

- Разработка принципиальной схемы сернокислотного выщелачивания отвального медного шлака в присутствии дихромата калия.

**Объект диссертационной работы:** образцы отвального медного шлака медеплавильного завода «Казахмыс Смелтинг» (Балхаш, Центральный Казахстан).

**Предметы исследования:** процессы, протекающие при сухой и мокрой механоактивации отвального медного шлака, а также при выщелачивании исходного и механоактивированного шлака растворами серной кислоты, в том числе в присутствии окислителей.

**Гипотеза исследования.** Механическая активация сопровождается изменением внутренней энергии и удельной поверхности обрабатываемого материала. Следовало ожидать, что механическая активация отвального медного шлака приведет к изменению реакционной способности его компонентов во время выщелачивания. В свою очередь, присутствие дихромата калия не только усилит процесс растворения целевых минералов за счет окислительной способности, но и, возможно, позволит избирательно извлечь один из компонентов из-за разницы в скорости выщелачивания присутствующих в шлаке минералов.

#### **Научная новизна диссертационной работы**

Научная новизна полученных результатов диссертации подтверждается тем, что впервые: определены основные кинетические параметры реакций извлечения меди, цинка и железа в раствор при сернокислотном выщелачивании отвальных медных шлаков; выявлено влияние сухой и мокрой механоактивации отвального медного шлака на удельную поверхность, а также на процессы выщелачивания в растворе серной кислоты; показана возможность и объяснена причина селективного извлечения меди в раствор при сернокислотном выщелачивании отвальных медных шлаков в присутствии дихромата калия.

#### **Научная и практическая значимость исследования**

Теоретическая значимость. Результаты диссертационного исследования расширили известные знания в области механоактивации отвального медного шлака и гидрометаллургического извлечения меди, цинка и железа из него.

Практическая значимость. Разработанные технические решения по сернокислотному выщелачиванию отвальных медных шлаков имеют перспективу

практического использования в промышленности и позволят расширить сырьевую базу меди и цинка.

### **Основные положения выносимые на защиту:**

1. Мокрая механическая активация отвального медного шлака в планетарной мельнице и атриторе в большей степени увеличивает удельную поверхность материала, чем сухая;

2. Сухая и мокрая механическая активация отвального медного шлака увеличивает степень извлечения цинка, меди и железа в раствор при выщелачивании водным раствором серной кислоты;

3. Присутствие дихромата калия увеличивает степень извлечения меди, цинка и железа из исходного и механически активированного отвального медного шлака при выщелачивании водным раствором серной кислотой;

4. Выщелачивание отвального медного шлака в растворе серной кислоты в присутствии дихромата калия позволяет избирательно извлекать медь в раствор, отделяя ее от цинка и железа. Это явление вызвано более высокой скоростью растворения минералов сульфида меди по сравнению со скоростью растворения минералов, содержащих железо (преимущественно, фаялит) и цинк (преимущественно, феррит цинка), в исследованных условиях.

### **Описание основных результатов**

На основании данных, представленных в диссертационной работе, были получены следующие результаты:

1) Сернокислотное выщелачивание меди, цинка и железа из отвального медного шлака описывается моделью сокращающейся сферы. Скорость выщелачивания указанных металлов в раствор при 298, 313 и 323 К контролируется скоростью химической реакции. Энергии активации реакций выщелачивания меди, цинка и железа составили 28,1; 23,1 и 16,5 кДж/моль, соответственно. Максимальные извлечения металлов, достигнутые при 70 °С, продолжительности выщелачивания 1 час, при конечном рН 2,3; скорости вращения мешалки 300 об/ мин, составили, %: Cu 58,7; Zn 84,2; Fe 79,7.

2) Присутствие  $K_2Cr_2O_7$  в серной кислоте позволяет селективно отделить медь от цинка и железа при выщелачивании. Извлечение меди в значительной мере зависит от медьсодержащего минерала, присутствующего в шлаке. Из шлака, содержащего халькопирит, ковеллин и халькоцит, при выщелачивании (Ж:Т = 67;  $\tau = 2$  ч;  $T=298$  К; 450 об/мин;  $[H_2SO_4] = 0,5$  моль/л;  $[K_2Cr_2O_7] = 0,5$  моль/л) извлечения металлов составили, %: Cu - 68,0; Zn - 4,1; Fe - 5,0. Из шлака, содержащего халькопирит, при тех же условиях (за исключением соотношения Ж:Т, в данном случае равном 75) извлечение металлов составило, %: Cu - 34,2; Zn- 2,1; Fe- 4,9.

3) Сухая и мокрая механическая активация шлака как в планетарной шаровой мельнице, так и в атриторе привела к увеличению удельной поверхности; наибольшую эффективность показала мокрая механическая активация в планетарной шаровой мельнице. При активации в течение 75 мин (1200 об/мин; соотношении массы шаров и образца = 40:1) удельная поверхность образца шлака увеличилась в 68,2 раза.

