View metadata, citation and similar papers at core.ac.uk

brought to you by CORE

УДК: 669.35'5 : 669.33 : 544.6

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-29-35

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ЛАТУНИ

© 2017 г. **Е.С. Кондратьева, А.Ф. Губин, В.А. Колесников**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ), Москва

Статья поступила в редакцию 01.09.15 г., доработана 10.11.15 г., подписана в печать 12.11.15 г.

Предложена схема переработки пылевидных отходов, образующихся при металлургическом производстве латуни, с использованием двухстадийного выщелачивания. На первой стадии при растворении пыли раствором 0,5 моль/л серной кислоты получается продукционный раствор, содержащий основное количество ионов цинка (0,46 моль/л) и немного ионов меди (менее 0,02 моль/л). Из этого раствора последовательно электрохимически выделяется медь при плотности тока 0,1 А/дм^2, а затем – цинк при 5,0 А/дм^2. Сухой остаток (кек) подвергается медно-аммиачному выщелачиванию, в результате чего вся медь переходит в раствор, а сопутствующие металлы остаются в нерастворенном виде. Для извлечения меди из полученного раствора применяется жидкостная экстракция раствором 0,34 моль/л ДХ-510А в керосине. Из органической фазы ионы меди выделяются реэкстракцией раствором 2,0 моль/л серной кислоты. Из полученного сернокислого электролита при плотности тока 1,5–2,0 А/дм^2 выделяется катодная медь. Преимуществами предложенной схемы являются повышение экологичности благодаря использованию рециркуляции растворов на всех стадиях процесса, а также минимизация отходов всего процесса переработки пылевидного металлургического шлама.

Ключевые слова: латунь, медь, цинк, электролиз, выщелачивание, экстракция, переработка, экстрагент, ДХ-510А.

Кондратьева Е.С. – канд. техн. наук, науч. сотрудник технопарка «Экохимбизнес-2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., 9). E-mail: kondratevaes@gmail.com.

Губин А.Ф. – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник технопарка «Экохимбизнес-2000+». E-mail: gubin53@mail.ru.

Колесников В.А. – докт. техн. наук, проф., ректор РХТУ им. Д.И. Менделеева. E-mail: rector@muctr.ru.

Для цитирования: *Кондратьева Е.С., Губин А.Ф., Колесников В.А.* Принципиальная схема переработки медно-цинковых отходов металлургического производства латуни // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 2. С. 29–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-29-35.

Kondratyeva E.S., Gubin A.F., Kolesnikov V.A.

Basic scheme of copper and zinc waste recycling in metallurgical brass production

The article proposes a recycling scheme for dusty waste generated during the metallurgical brass production with the use of two-stage leaching. During the first stage, when the dust is dissolved by a 0,5 mol/l sulfuric acid solution, a product solution containing the major amount of zinc ions (0,46 mol/l) and a small amount of copper ions (less than 0,02 mol/l) is obtained. Copper is sequentially electrochemically isolated from this solution, at a current density of 0,1 A/dm^2, and then zinc is isolated at 5,0 A/dm^2. The dry residue (cake) is subjected to copper-ammonia leaching, as a result of which all copper passes into the solution, and associated metals remain undissolved. In order to extract copper from the resulting solution, the liquid extraction by a 0,34 mol/l DH-510A solution in kerosene is used. Copper ions are extracted from the organic phase through re-extraction by a 2,0 mol/l sulfuric acid solution. The cathode copper is extracted from the obtained sulfuric acid electrolyte at current density of 1,5–2,0 A/dm^2. The advantages of the proposed scheme are the increase in environmental friendliness through the use of solution recirculation at all stages of the process, as well as waste minimization through the entire process of dusty metallurgical sludge recycling.

Keywords: brass, copper, zinc, electrolysis, leaching, extraction, recycling, extracting agent, DH-510A.

Kondratyeva E.S. – Ph.D., Researcher of Technopark «Ekohimbiznes- 2000+» D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia (125047, Russia, Moscow, Miusskaya sq. 9). E-mail: kondratevaes@gmail.com.

Gubin A.F. – Ph.D., Leading researcher of Technopark «Ekohimbiznes- 2000+». E-mail: gubin53@mail.ru.

Kolesnikov V.A. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Rector, D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia. E-mail: rector@muctr.ru.

