

Некоторые современные способы переработки медеплавильного шлака

^{1*}**БЕКИМБАЕВА Гульнара Серккалиевна**, докторант, bekimbayevag@mail.ru,

¹**КУЛЕНОВА Наталья Анатольевна**, к.т.н., ассоциированный профессор, 3007kulenova53@gmail.com,

²**САПИНОВ Руслан Викторович**, PhD, ассоциированный профессор, ruslan.sapinov@mail.ru,

²**ШОШАЙ Жансерик**, старший преподаватель, zhanserik@inbox.ru,

¹НАО «Восточно-Казахстанский технический университет имени Д. Серикбаева», ул. Д. Серикбаева, 19, Усть-Каменогорск, Казахстан,

²НАО «Торайгыров университет», ул. Ломова, 64, Павлодар, Казахстан,

*автор-корреспондент.

Аннотация. Проведен анализ некоторых современных методов переработки шлаков медеплавильного производства, содержащих железо, медь и другие ценные компоненты. Очевидно, что для глубокой комплексной переработки необходимо сочетание пиро- и гидрометаллургических методов, с целью использования положительных качеств обоих методов. Так, железо в виде готового продукта чугуна и стали, возможно, извлечь только пирометаллургическими методами, а цветные металлы извлекаются при помощи гидрометаллургических методов. Также положительно на эффективности переработки может сказаться применение силовых полей на стадии выщелачивания.

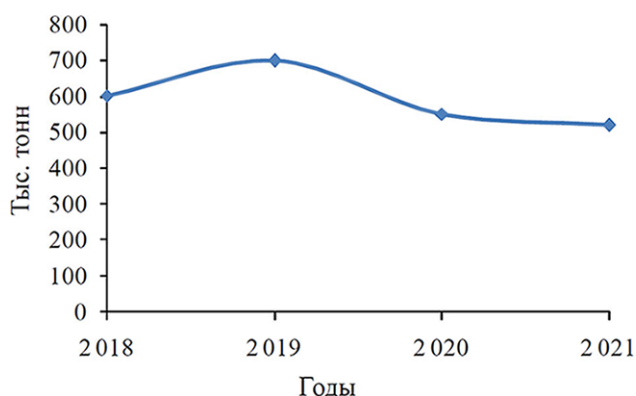
Ключевые слова: медь, железо, шлак, техногенный отход, переработка, гидрометаллургия.

Введение

В 2018 году мировое производство меди составило порядка 21 млн тонн. За 2018 год, согласно докладу Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан, продажа меди заняла 2 место в экспортной корзине Казахстана и составила 4% от общего объема экспорта (2,42 млрд долларов). Это более 240 тыс. тонн меди и ее сплавов. В связи с новыми запускаемыми мощностями производство меди в Казахстане будет только увеличиваться. В 2021 году производство меди в Казахстане составило 299 тыс. тонн. Мировое производство меди на конец 2021 года составило порядка 21 млн тонн. По запасам меди на 2021 год Казахстан вошел в 16 государств с наибольшими запасами меди в мире (20 млн тонн). Однако добыча медной руды в Казахстане за последние 4 года несколько снижалась (см. рисунок) [1].

Это можно объяснить, в том числе и снижением количества и качества минерального медного сырья. Эти факторы создают риски для медной промышленности по причине нехватки сырья. