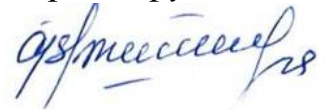


На правах рукописи



Ермуханова Светлана Тасболатовна

**ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ В СОЕДИНЕНИЯ
ЦИНКА**

2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Хацринов Алексей Ильич

Официальные оппоненты: **Лановецкий Сергей Викторович**,
доктор технических наук, Березниковский филиал
федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Пермский национальный исследовательский
политехнический университет», декан факультета
техники, технологии и управления, профессор кафедры
химической технологии и экологии;
Ильясов Ильдар Равилович,
кандидат химических наук, Химический институт им.
А.М. Бутлерова федерального государственного
автономного образовательного учреждения высшего
образования «Казанский (Приволжский) федеральный
университет», старший научный сотрудник кафедры
физической химии;

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Южно-Российский государственный политехнический
университет (НПИ) имени М.И. Платова, г.
Новочеркасск;

Защита состоится «13» октября 2026 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.312.04, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=181014&id_cat=141

Автореферат диссертации разослан « »

2026 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.312.04,
кандидат химических наук, доцент



Ж.В. Межевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Степень разработанности темы исследования

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

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

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

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1. Проведение анализа состава и характеристик отходов оксида цинка, шлака бронзы и латуни.

2. Разработка методики получения высококачественного моногидрата сульфата цинка из отходов производства оксида цинка.

3. Разработка технологии получения соединений цинка и меди из шлаков латуни и бронзы. Установить эффективные параметры технологических режимов.

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

Научная новизна работы:

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

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

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

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

Теоретическая и практическая значимость:

1. Разработана эффективная технология переработки отходов производства оксида цинка. По этой схеме получен моногидрат сульфата цинка.

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

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

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

Методология и методы исследования. Методика и методы проведенных исследований основаны на анализе существующих научно-технических

достижений и опубликованных источников, что позволило определить наиболее перспективные направления для выполнения работы. Эксперимент выполнен с использованием оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа и других сертифицированных методов, и оборудования.

Положения, выносимые на защиту:

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

Апробация результатов диссертационной работы. Результаты работы доложены на: CXLVI Международной научно-практической конференции «Инновационные подходы в современной науке» (г. Москва, 21 июля 2023 г.), XXXVIII Международной научно-практической конференции «Наука России: Цели и задачи» (г. Калининград 5 августа 2023 г.), XXXIX международной научно-практической конференции «Современные научные исследования: технические и естественные науки» (г. Москва 10 ноября 2023 г.), LXXVIII Международной научно-практической конференции «Технические науки: проблемы и решения» (г. Москва 17 ноября 2023 г.), LVII Международной научно-практической конференции «Advances in Science and Technology» (г. Москва 25 декабря), VI Международной научно-практической конференции «Молодой ученый» (г. Пенза 5 апреля 2024 г.), CLXXI Международной научно-практической конференции «Инновационные подходы в современной науке» (г. Москва, август 2024 г.), Международный научный журнал «Наука и образование: новое время» (№ 8, сентябрь 2024 г.), Вестник технологического университета. 2024. Т.27, № 12 (2024. Т.27, № 5), XXV Международной научно-практической конференции «Наука, исследования, образование: тенденции развития» (г. Уральск, 10 апреля 2025 г.), Бутлеровские сообщения 2025. Т.83, № 7, Нефть и газ 2025. № 4(148), Chemical Journal of Kazakhstan. 2026. V 1. № 93.

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

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

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

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

Данная исследовательская работа выполнялась на кафедре «Технология неорганических веществ и материалов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» в период с 2016 по 2026 год.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована тема исследования, показана ее актуальность, сформулированы цели и задачи исследования, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

Первая глава посвящена анализу существующих методов переработки цинксодержащих материалов. Приведены сведения о сульфате цинка и его применения. Рассмотрены различные методы и исследования в области получения сульфата цинка из цинксодержащих материалов.

Во второй главе рассмотрены основные технологические операции комплексной переработки вторичного полиметаллического сырья, анализ научных работ направленные на гидрометаллургический процесс выделения цинка и меди из неорганических продуктов металлургических отходов.

В третьей главе приведены характеристики объектов исследования, общие сведения о вещественном составе и физических свойствах. В качестве объектов исследования использовались отходы производства оксида цинка, латуни и бронзы. В процессе проведения исследований использовались лабораторные установки, позволяющие изучить состав цинксодержащего отхода, шлаков латуни и бронзы.

В рамках исследования были взяты образцы отходов производства оксида цинка. Образцы «ЦО1» и «ЦО2» имеют кремевый порошковый вид, образцы Ц3 и Ц4 представлены в виде серебристых брусков. Образцы были исследованы с применением атомно-абсорбционной спектрометрии для количественного определения содержания ртути (ГОСТ 23227-78). На основании данных установлено, что уровень ртути в исследуемых образцах колеблется в диапазоне от 0,005 до 0,016 мг/кг, значительно ниже предельно допустимой концентрации ртути.

Анализ содержания элементов выполнен с использованием метода ИСП-спектрологии (ГОСТ 8.598-2017), результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1 - Результаты химического анализа отходов оксида цинка

Образец	Zn, % масс	Fe, % масс	Si, % масс	Al, % масс	Pb, % масс	Ca, % масс	Mg, % масс	Na, % масс	K, % масс
ЦО1	76,00	0,29	0,26	0,31	0,19	0,11	0,04	0,14	0,15
ЦО2	75,35	0,88	0,72	0,51	0,40	0,08	0,01	0,10	0,13
Ц4	99,13	0,05	0,05	0,27	0,03	0,02	0,05	0,12	<0,01
Ц3	98,81	0,18	0,02	0,47	0,01	0,02	0,04	<0,1	<0,01
	Ti, мг/г	Cu, мг/г	Sr, мг/г	Mn, мг/г	Ba, мг/г	Cr, мг/г	Ni, мг/г	Co, мг/г	Mo, мг/г
ЦО1	0,042	0,292	0,004	0,031	<0,001	0,003	0,085	0,002	0,001
ЦО2	0,162	0,118	0,003	0,101	0,208	0,004	0,026	0,002	0,001
Ц4	н/о	0,042	0,003	0,012	0,009	0,005	<0,001	0,001	<0,001
Ц3	н/о	0,032	<0,001	0,011	0,118	0,009	<0,001	0,020	0,007

Цинк в образцах: ЦО1 - 76,0 %, ЦО2 - 75,3 %, Ц4 - 99,1 %, Ц3 - 98,8 %, что значительно выше содержания остальных элементов, таких как железо, кремний, алюминий и других. Результаты анализа были пересчитаны на оксиды. Полученные значения показывают высокое содержание ZnO - 94,6 % и 93,8 %, доля примесных оксидов, таких как Al₂O₃ (6,79 %, 6,58 %), SiO₂ (1,53 %, 0,98 %) и Fe₂O₃ (1,46 %, 1,5 %) составляют незначительную часть общей массы. Высокое содержание цинка в образцах подтверждает возможность получения моногидрата сульфата цинка из отходов производства оксида цинка.