Citation: *Kondratyeva E.S., Gubin A.F., Kolesnikov V.A.* Printsipial'naya skhema pererabotki medno-tsinkovykh otkhodov metallurgicheskogo proizvodstva latuni. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2017. No. 2. P. 29–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-29-35.

Введение

Известно, что на медеплавильных предприятиях, в цехах переработки цветных металлов неизбежно образуются отходы в виде кеков, пылей или шламов. В предыдущие годы часть их складировалась, образуя экологически опасные накопления [1]. На современных металлургических предприятиях стало больше уделяться внимания использованию старых отвалов, что экономически обоснованно, поскольку во многих случаях такие отходы являются дополнительным источниками сырья для основного производства [2, 3]. Вместе с тем цикл их переработки связан с необходимостью обеспечения экологической безопасности процесса. При этом факторами, определяющими возможность безопасной переработки отходов, являются их физическое состояние и химический состав [4]. Кроме того, важно и то, какие технические решения применяются для указанных целей.

В настоящее время все большее число исследований посвящено возможности применения гидрометаллургических технологий получения цветных металлов из вторичного сырья. По сравнению с пирометаллургическими они отличаются меньшими энергозатратами, позволяют селективно разделять металлы и получать их в товарном виде, не сопряжены с необходимостью улавливания и переработки отходящих газов и имеют другие преимущества [5]. Но и в этом случае существует целый ряд принципиальных проблем, которые следует иметь в виду при создании способа переработки, поскольку его выбор зависит как от качественного состава сырья, так и от степени окисленности металлов в отходах. Поэтому для каждого их вида разрабатывается своя технологическая схема, что отражено в патентной литературе и научных публикациях [6—9].

В данной работе мы рассмотрели возможность гидрометаллургической переработки медно-цинковых отходов, полученных при выплавке латунных сплавов и скопившихся в хранилищах ОАО «КУЗОЦМ» (г. Каменск-Уральский). Отходы образовались из металлургического шлака после его дробления, просеивания и выделения крупных медных фракций. Оставшийся после этих операций пылевидный остаток стал предметом наших исследований.

Химический состав медно-цинковых отходов следующий, мас.%:

Cu	25,0—30,5	Pb	1,8
Zn	38,0	Sn	0,1
Mn	0,2	Al	0,2
Fe	0,8		

Интерес к переработке данного вида отходов продиктован высоким содержанием в них меди, а кроме целевого компонента, в них также содержатся значительные количества цинка, что следует учитывать при создании приемлемого и экологически безопасного способа переработки.

Таким образом, целью настоящей работы стали разработка экологически приемлемой схемы переработки медно-цинковых отходов металлургического производства латуни и определение технологических параметров процессов разделения и извлечения основных компонентов.

Методика исследований

При проведении экспериментов был использован экспериментальный экстракционно-электрохимический стенд, предназначенный для отработки изучаемых стадий технологического процесса.

Дисперсный состав отходов определялся на анализаторе размеров частиц Mastersizer Micro. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3М.

Исследование растворов на содержание ионов металлов (меди и цинка) выполнялось йодометрическим титрованием по методике, описанной в [10]. Для измерения малых концентраций растворенных форм меди, цинка и сопутствующих элементов с общим содержанием не более 5,0 г/л использовался атомно-абсорбционный спектрометр Квант-АФА.

Для экстракционных целей был применен новый товарный экстрагент ДХ-510А, описание которого представлено в работе [11]. Оценка плотности органических соединений осуществлялась на цифровом измерителе плотности DDM 2910. Для определения вязкости жидких сред выбран вибровискозиметр SV-10.

Содержание ионов металла (II) в органической фазе находилось по разности концентраций в исходной и равновесной водных фазах. Эффективность экстракционного процесса оценивалась по величине степени извлечения целевого компонента (α, %), а процесса электроэкстракции — по значению выхода по току (*ВТ*, %).

Результаты и их обсуждение

Исследование дисперсного состава отходов, подлежащих переработке, показало, что это полидисперсный, бимодальный порошок со средним геометрическим размером частиц 46,75 мкм и удельной поверхностью 0,9007 $м^2$/г. Рентгенофазовый анализ выявил, что он в основном состоит из ZnO, CuO, Cu_2O, Cu и сплава меди с цинком. При этом медь преимущественно находится в металлической форме.

Таким образом, данные по составу Cu—Zn-отходов, представленные выше, и дополнительные исследования показали, что перерабатываемый порошок в основном содержит медь и цинк, которые целесообразно разделить в первую очередь. Для этих целей использовали принцип дробного выщелачивания. На первой стадии проводили выщелачивание 1 кг порошка в 12,5 л раствора серной кислоты с концентрацией 0,5 моль/л в течение 40 мин при температуре 20 °С. В результате были получены раствор и твердый остаток (кек).

Установлено, что в растворе находится 0,43—0,49 моль/л ионов цинка и 0,01—0,02 моль/л ионов меди (II); pH составляет величину 1,5—2,0. При этом раствор не содержит других компонентов, зафиксированных в составе отхода. Следует отметить, что перешедшее в раствор количество цинка соответствует его содержанию в навеске, в то время как количество меди в полученном растворе составляет лишь 3 % от ее расчетного содержания. Малая степень растворения меди может быть объяснена только тем, что она находится в неокисленной форме. В отфильтрованном осадке остались ее основная часть и другие сопутствующие металлы.

Таким образом, сернокислое выщелачивание позволило сразу разделить основные компоненты смеси — медь и цинк. Тогда вся технологическая схема делится на два потока: первый из них связан с выделением цинка из раствора выщелачивания, а второй — с выделением меди из твердого осадка.

Переработка цинксодержащего раствора может быть осуществлена разными способами, но все они связаны с его утилизацией. Самым простым и распространенным с технологической точки зрения методом является нейтрализация раствора каустической или кальцинированной содой и выделение из водной фазы нерастворимых осадков гидроксидов или карбонатов металлов [12]. Предлагаемая ниже схема переработки сернокислого раствора связана с желанием не утилизировать раствор, а регенерировать его и повторно использовать для растворения порошка. Это требует сохранения оставшейся после выщелачивания кислотности и даже ее восстановления перед повторным применением. Именно эти обстоятельства определили выбор только электрохимических методов, поскольку они позволяют достичь указанных целей.

Особенностью электрохимической экстракции цинка является то, что при электролизе с нерастворимым анодом происходит электролиз воды, сопровождающийся увеличением кислотности электролита. Необходимо отметить, что электровыделение цинка из кислых растворов имеет свои особенности и применяется в гидрометаллургии. В нашем случае организации процесса препятствует присутствие ионов меди в растворе выщелачивания, поскольку они не позволяют получить компактные катодные осадки цинка и приемлемые значения *ВТ*.

Для решения этой проблемы предложен широко использующийся в гальванотехнике метод катодной проработки электролита. Он заключается в том, что при низких значениях катодной плотности тока ($i_к$ = 0,05÷0,10 А/$дм^2$) достигаются значения предельного катодного тока выделения более электроположительного металла, т.е. меди, которая и выделяется в первую очередь. За счет этого происходит очистка электролита. Как видно из рис. 1, остаточная концентрация ионов меди в растворе составляет порядка 0,004 моль/л и не вызывает снижения *ВТ* цинка.

Экспериментально установлено, что для очистки электролита необходимо затратить всего 0,32 Вт·ч/л электроэнергии, при этом на матрице выделяется пористый осадок меди с *ВТ* ~ 80 %.

После очистки электролита компактные осадки цинка образуются при катодной плотности то-

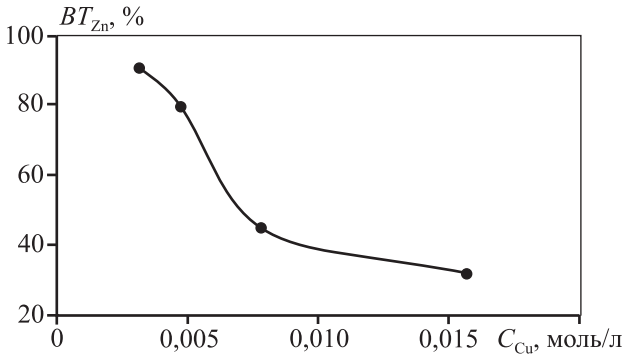

Рис. 1. Зависимость выхода по току цинка от концентрации меди для электролита, содержащего 0,50 моль/л Zn^{2+} и 1 моль/л H_2SO_4

ка 4,5—5,0 А/дм^2 с *ВТ* ~ 90 % [13]. Удельный расход электроэнергии при этом составил 3,0—3,3 кВт·ч/кг при напряжении на электролизере 3,2—3,8 В.

Следующий этап исследования заключался в разработке способа выделения чистой меди из отфильтрованного осадка (кека). Для этого применялось медно-аммиачное растворение, поскольку известно, что данный вид выщелачивания позволяет отделить ионы меди от сопутствующих металлов [14]. Состав раствора выщелачивания был следующим, г/л: медь двухлористая — 60÷70, аммоний хлористый — 100÷110 и гидроксид аммония — 140÷150. Температура процесса составляла 40—50 °С.

Растворение меди обусловлено окислением металлической меди ионами меди (II) и образованием медно-аммиачного комплекса, где медь находится в 1-валентном состоянии согласно реакции

$$Cu^0_{мет} + Cu(NH_3)_4Cl_2 \rightarrow 2Cu(NH_3)_2Cl.$$

В дальнейшем происходит окисление ионов меди кислородом с формированием медно-аммиачного комплекса меди (II) по уравнению

$$4Cu(NH_3)_2Cl + O_2 + 4NH_4OH + 4NH_4Cl \rightarrow$$
$$\rightarrow 4Cu(NH_3)_4Cl_2.$$

Полученный раствор характеризовался значением pH = 9,0 и был проанализирован на содержание в нем металлов, присутствующих в исходной навеске. Отмечено, что концентрация в нем меди составила 0,45—0,50 моль/л, а остальные компоненты не обнаружены, что подтвердило данные о селективном растворении меди в медно-аммиачном растворе.

Из полученного раствора медь целесообразно извлечь методом жидкостной экстракции [15], процесс которой можно описать следующим образом:

$$[Cu(NH_3)_4]Cl_2 + 2HR + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow CuR_2 + 2NH_4OH + 2NH_4Cl,$$

где HR — органический экстрагент, CuR_2 — медно-органический комплекс.

Из представленного уравнения видно, что в результате экстракции обрабатываемый водный раствор обедняется по ионам меди и обогащается исходными компонентами в виде аммиачных соединений. Это обстоятельство позволяет осуществить повторное использование водного раствора для выщелачивания новых порций осадка.

В экспериментах использован отечественный экстрагент ДХ-510А, поскольку было установлено [16], что при экстракции с его помощью ионов меди из медно-аммиачных растворов, полученных при травлении печатных плат, не происходило соэкстракции ионов аммония, а наблюдались быстрая экстракция и реэкстракция. При этом реагент не теряет своих реэкстракционных свойств при длительной эксплуатации. Вместе с тем следует отметить, что экстрагент представляет собой активное вещество в растворителе, который снижает плотность и вязкость органической фазы, что важно для процесса разделения фаз. Для изучения влияния растворителя на процесс экстракции меди были исследованы такие вещества, как керосин (марки КО-30), техническая смесь парафинов фракций C_{14}—C_{17}, ShellSol D70 и ShellSol D90.

Сравнение разных органических систем позволяет обосновать их применение, подобрать тип экстракционного оборудования и рассчитать показатели его работы.

На рис. 2 показана степень извлечения (α) ионов меди из аммиачных растворов при pH = 9,0.

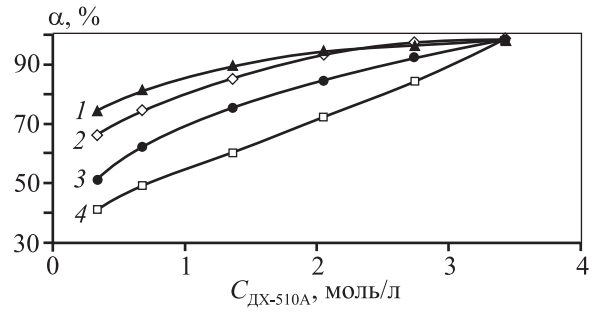

Рис. 2. Зависимость степени извлечения меди от концентрации экстрагента в растворителях
1 – керосин, ***2*** – парафин, ***3*** – ShellSol D90, ***4*** – ShellSol D70

Зависимость плотности и вязкости органического раствора от состава органической фазы (*t* = 20 °С)

Состав	ρ, г/см^3	η, 10^{-6} м^2/с
ДХ-510А	0,898	2,10
Керосин	0,724	0,42
ДХ-510А + керосин	0,743	0,45
Парафин	0,755	1,78
ДХ-510А + парафин	0,770	1,81
ShellSol D70	0,780	1,23
ДХ-510А + ShellSol D70	0,792	1,22
ShellSol D90	0,790	1,81
ДХ-510А + ShellSol D90	0,801	1,80

Примечание. Концентрация экстрагента ДХ-510А в растворителях составляла 0,34 моль/л.

Можно отметить, что применение разных растворителей некоторым образом отражается на величине степени извлечения ионов меди: наибольшее ее значение наблюдалось при использовании модельного, не разбавленного в растворителе вещества ДХ-510А.

Из представленных в таблице данных следует, что наиболее приемлемым растворителем является керосин, поскольку именно при его применении значения плотности и вязкости органического раствора минимальны. Установлено, что при содержании ДХ-510А в керосине ~0,34 моль/л степень извлечения меди составляет около 73 %, время достижения экстракционного равновесия не превышает 30 с, а разделение фаз в стационарных условиях происходит за 60 с.

Неотъемлемой частью всего процесса извлечения компонентов по методу жидкостной экстракции является стадия реэкстракции. Она осуществлялась раствором серной кислоты с концентрацией 2 моль/л. Процесс можно описать следующим уравнением:

$$CuR_2 + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2HR.$$

В этом случае органическая фаза обедняется по ионам меди и может быть возвращена на стадию экстракции. Отмечено, что не менее 95 % Cu извлекается сернокислым электролитом за время не более 60 с, а разделение фаз достигается за 60 с.

Таким образом, применение экстрагента ДХ-510А обеспечило высокую степень извлечения ионов меди (II) из аммиачных растворов.

Приведенные данные по экстракционным и реэкстракционным характеристикам позволили выбрать современное экстракционное оборудование, к которому относятся экстракционные аппараты центробежного типа [17]. В наших экспериментах использовались два лабораторных аппарата ЭЦ33Ф — один для экстракции, а другой для реэкстракции. Отличительной особенностью предложенной схемы являлось то, что органический раствор непрерывно циркулировал между этими аппаратами и был переносчиком ионов меди из аммиачного раствора в сернокислый. Соотношение фаз в аппаратах поддерживалось постоянным и составляло 1 : 1. Для обеспечения полноты протекания экстракции и реэкстракции обеспечивался постоянный расход всех жидкостей — по 0,7 л/ч.

Полученный после реэкстракции сернокислый раствор, обогащенный ионами меди (II), направлялся на электроосаждение металлической меди.

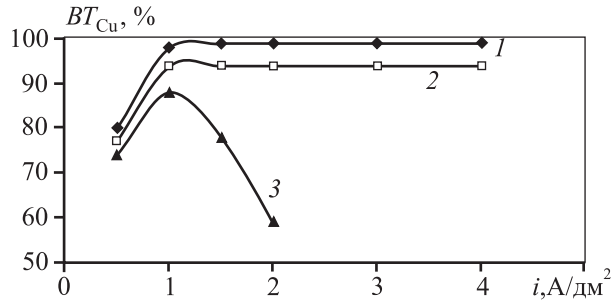

Рис. 3. Зависимость выхода по току меди от катодной плотности тока

C_{Cu}, моль/л: ***1*** – 0,50, ***2*** – 0,16 и ***3*** – 0,08

Общее выражение электрохимических процессов с нерастворимыми анодами имеет вид

$$2CuSO_4 + 2H_2O \rightarrow 2Cu^0_{кат} + O_2 + 2H_2SO_4.$$

Таким образом, в процессе электролиза не только выделяется медь, но и регенерируется серная кислота реэкстрагирующего раствора, что позволяет использовать его многократно. Данные, характеризующие процесс электровыделения меди, представлены на рис. 3.

Установлено, что электровыделение меди с высоким выходом по току (около 99 %) происходит при содержании ионов меди 0,45—0,63 моль/л, концентрации серной кислоты 1,0—2,0 моль/л и катодной плотности тока 1,5—2,0 А/дм^2. При напряжении на электролизной ванне 2,0—2,5 В и BT_{Cu} = 98÷99 % удельный расход электроэнергии, затраченной для получения катодной меди, составляет 3,0—3,2 кВт·ч/кг.

Рентгенофазовый анализ катодного осадка показал, что в нем содержится 99,99 % меди.

Отметим, что представленная в данной работе схема переработки изучаемого вида отходов (рис. 4) не предусматривает полного использования всех металлов, входящих в его состав, но позволяет извлечь наиболее востребованный компонент — медь, соблюдая принципы регенерации технологических растворов.

Заключение

Предложена технология переработки медно-цинковых отходов металлургического производства латуни экстракционно-электрохимическими методами с использованием оборотных растворов. Ее суть состоит в следующем. Разделение цинка и меди осуществляется выщелачиванием 0,5 моль/л раствором серной кислоты при t = 20 °С в течение

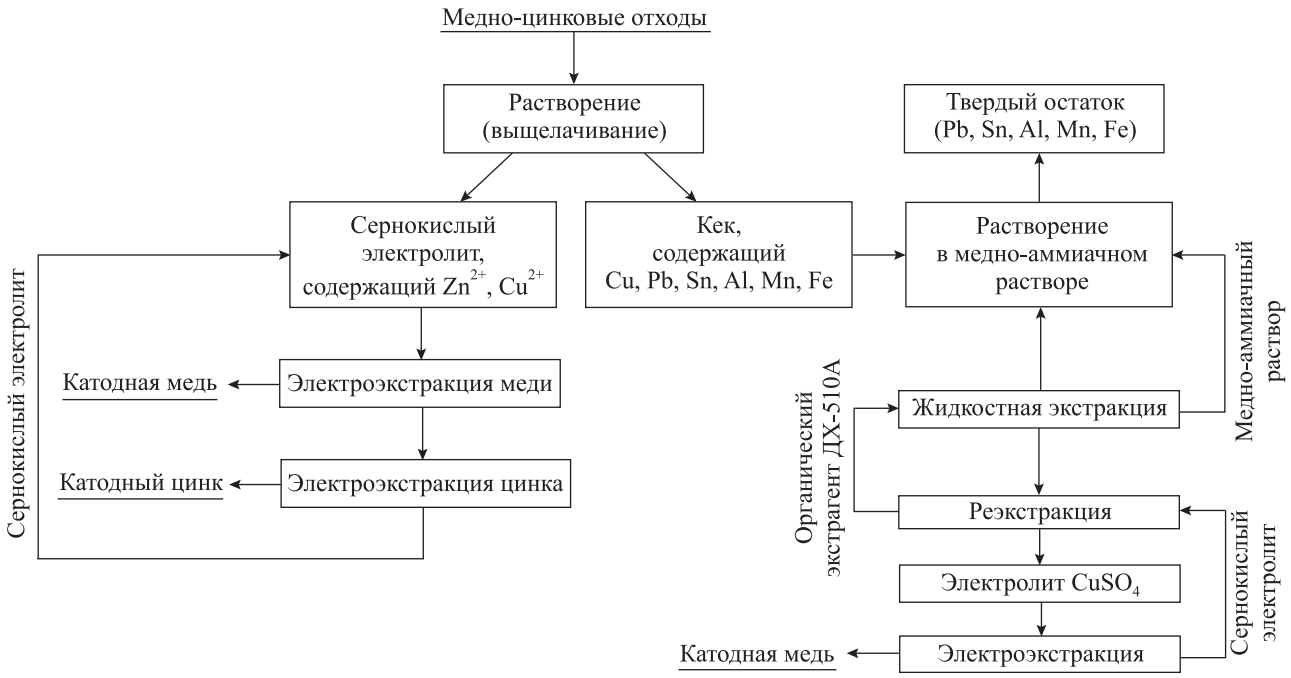

Рис. 4. Общая технологическая схема переработки медно-цинковых отходов металлургического производства латуни

40 мин. Полученный сернокислый раствор возвращается на повторное выщелачивание после его очистки от ионов меди путем последовательного электролиза меди при $i_к$ = 0,05÷0,10 А/дм^2 до остаточной концентрации 0,004 моль/л, а затем электролиза цинка при $i_к$ = 4,5÷5,0 А/дм^2 и t = 20 °С.

Для отделения меди от сопутствующих металлов используется медно-аммиачное выщелачивание при t = 40÷50 °С с последующими жидкостной экстракцией 0,34 моль/л ДХ-510А в керосине, затем реэкстракцией 2,0 моль/л серной кислотой и электролизом с нерастворимыми анодами при $i_к$ = 1,5÷2,0 А/дм^2. В результате выделяется катодная медь чистотой 99,99 %. Полученные цинк и медь могут быть использованы в производстве латуни.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.577.21.0174 от 27 октября 2015 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57715X0174.

Литература

1. *Dudeneya A.W.L., Chanb B.K.C., Bouzalakosc S., Huismand J.L.* Management of waste and wastewater from mineral industry processes, especially leaching of sulphide resources: state of the art // Int. J. Min. Reclamat. Environ. 2013. Vol. 27. Iss. 1. P. 2—37.
2. *Gorai B., Jana R.K., Premchand.* Characteristics and utilisation of copper slag-a review // Resour. Conserv. Recycl. 2003. Vol. 39. P. 299—313.
3. *Tuncuk A., Stazi V., Akcil A., Yazici E.Y., Deveci H.* Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling // Miner. Eng. 2012. Vol. 25. P. 28—37.
4. *Ramachandra S.R.* Resource recovery and recycling from metallurgical wastes. Elsevier Sci., 2006.
5. *Baba A.A., Ibrahim L., Adekola F.A., Bale R.B., Ghosh M.K., Sheik A.R., Pradhan S.R., Ayanda O.S., Folorunsho I.O.* hydrometallurgical processing of manganese ores: A review // J. Miner. Mater. Character. Eng. 2014. Vol. 2. P. 230—247.
6. *Касиков А.Г., Арешина Н.С., Багрова Е.Г.* Способ извлечения меди из сульфатсодержащей пыли медного производства: Пат. 2348714 (РФ). 2009.
7. *Тузов И.Н., Тимощенко А.Д.* Комплекс для извлечения латуни, оксида цинка и оксида меди из шлака латунного литейного производства: Пат. 2415186 (РФ). 2010.
8. *Jha M.K., Kumar V., Singh R.J.* Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes // Resour. Conserv. Recycl. 2001. Vol. 33. P. 1—22.
9. *Алкацева В.М.* Принципиальная схема переработки цинковых кеков // Изв. вузов. Цвет. металлургия.2014. No. 3. С. 28—32.
10. *Коростелев П.П.* Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии: Справочник. М.: Металлургия, 1985.

11. *Кондратьева Е.С., Губин А.Ф., Колесников В.А.* Экстракция никеля из аммиачно-сульфатных растворов β-дикетоном ДХ-510А // Хим. технология. 2013. No. 12. С. 745—751.
12. *Гель В.И., Парецкий В.М., Самолюк О.В., Родионов В.Б.* Исследования способов переработки тонкодисперсных металлургических отходов завода по производству катодной меди из вторичного сырья. URL: http://www.splavmet.net/st1.htm (дата обращения 02.11.2015).
13. *Кондратьева Е.С., Губин А.Ф., Колесников В.А., Кисиленко П.Н., Ильин В.И.* Электрохимическое извлечение цинка из твердых отходов металлургического предприятия // Хим. пром-сть сегодня. 2013. No. 1. С. 35—39.
14. *Sun Z.H.I., Xiao Y., Sietsma J., Agterhuis H., Visser G., Yang Y.* Selective copper recovery from complex mixtures of end-of-life electronic products with ammonia-based solution // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 152. P. 91—99.
15. *Zhu T.* Extraction and ion exchange // Beijing: Metallurgical Industry Press. Chinese. 2005. P. 280—281.
16. *Чекмарев А.М., Кондратьева Е.С., Колесников В.А., Губин А.Ф.* Исследования по выбору экстрагента для извлечения ионов меди (II) // Докл. АН. 2015. Т. 464. No. 1. С. 44—46.
17. *Kuznetsov G.I., Pushkov A.A., Kosogorov A.V.* Industrial application of centrek centrifugal extractors // Proc. of Int. Solvent Extraction Conf. (ISEC). Johannesburg, 2002. P. 1322.

References

1. *Dudeneya A.W.L., Chanb B.K.C., Bouzalakosc S., Huismand J.L.* Management of waste and wastewater from mineral industry processes, especially leaching of sulphide resources: state of the art. *Int. J. Min. Reclamat. Environ*. 2013. Vol. 27. Iss. 1. P. 2—37.
2. *Gorai B., Jana R.K., Premchand.* Characteristics and utilisation of copper slag-a review. *Resour. Conserv. Recycl.* 2003. Vol. 39. P. 299—313.
3. *Tuncuk A., Stazi V., Akcil A., Yazici E.Y., Deveci H.* Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Miner. Eng.* 2012. Vol. 25. P. 28—37.
4. *Ramachandra S.R.* Resource recovery and recycling from metallurgical wastes. Elsevier Sci., 2006.
5. *Baba A.A., Ibrahim L., Adekola F.A., Bale R.B., Ghosh M.K., Sheik A.R., Pradhan S.R., Ayanda O.S., Folorunsho I.O.* Hydrometallurgical processing of manganese ores: A review. *J. Miner. Mater. Character. Eng.* 2014. Vol. 2. P. 230—247.
6. *Kasikov A.G., Areshina N.S., Bagrova E.G.* Sposob izvlecheniya medi iz sul'fatsoderzhashchei pyli mednogo proizvodstva [Method of copper extraction form sulphate containing dust of copper production]: Pat. 2348714 (RF). 2009.
7. *Tuzov I.N., Timoshchenko A.D.* Kompleks dlya izvlecheniya latuni, oksida tsinka i oksida medi iz shlaka latunnogo liteinogo proizvodstva [Complex for extraction of brass, zinc oxide and copper oxide from slag of brass foundry]: Pat. 2415186 (RF). 2010.
8. *Jha M.K., Kumar V., Singh R.J.* Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resour. Conserv. Recycl.* 2001. Vol. 33. P. 1—22.
9. *Alkatseva V.M.* Printsipial'naya skhema pererabotki tsinkovykh kekov [Principal scheme processing of zinc cakes]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2014. No. 3. P. 28—32.
10. *Korostelev P.P.* Titrimetricheskii i gravimetricheskii analiz v metallurgii [Gravimetric and titrimetric metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1985.
11. *Kondratyeva E.S., Gubin A.F., Kolesnikov V.A.* Ekstraktsiya nikelya iz ammiachno-sul'fatnykh rastvorov β-diketonom DX-510A [Extraction of nickel from the ammoniacal solutions using ДХ-510A]. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2013. No. 12. P. 745—751.
12. *Gel' V.I., Paretskii V.M., Samolyuk O.V., Rodionov V.B.* Issledovaniya sposobov pererabotki tonkodispersnykh metallurgicheskikh otkhodov zavoda po proizvodstvu katodnoi medi iz vtorichnogo syr'ya [Research processing methods the waste of fine steel plant for the production of copper cathodes from recycled materials]. URL: http://www.splavmet.net/st1.htm (accessed: 02.11.2015).
13. *Kondratyeva E.S., Gubin A.F., Kolesnikov V.A., Kisilenko P.N., Il'in V.I.* Elektrokhimicheskoe izvlechenie tsinka iz tverdykh otkhodov metallurgicheskogo predpriyatiya [Electrowinning of zinc from solid waste metallurgical plant]. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya*. 2013. No. 1. P. 35—39.
14. *Sun Z.H.I., Xiao Y., Sietsma J., Agterhuis H., Visser G., Yang Y.* Selective copper recovery from complex mixtures of end-of-life electronic products with ammonia-based solution. *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 152. P. 91—99.
15. *Zhu T.* Extraction and ion exchange. *Beijing: Metallurgical Industry Press. Chinese*. 2005. P. 280—281.
16. *Chekmarev A.M., Kondratyeva E.S., Kolesnikov V.A., Gubin A.F.* Issledovaniya po vyboru ekstragenta dlya izvlecheniya ionov medi (II) [Extractant selection for copper(II) ion extraction]. *Doklady akademii nauk*. 2015. Vol. 464. No. 1. P. 221—223.
17. *Kuznetsov G.I., Pushkov A.A., Kosogorov A.V.* Industrial application of centrek centrifugal extractors. In: *Proc. of Int. Solvent Extraction Conf. (ISEC)*. Johannesburg, 2002. P. 1322.