4) Механическая активация шлака приводила к увеличению степени извлечения меди в раствор при сернокислотном выщелачивании в присутствии дихромат-ионов, тогда как извлечения железа и цинка увеличились лишь незначительно. Селективность по меди обусловлена более высокой скоростью растворения минералов меди по сравнению с минералами железа и цинка.

5) Следующие оптимизированные условия выщелачивания шлака, активированного в атриторе, обеспечивали степень извлечения меди 87,31 %:  $[K_2Cr_2O_7] = 0,15 \text{ M}$ ;  $[H_2SO_4] = 0,5 \text{ M}$ , продолжительность выщелачивания 120 мин, Ж:Т=75). Степень селективности по меди 95,44 % обеспечили следующие оптимизированные условия выщелачивания:  $[K_2Cr_2O_7] = 0,03 \text{ M}$ ;  $[H_2SO_4] = 0,1 \text{ M}$ , продолжительность выщелачивания 30 мин, Ж:Т = 75). При уменьшении соотношения Ж:Т до 10 наблюдалось лишь небольшое снижение извлечения меди (с 78,2 до 73,7 % при использовании атритора и с 77,5 до 71,9 % при использовании планетарной шаровой мельницы), что указывает на возможность применения предлагаемой схемы в промышленности.

6) Предложена технологическая схема гидрометаллургической переработки отвальных медных шлаков. Схема включает измельчение исходного шлака, мокрую механоактивацию шлака в атриторе, двухстадийное выщелачивание в растворе серной кислоты в присутствии дихромата калия, а также фильтрацию. На первом этапе применяются следующие условия: мокрая механическая активация в атриторе (продолжительность механоактивации 75 мин, соотношение массы шаров к массе образца 40:1, скорость вращения мешалки 1200 об/мин); последующее выщелачивание водным раствором серной кислотой (0,1 М) в присутствии 0,03 М  $K_2Cr_2O_7$  при Ж:Т=10. Твердый остаток после извлечения меди подвергается дальнейшему выщелачиванию (вторая стадия) при указанных условиях. Схема позволяет селективно извлекать медь (извлечение 68,3 %) на первой стадии выщелачивания, а затем цинк (извлечение 65,7 %) из остатка на второй стадии выщелачивания.

#### **Связь диссертации с исследовательскими и государственными программами**

Диссертационная работа выполнялась в рамках совместных исследований кафедры общей и неорганической химии Казахского национального университета им. аль-Фараби и Института геотехники Словацкой академии наук, а также в рамках проекта грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (№ AP08856414).

#### **Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации.**

Докторант принимал непосредственное участие в работах по выщелачиванию и механоактивации, получению экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, а также принимал участие в выполнении физико-химических исследований для оформления статьи «Selective room-temperature leaching of copper from mechanically activated copper smelter slag» в журнале «Journal of Materials Research and Technology» (2021, Vol. 12, P. 2011-2025. IF 5.039. Quartile Q1 <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.090>).

Докторант принимал непосредственное участие в работах по выщелачиванию, получению экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, а также принимал участие в выполнении физико-химических исследований для оформления статьи «Copper smelter slag leaching by using  $H_2SO_4$  in the presence of dichromate» в журнале «Journal of Chemical Technology and Metallurgy» (2019, Vol.54, P.657-662. IF 0.806 Quartile Q3).

Докторант принимал непосредственное участие в работах по выщелачиванию, получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, а также принимал участие в выполнении физико-химических исследований для оформления статьи «Sulfuric acid leaching of copper smelting slag» в журнале «Herald of the Kazakh – British Technical University» (2018.– Vol. 15, – P. 47-53).

Докторант принимал непосредственное участие в работах по выщелачиванию, механоактивации, получению экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, а также принимал участие в выполнении физико-химических исследований для оформления тезиса «Влияние механической активации на скорость выщелачивания отвального медного шлака в растворе серной кислоты» в Материалах IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы» (2018.– С.478).

Докторант принимал непосредственное участие в работах по выщелачиванию и механоактивации, получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, а также принимал участие в выполнении физико-химических исследований для оформления тезиса «Mechanical activation and subsequent leaching of copper smelter slag» в материалах конференции «Proceedings of the 10th International Beremizhanov congress on chemistry and chemical technology» (2019. – С.41-42).

Докторант принимал непосредственное участие в работах по выщелачиванию, получению экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, а также принимал участие в выполнении физико-химических исследований для оформления патентов на полезную модель № 5741 «Способ извлечения меди из шлаков медеплавильного производства» (опубл. 12.02.21 г) и № 4900 «Способ извлечение меди из отвальных медных шлаков» (опубл. 10.01.20 г.).

Докторант принимал непосредственное участие в работах по выщелачиванию и механоактивации, получении экспериментальных данных, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, а также принимал участие в выполнении физико-химических исследований для оформления статьи «Effect of mechanical activation on leachability of fayalite in sulfuric acid solution» в журнале «Current Physical Chemistry» (2020. – P.1-6).

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения и списка использованной литературы. Работа представлена на 100 страницах, содержит 36 рисунков, 22 таблицы, 124 библиографические ссылки.