Для поиска способов получения соединений меди и цинка использовали металлургические шлаки латуни и бронзы. Для определения химического состава исходные пробы истирались. В итоге полученные образцы были разделены на две части: истертые (1231а, 1232а) и неистертые (металлофаза) (1231б, 1232б). В результате определены компоненты в шлаках: бронза (1231 объедин. проба), %масс.: TiO₂ - 0,07, MnO - 0,46, Na₂O - 0,53, K₂O - 0,14, SiO₂ - 2,66, MgO - 0,93, CaO - 4,40, Fe₂O₃ - 1,94, Al₂O₃ - 2,82, P₂O₅ - <0,1, Zn - 28,49, Ni - 0,38, Cu - 55,69, Cr - 0,087, V - 0,006; латунь (1232 объедин. проба), %масс.: TiO₂ - 0,03, MnO - 0,25, Na₂O - 0,48, K₂O - 0,07, SiO₂ - 0,95, MgO - 0,50, CaO - 2,70, Fe₂O₃ - 1,42, Al₂O₃ - 1,97, P₂O₅ - <0,1, Zn - 53,76, Ni - 0,18, Cu - 37,70, Cr - 0,083, V - 0,006. Методом инфракрасной спектроскопии в образцах были определены общая сера и углерод, %масс.: S_{общая} - бронза (1231а) - 0,14, бронза (1231б) - 0,029, S_{общий} - бронза (1231а) - 0,54, бронза (1231б) - 0,071; S_{общая} - латунь (1232а) - 0,024, латунь (1232б) - <0,01, S_{общий} - латунь (1232а) - 0,073, латунь (1232б) - 0,034.

В таблице 2 представлены результаты определения фазового состава образцов латуни и бронзы методом рентгенофазового анализа.

Таблица 2 - Результаты фазового состава образцов шлака латуни и бронзы

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

Из таблицы видно, что содержание оксида цинка в шлаке латуни значительно выше – 75 % и 66 %, чем в шлаке бронзы – 33 %, 16 %. Разница в содержании оксидов цинка между истертыми и неистертыми образцами шлака бронзы и латуни обусловлена процессами окисления при термической обработке.

В четвертой главе обсуждаются результаты технологических исследований переработки металлургических отходов. Разработаны технологические схемы получения моногидрата сульфата цинка из отходов производства оксида цинка, также выделение соединений цинка и меди из шлака латуни, бронзы.

Изучив лабораторные данные по получению сульфата цинка в виде цинкового купороса (ZnSO₄·7H₂O) и возможности перевода его в моногидрат (ZnSO₄·H₂O), были выделены вероятные этапы проведения этого процесса:



Реакции экзотермические и не требуют дополнительного нагрева, что обеспечивает температуру выше 70 °С.

Проводили исследования используя разные концентрации серной кислоты (45 %, 25 %, 18 %, 7 %.). В результате проведения экспериментов определили

содержание сульфата цинка в зависимости от концентрации серной кислоты (табл.3, рис 1).

Таблица 3 - Содержание сульфата цинка в зависимости от концентрации исходной серной кислоты

№	H ₂ SO ₄ (%)	T ₀ (°C)	T _н (°C) ч/з 2 мин	T _к (°C) (ч/з 10 мин)	C _{ZnSO₄} (г/л)	C _{H₂SO₄} своб.(г/л)
1	45	22,9	107,9	63,1	503	29,4
2	25	26,5	95,8	61,9	985	24,7
3	18	23,5	88,3	50,6	589	23,76
4	7	24,1	50,7	34,6	204	3,43

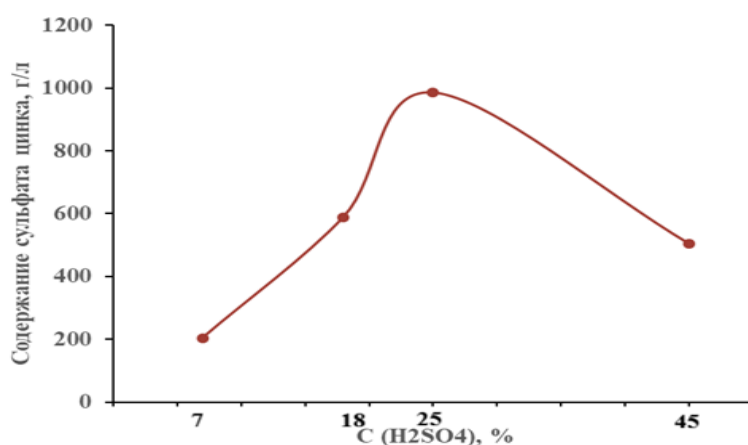


Рисунок 1 - Зависимость содержания сульфата цинка от концентрации исходной серной кислоты

Из диаграммы видно, что, то при более низкой концентрации серной кислоты содержание сульфата цинка увеличивается, за исключением самой высокой концентрации (45%), где она ниже, чем при 25%. Это может свидетельствовать о сложной зависимости или разных стадиях реакции. Также наблюдается изменение температуры продуктов от концентрации исходной серной кислоты в суспензии (рис.2)

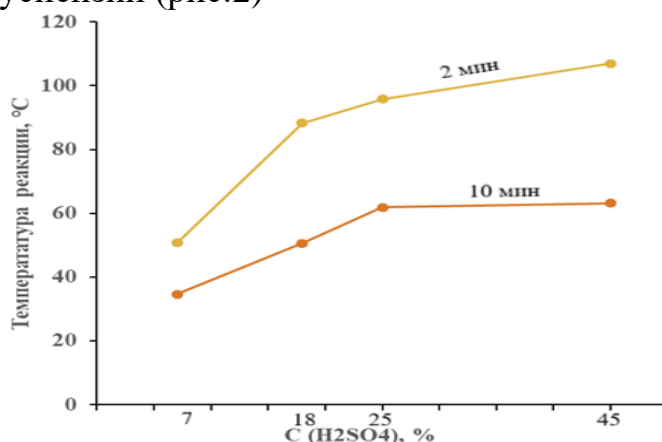
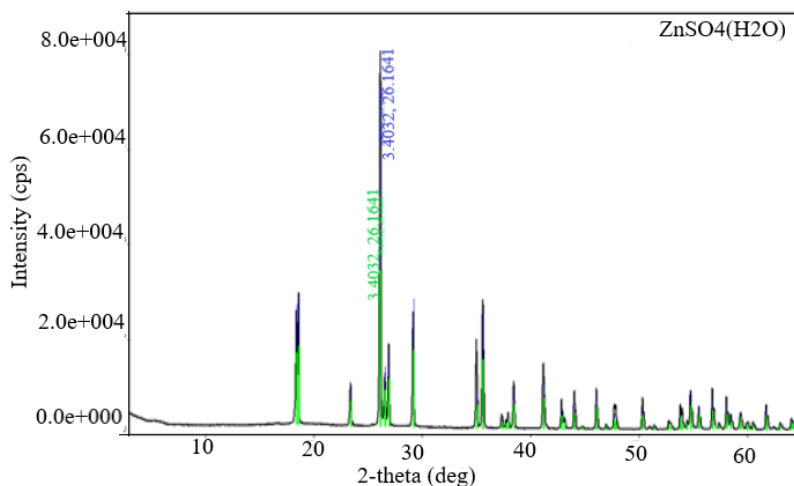


Рисунок 2 – Зависимости температуры продуктов от концентрации исходной серной кислоты в суспензии

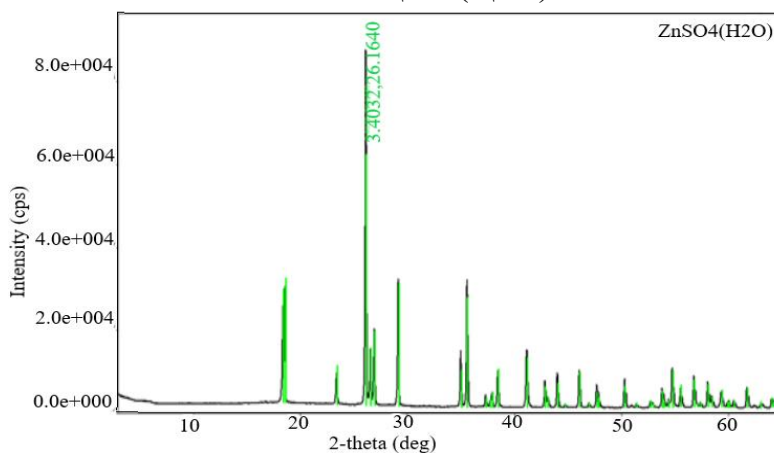
При высокой концентрации исходной серной кислоты (45%) через 2 минуты температура реакции повышается с 22,9 °C до 107°C что является наилучшим показателем высокой скорости реакции в исследуемом диапазоне

концентрации. При снижении концентрации температура реакции падает что свидетельствует об уменьшении скорости реакции. Также были рассчитаны температурные градиенты реакции серной кислоты с отходами производства оксида цинка (7 % - 18 град/кг, 18 % - 99 град/кг, 25 % - 172 град/кг, 45 % - 249 град/кг).

В ходе отработки технологии для синтеза моногидрата сульфата цинка из отходов производств оксида цинка в диапазоне концентраций кислоты от 7 до 45 % оптимальной является концентрация 25 %. Результаты подтвердили успешный синтез моногидрата сульфата цинка, что подтверждается дифрактограммами, рис 3.



1. ЦО1 (ЦО2)



2. ЦЗ(Ц4)

Рисунок 3 - Дифрактограмма полученного продукта ZnSO₄·H₂O

На дифрактограмме показаны характерные пики монофазного моногидрата сульфата цинка ZnSO₄·H₂O, полученного при переработке отходов оксида цинка ЦО1, ЦО2, ЦЗ, Ц4.

В результате исследования разработана технологическая схема производства моногидрата сульфата цинка ZnSO₄·H₂O из цинксодержащих отходов (рис. 4.).

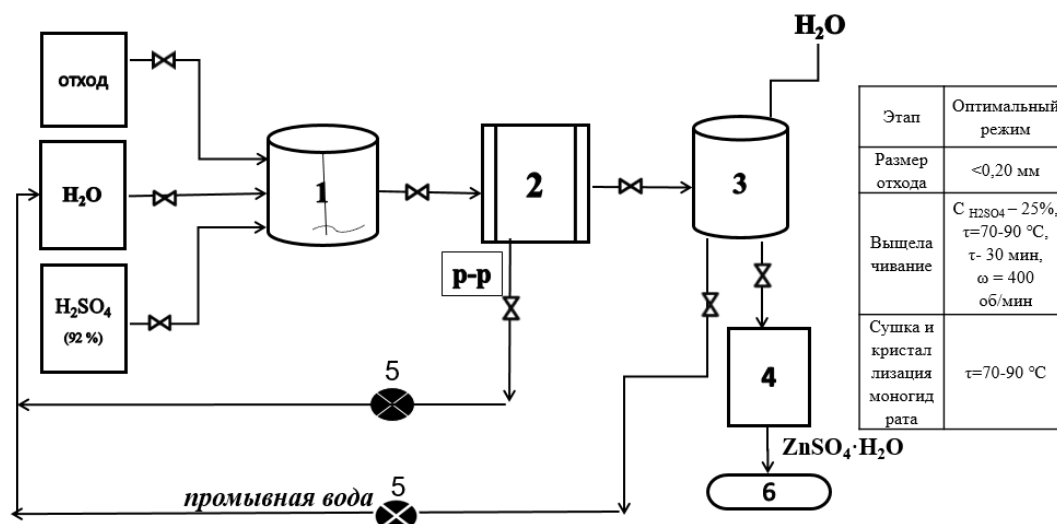


Рисунок 4 - Технологическая схема получения моногидрата сульфата цинка из отходов цинкового производства

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

После предварительной подготовки в реактор поступает отхода куда добавляются серная кислота и вода в строго контролируемых количествах. В реакторе с перемешивающимися устройствами происходит химическая реакция между цинксодержащим отходом и серной кислотой с образованием моногидрата сульфата цинка при диапазоне температур 70 - 90 °С в течение 30 минут. После завершения реакции суспензия поступает на фильтр-пресс, где отделяется жидкая фаза. Фильтрат промывается водой в промывном баке, при этом промывные воды частично возвращаются в процесс. Очищенный раствор сульфата цинка подается циркуляционным насосом на сушилку, где при температуре 80 °С происходит удаление лишней влаги и кристаллизация моногидрата $ZnSO_4 \cdot H_2O$. Готовый кристаллический продукт направляется на транспортер для последующей упаковки или складирования. Данный способ переработки обеспечивает получение монофазного моногидрата сульфата цинка с высокой степенью очистки и экономией ресурсов.

В качестве способа переработки шлама латуни был выбран сернокислотный, т.к. он является более эффективным, дает меньше побочных продуктов, и не требует дополнительных вложений на их переработку. Перед проведением процессов агитационного выщелачивания лом предварительной латуни обработке, процессов: подвергался состоящей из – измельчения латунного шлама (в случае необходимости, в зависимости от партии лома); – классификации шлама на сите с размером 0,315 мм; – прокаливанию в течение 8 ч при 600 °С. После этого обожженный продукт подвергался выщелачиванию. В ходе исследования использовались концентрации серной кислоты: 45 %, 25 %, 18 % и 7 %. Процесс разбавления серной кислоты сопровождается экзотермическим эффектом; заданный температурный режим (80 °С) контролируется термопарой и выдерживается в течение часа. В результате реакции шлама латуни с серной кислотой медь выпадает в осадок и образуется

раствор в котором содержатся в растворенном виде сульфаты цинка и меди (табл.4, и рис. 5). Результаты химического анализа полученных электролитов подтвердили эти данные.

Таблица 4 – Зависимость начальной и температуры реакции от концентрации серной кислоты

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

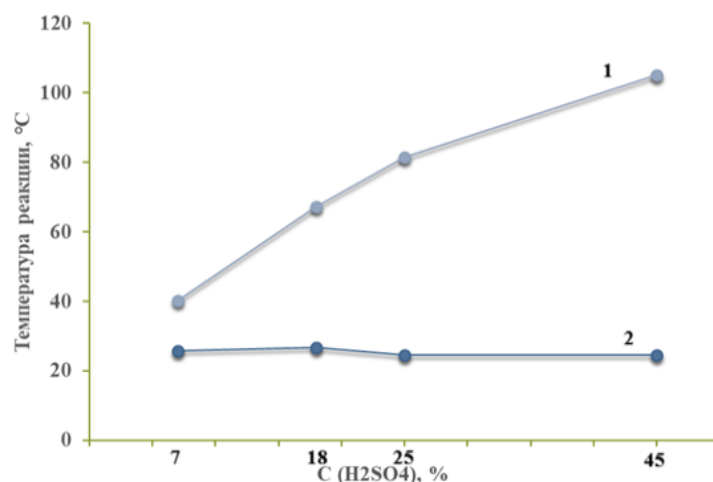


Рисунок 5 - Зависимость температуры продуктов от концентрации серной кислоты

1 - T_0 (°C), 2 - T_H (°C)

При высокой концентрации (45 %) температура T_0 достигает 105°С, а T_H - 81,4 °С. При снижении концентрации выщелачивателя до 7 %, T_0 составляет около 25,7 °С, а T_H - 40,2 °С. Разница между T_0 и T_H меняется в зависимости от концентрации, что отражает изменения тепловых условий и скорости реакции. На основе полученных результатов были определены оптимальные условия для дальнейшего использования при обработке отходов латунного производства - концентрация серной кислоты 25 %, температура реакции - 81,4°С. Также были рассчитаны температурные градиенты реакции серной кислоты с отходами производства латуни (7 % - 40 град/кг, 18 % - 300 град/кг, 25 % - 510 град/кг, 45 % - 1160 град/кг), которые позволяют составить уравнение теплового баланса, которые необходимы для масштабирования процесса.

Для снижения расхода энергетических затрат также была проведена серия пробных экспериментов «холодным» методом. 15 г шлак латуни растворяли в 180,5 мл 0,5 М растворе серной кислоты в реакционном стакане. Время растворения 40 мин, температура 20 °С, при перемешивании. Наблюдается характерный график химической реакции с выделением тепла, идет экзотермический процесс. Температура сначала интенсивно растет от 22,9 °С до

31,8 °С, достигает своего пика к 25-й минуте -38 °С, после 40 минут начинает снижаться до 29 °С, температурный градиент составляет 13,9 град/кг

Наблюдается идентичный с горячим методом процесс выделения металлической меди (3,91 г/л) и образования раствора голубого цвета. Анализ полученного раствора показал, что он содержит CuSO_4 - 6,4 г/л, ZnSO_4 - 19,6 г/л, H_2SO_4 свободная - 1,21 г/л.

Для метода горячего выщелачивания выбрали серную кислоту с концентрацией 25 % и температуру процесса 80 °С, время реакции 1,5 час. Это обеспечивало необходимую реакцию на материал. В результате в осадок выпадала медь, а цинк оставался в растворе. Если медь сразу не отделить, то она превращалась в оксид меди. Образовавшаяся в начале выщелачивания обоими способами металлическая медь представляет собой бурый порошок с вкраплениями металлического цинка. РФА было определено, что медь, выделенная «горячим методом» состоит из Cu - 84 % масс., Zn - 14 % масс., при использовании «холодного метода» из Cu - 58 % масс., Zn - 39 % масс. В ходе выщелачивания обоими способами образовавшийся осадок (кек) представляет собой серый порошок, состоящий из сульфата цинка и примесей. Содержание меди зависит от метода выщелачивания. Состав кека, полученный «горячим методом» – Cu 11 % масс., Zn 62 % масс., «холодным методом» – Cu 30 % масс., Zn 44 % масс. Промывные воды, образовавшиеся в ходе выщелачивания можно повторно направлять на выщелачивание или на подготовку растворов.

Для выщелачивания меди и цинка из шлака латуни рекомендуется использовать два способа: «горячий» и «холодный». На рис. 6 и 7 представлены технологические схемы переработки шлаков латуни.

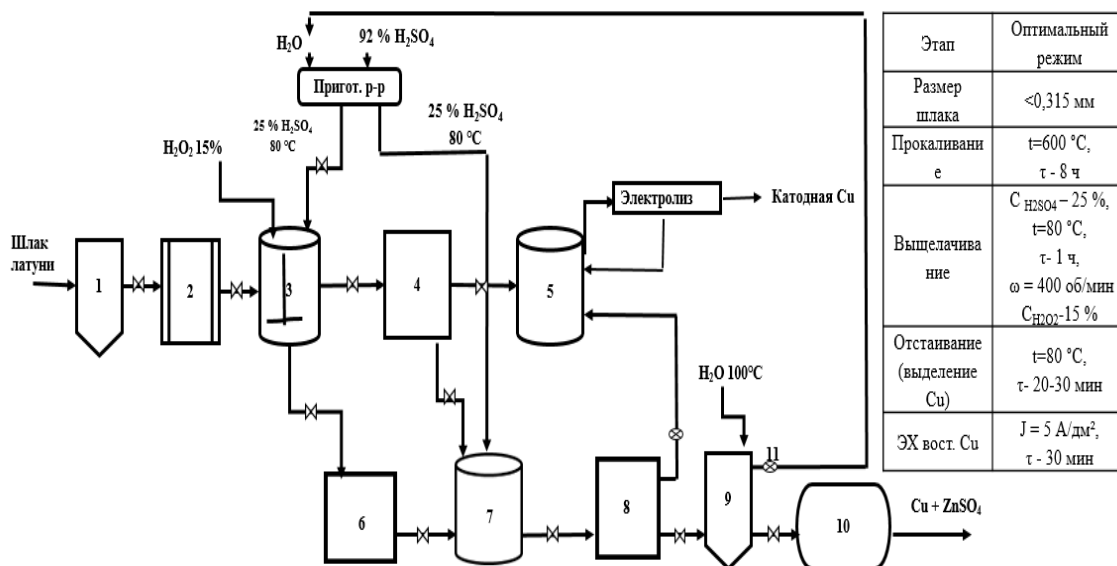


Рисунок 6 - Технологическая схема горячего выщелачивания шлака латуни.

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

Шлак латуни поступает в классификатор, отделяют до крупности не более 0,315 мм для улучшения взаимодействия с реагентами. Затем шлак прокаливают во вращающейся печи при температуре 600 °С в течение 8 ч для удаления органических примесей. Далее в реакторе с перемешивающими устройствами шлак обрабатывают 25 % серной кислотой при температуре 80 °С в течение 1 ч, а после через 20 минут добавляют 15 % раствор H_2O_2 для осаждения железа. Подогрев раствора в реакторе осуществляется глухим паром. После этого раствор оставляют отстаиваться при температуре 80 °С в течение 20-30 мин для осаждения нерастворимой меди образовавшейся в результате химического осаждения в реакторе, а горячий фильтрат фильтруют ступенчато, оставляя медь на дне и собирая фильтрат для электролиза. Первичный шлам с медью возвращают в реактор дополнительного выщелачивания, при этом окраска раствора меняется в голубой цвет, что свидетельствует о переходе меди в раствор. На следующем этапе проводят вторичную фильтрацию и шлам промывают в баке горячей водой до прозрачности для удаления остаточной металлической меди и цинка. В полученном повторном фильтрате раствор направляется в сборник электролита, где контролируют состав электролита, и проводят электролиз при токе 5 А/дм², используя аноды из хромированной стали или свинца, а катод – медную пластинку. После электролиза медь снимают с катода и высушивают при 80 °С, а отходы шлама направляют на утилизацию.

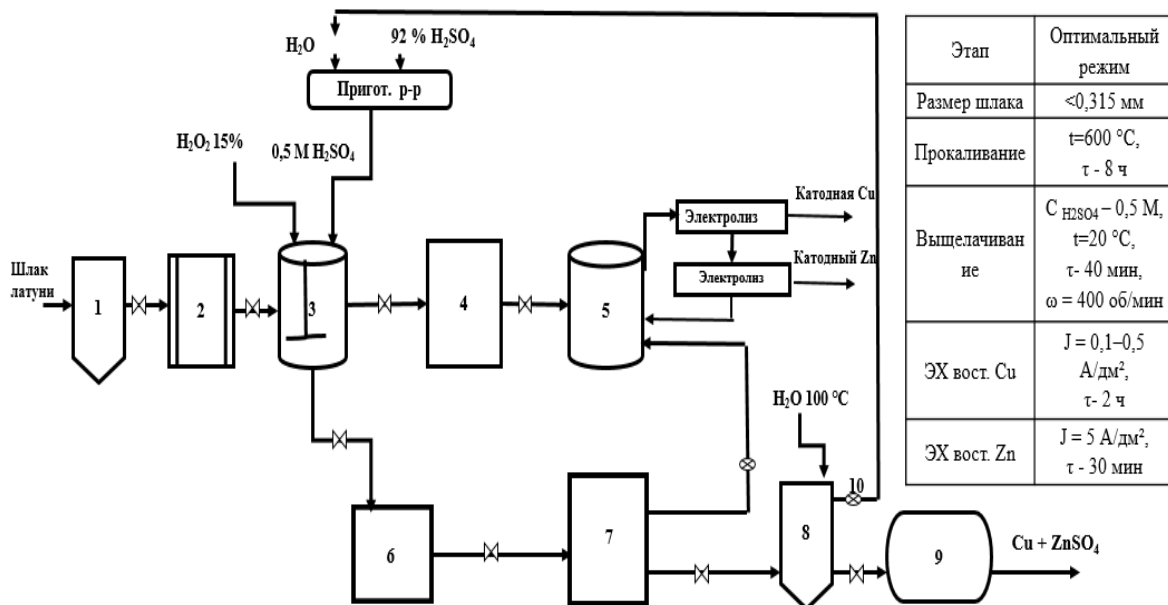


Рисунок 7- Технологическая схема холодного выщелачивания шлама латуни. Условные обозначения: 1 - классификатор, 2 - Печь для прокаливания, 3- реактор выщелачивания, 4 - фильтр, 5 - сборник электролита, 6 - сборник кека, фильтр, 8 - промывной бак, 9 - сушилка, 10 - циркуляционный насос.

Шлак латуни подается в классификатор для отсева частиц размером не более 0,315 мм. Затем прокаливают его во вращающиеся печи при 600 °С в течение 8 ч для удаления органических примесей. В реакторе с перемешивающим устройством проводят выщелачивание шлама раствором 0,5 М H_2SO_4 при комнатной температуре в течение 40 мин и 400 об/мин. После

выщелачивания полученную смесь фильтруют. В результате фильтрации образуется фильтрат, содержащий растворённую медь и небольшое количество ионов цинка, а сухой осадок (кек) состоит из меди и сопутствующих металлов. Выделение меди из сухого осадка (кека) проводится в два этапа: в промывном баке сухой осадок промывают горячей водой до прозрачности промывной жидкости. Промывные воды направляют для приготовления раствора 0,5 М серной кислоты. Далее растворённую медь выщелачивают аммиачным раствором. Из раствора в сборнике электролита электрохимическое восстановление меди проводят при плотности тока 0,1 - 0,5 А/дм² в течение 2 ч для получения порошковой меди, после чего электролит очищают от меди. Затем осуществляют электрохимическое восстановление цинка при плотности тока 5 А/дм² в течение 30 минут. В процессе используются аноды из хромированной стали или свинца чистотой 98 - 99 % и катод из медной пластинки.

Для исследования переработки шлаков бронзы также применялись концентрации серной кислоты: 45 %, 25 %, 18 % и 7 %. Реакционная смесь термостатируется при 80 °С в течение 1 часа, при этом тепловыделение при гидратации кислоты регулируется с помощью термодатчика. В ходе реакции бронзовым шлаком с серной кислотой медь осаждалась в виде осадка, а также образовался раствор голубого цвета, содержащий в растворённом виде сульфаты цинка и меди (табл.5 и рис 8). Проведенный химический анализ электролитов подтвердил достоверность полученных данных.

Таблица 5 - Зависимость начальной и температуры реакции от концентрации серной кислоты

№	C _{H2SO4} (%)	T ₀ (°C)	T _н (°C)	C _{ZnSO4} (г/л)	C _{H2SO4} своб.(г/л)	C _{CuSO4} (г/л)
1	45	25	104,5	142,44	108,53	262,19
2	25	25,4	68,4	263,3	79,87	177,29
3	18	23,5	56,8	237,4	55,37	148,57
4	7	23,2	35,4	103,59	43,61	129,85

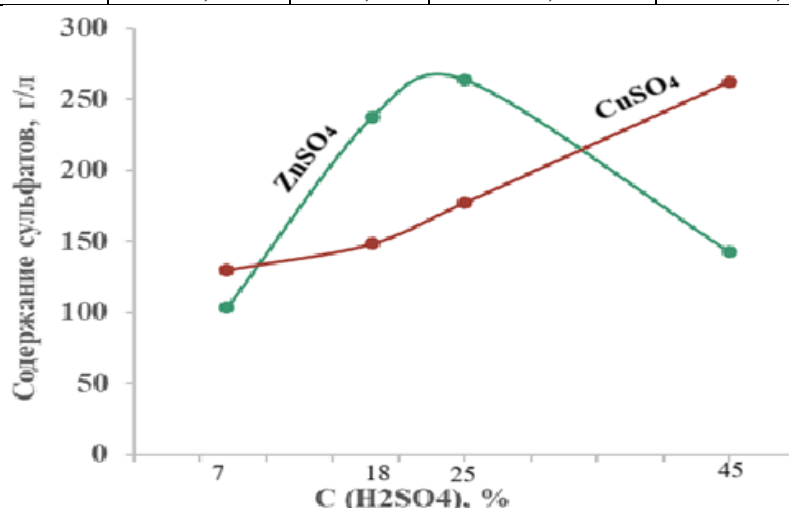


Рисунок 8 - Зависимость содержания сульфатов цинка и меди от концентрации серной кислоты

При концентрации серной кислоты (45 %) содержание цинка и меди относительно высоко - 142,44 г/л для сульфата цинка и 262,19 г/л сульфата меди.

При снижении концентрации (до 7%) оба содержания уменьшаются, однако уровень цинка падает заметнее, чем уровень меди. В целом, сульфат цинка показывает большую вариацию, а сульфат меди - менее выраженное изменение. Также были рассчитаны температурные градиенты реакции серной кислоты с отходами производства бронзы (7 % - 30 град/кг, 18 % - 240 град/кг, 25 % - 390 град/кг, 45 % - 1150 град/кг). Это позволяет составить уравнение теплового баланса, которое необходимо для масштабирования процесса.

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

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

В ходе процесса отмечается выделение элементной меди и раствора интенсивного голубого цвета. Согласно данным химического анализа, концентрация сульфата цинка в полученном фильтрате составила 16,4 г/л, сульфата меди – 9,6 г/л., свободная серная кислота – 4,6 г/л.

При растворении бронзы в горячей концентрированной серной кислоте (25 %, 80 °С), образуются сульфаты меди, цинка и олова, также могут образоваться и кислые соли. Условия выщелачивания бронзы идентичны условиям выщелачивания латуни. РФА было определено, что медь, выделенная «горячим методом» состоит из Cu - 81 % масс., Zn - 15 % масс., Sn - 1,1 % масс. Состав кека – Cu - 11 % масс., Zn - 70 % масс. После удаления не растворившейся части меди и цинка (первая фильтрация) в растворе при понижении температуры образуется взвесь. Методом РФА определено, что взвесь по химическому составу состоит из олова (Sn 59 - 70 % масс.). Для ее удаления требуется повторная фильтрация раствора, так как при дальнейшем его использования в качестве электролита олово отрицательно влияет на электролиз. Образовавшийся на фильтре осадок олова промывается водой и сушится при 80 °С. Образовавшиеся в ходе кислотного выщелачивания латуни и бронзы обоими методами растворы после фильтрации можно использовать как электролиты для электрохимического восстановления меди и цинка. Анализ состава растворов после фильтрации показал, что он содержит сульфата меди – 309,4 г/л, сульфата цинка – 352,5 г/л, свободной серной кислоты 54,4 г/л. Из полученных данных следует, что раствор может быть использован в качестве электролита для нанесения покрытий и выделения металлической меди, так как его состав отвечает стандартному электролиту меднения ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 200 - 250 г/л, H_2SO_4 50 - 70 г/л). Для выделения металлической меди электролиз проводят в течение 2 ч при плотности тока 0,1-0,5 А/дм² до обесцвечивания электролита. аноды – хромированная сталь или свинец 98 - 99 % чистоты. Катод – медная пластин.

Состав электроосажденной меди – Cu 98-100 % масс. После этого из этого же электролита проводится восстановление цинка на медной пластинке. Плотность тока 5 А/дм², время электролиза 30 мин при перемешивании. Малое время электролиза связано с тем, что во время электролиза наблюдается значительное дендритообразование по краям катода, и с течением времени дендриты попадают в электролит. На поверхности медной пластины образовался темный металлический налет. Состав электроосажденного цинка – Zn 91 % масс., Cu 6,5 % масс.

На основе проведенных исследований по выделению меди, цинка из шлаков бронзы предлагается технология промышленной переработки шлаков, по двум схемам: «горячий» и «холодный» (рис. 9 и 10).

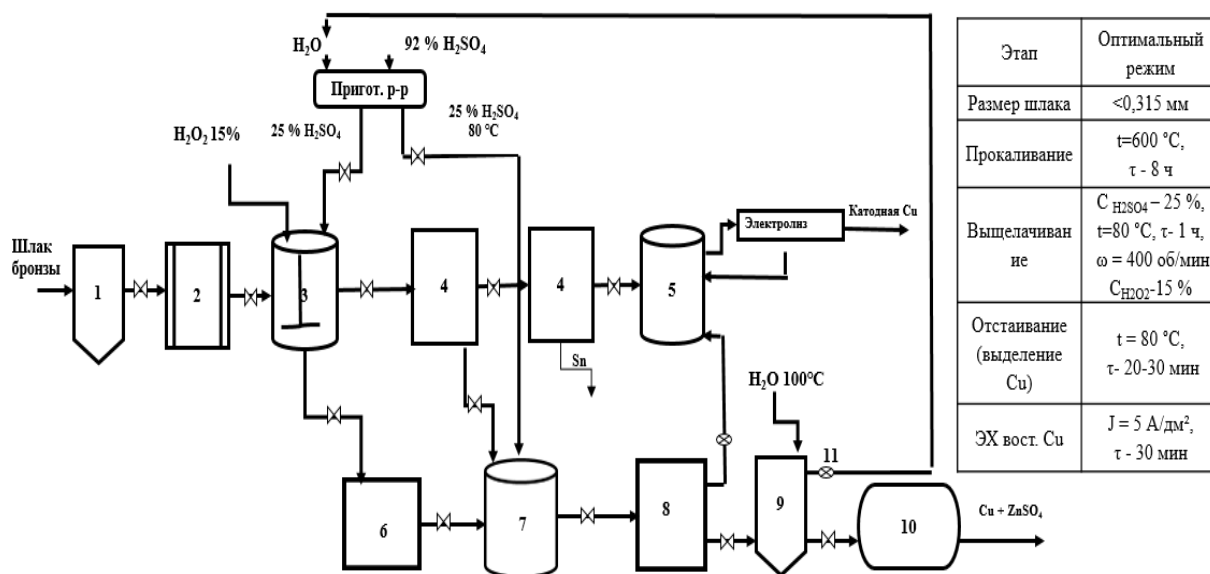


Рисунок 9 - Технологическая схема горячего выщелачивания шлака бронзы. Условные обозначения: 1 - классификатор; 2 - печь для прокаливания; 3 - реактор выщелачивания; 4 - фильтр; 5 - сборник электролита; 6 - сборник кека; 7 - реактор выщелачивания; 8 - фильтр; 9 - промывной бак; 10 - сушилка; 11 - циркуляционный насос.

Классификация шлака бронзы до 0,315 мм производится в воздушных классификаторах. Для удаления органических примесей шлак направляется во вращающиеся печи при 600 °С в течение 8 ч. Далее выщелачивание проводят в реакторах с перемешивающими устройствами 25 % растворе серной кислоты при 80 °С и перемешивании 400 об/мин в течение 1 ч. Через 20 мин добавляют 15% H₂O₂ для осаждения железа. Затем полученную смесь отстаивают 20-30 мин при температуре 80 °С. Затем горячий раствор фильтруют, отделяя металлическую медь, которая оседает на дне реактора, получают первичный шлак и фильтрат, в котором после охлаждения оседает олово. Оловянный осадок промывают и сушат при 80 °С. Первичный шлак возвращают в дополнительный реактор и добавляют горячий 25 % раствор серной кислоты, что вызывает переход меди в раствор и окрашивание смеси в насыщенный голубой цвет. Далее проводят повторную фильтрацию и промывку шлама горячей водой до прозрачности

промывной жидкости, а вторичный фильтрат направляют в сборник электролита. Промывная вода возвращается для приготовления кислоты. Фильтрат поступающий в сборник электролита направляется на электролиз. Далее электролиз проводят при плотности тока 5 А/дм^2 в течение часа с анодами из хромированной стали или свинца (98 - 99 % чистоты) и медным катодом. Осаждённую металлическую медь снимают с катода и сушат при $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Остатки фильтра направляют на дальнейшую утилизацию.

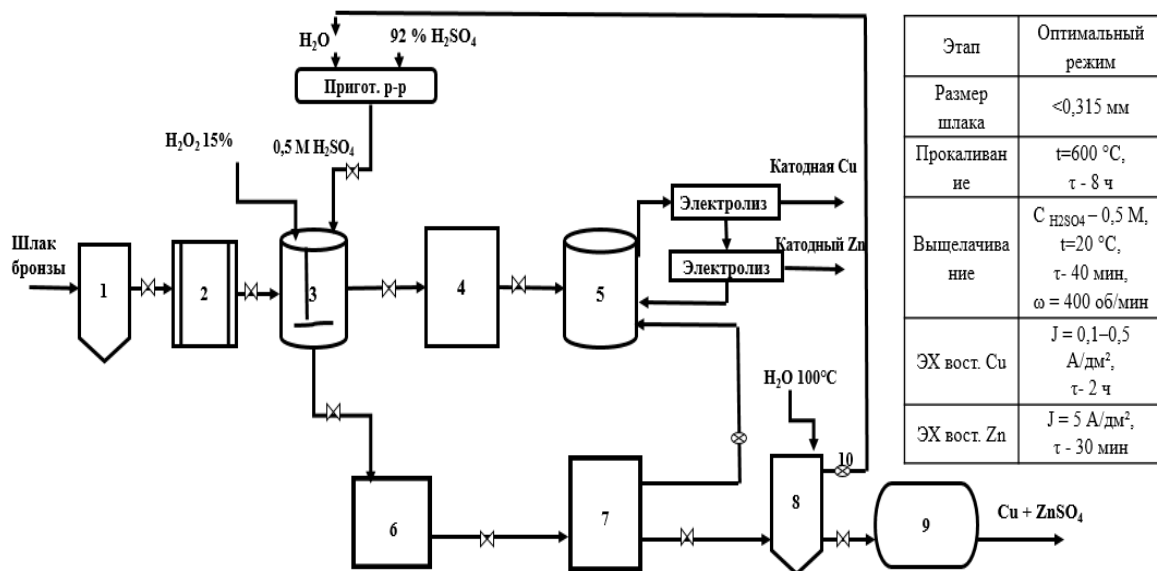


Рисунок 10 - Технологическая схема холодного выщелачивания шлака бронзы. Условные обозначения: 1 - классификатор, 2 - печь для прокаливания, 3 - реактор выщелачивания, 4 - фильтр, 5 - сборник электролита, 6 - сборник кека, 7 - фильтр, 8 - промывной бак, 9 - сушилка, 10 - циркуляционный насос

Шлак бронзы классифицируется до $0,315 \text{ мм}$. Далее шлак прокаливают во вращающейся печи при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 ч для удаления органических веществ. Затем готовят $0,5 \text{ М}$ раствор серной кислоты. Далее шлак поступает в реактор с перемешивающими устройствами для выщелачивания $0,5 \text{ М}$ серной кислотой при температуре с перемешиванием 400 об/мин в течение 40 мин . Полученная суспензия направляется в фильтр. После фильтрации фильтрат содержит основное количество цинка и немного ионов меди, а сухой осадок (кек) – медь и сопутствующие металлы. Растворы после фильтрации поступают в сборник электролита. Медь из осадка выделяют двумя этапами: промывкой горячей водой и выщелачиванием в медно-аммиачном растворе. Промывные растворы направляются для приготовления $0,5 \text{ М}$ раствора серной кислоты. В сборнике электролита перед электролизом раствор разбавляют водой в соотношении $1:10$. В первом этапе восстанавливают медь при плотности тока $0,1 - 0,5 \text{ А/дм}^2$ в течение 2 часов , во втором – цинк при плотности тока 5 А/дм^2 в течение 30 минут . Используются аноды из хромированной стали или свинца и катоды из медной пластинки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании изучения зависимостей выхода моногидрата сульфата цинка от концентрации серной кислоты, температуры процесса и времени реакции предложен эффективный способ извлечения этого соединения из отходов производства цинка и оксида цинка: температура 70 - 90 °С; концентрация серной кислоты 25 % масс., время реакции 10 минут. Получен целевой продукт высокой чистоты, что подтверждает эффективность и практическую применимость предложенного метода переработки техногенного сырья.

2. Научно обоснован способ переработки отходов производства бронзы и латуни в сульфат цинка и элементную медь по технологии «горячего выщелачивания». Способ заключается в прокаливании шлака во вращающейся печи при температуре 600 °С в течение 8 ч для удаления органических примесей, обработке 25 % серной кислотой при температуре 80 °С в течение 1 ч и последующем добавлении 15 % раствора H₂O₂ для осаждения железа. После этого отделяют выпавшую в осадок медь и раствор сульфата цинка. Выход по меди составил соответственно 84 и 81%

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

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

5. Разработаны лабораторные методы и технологические схемы получения соединений цинка и меди с применением «горячего» и «холодного» способов, основанных на сернокислотном выщелачивании из шлаков латуни и бронзы. Полученный фильтрат содержит: CuSO₄ - 309,4 г/л, ZnSO₄ - 352,5 г/л и H₂SO₄ - 54,4 г/л. Доказано, что полученный состав электролита соответствует требованиям стандартного раствора для электролитического меднения, что позволяет использовать его для нанесения медных покрытий и выделения металлической меди.

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

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, входящие в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:

1. Ермуханова С.Т. Технология получения моногидрата сульфата цинка/ Ермуханова С.Т., Хацринов А.И., Сулейманова А.З., Водопьянова С.В. // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 5. – С. 87 - 91.
2. Ермуханова С.Т. Методы переработки отходов металлического лома латуни и бронзы/

- Ермуханова С.Т., Хацринов А.И., Водопьянова С.В., Сулейманова А.З.** // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 12. – С. 115 - 121.
3. **Ермуханова С.Т.** Экстракция соединений цинка и меди из шлака бронзы гидрометаллургическим методом/ Хацринов А.И., Водопьянова С.В., **Ермуханова С.Т., Сулейманова А.З.** // Бутлеровские сообщения. – 2025. – Т. 83, № 7. – С. 20 - 26.
- Публикации в сборниках трудов и научных конференций:**
4. **Ермуханова С.Т.** Методы синтеза нано- и микрометрического оксида цинка/ **Ермуханова С.Т., Хацринов А.И.** // Инновационные подходы в современной науке: сб. ст. по материалам CXLVI междунар. науч.-практ. конф. – № 14 (146). – М.: Изд. «Интернаука», 2023. – С. 50 - 55.
5. **Ермуханова С.Т.** Современные методы получения сульфата цинка / **Ермуханова С.Т., Хацринов А.И.** // Сборник научных трудов по результатам XXXVIII международной научно-практической конференции «Наука России: Цели и задачи», 5 августа 2023. – Изд. Научный центр «LJournal», Самара, 2023. – С. 62 - 63.
6. **Ермуханова С.Т.** Комплексная переработка вторичного полиметаллического сырья / **Ермуханова С.Т., Хацринов А.И.** // Современные научные исследования: технические и естественные науки: сборник материалов XXXIX международной очно-заочной научно-практической конференции, в 2 т., том 1, 10 ноября 2023. – Москва: Издательство НИЦ «Империя», 2023. – С. 144 - 151.
7. **Ермуханова С.Т.** Основы гидрометаллургической технологии переработки металлосодержащего сырья / **Ермуханова С.Т., Хацринов А.И.** // Технические науки: проблемы и решения. сб. ст. по материалам LXXVIII международной научно-практической конференции. – М.: Изд. «Интернаука», 2023. – С. 90 - 103.
8. **Ермуханова С.Т.** Исследование методов получения цветных металлов из вторичного сырья / **Ермуханова С.Т., Хацринов А.И.** // Сборник статей LVII Международной научно-практической конференции "Advances in Science and Technology". – М.: Научно-издательский центр «Актуальность.РФ», 2023. – С. 76 - 80.
9. **Ермуханова С.Т.** Технология переработки отходов цинкового производства/ Ермуханова С.Т. // Молодой ученый: сборник статей VI Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение», 2024. – С. 59-63.
10. **Ермуханова С.Т.** Технология переработки медно-цинковых отходов латуни и бронзы / **Ермуханова С.Т., Хацринов А.И.** // Инновационные подходы в современной науке: сб. ст. по материалам CLXXI междунар. науч.-практ. конф. – № 15 (171). – М.: Изд. «Интернаука», 2024. – С. 11 - 17.
11. **Ермуханова С.Т.** Исследование методов разложения металлического лома латуни/ **Ермуханова С.Т., Хацринов А.И.** // Наука и образование: новое время. – 2024. – № 8. – С. 13 - 18.
12. **Ермуханова С.Т.** Өндіріс қалдықтарынан мырыш қосылыстарын алу технологиясы (Технология получения соединений цинка из производственных отходов)/ **Ермуханова С.Т.** // Сборник XXV международной научно-практической конференции «Наука, исследования, образование: тенденции развития» – Уральск (Казахстан), 2025. – С. 583 - 593.
13. **Ермуханова С.Т.** Өңделген металл қалдықтарын мұнай-газ саласында қолдану (Использование переработанных металлических отходов в нефтегазовой отрасли)/ **Ермуханова С.Т., Абдығалиева А.К., Уразова А.Ф.** // Нефть и газ. – 2025. – № 4 (148). – С. 171 - 180.
14. **Yermukhanova S.T.** Hydrometallurgical processing of bronze production waste with selective extraction of copper and zinc/ Nazarova D.S., Akhmetova F.Zh., Amangeldiyev M. Zh., Atuova Sh. Ye. // Chemical Journal of Kazakhstan. 2026. V 1. № 93. P 26-35.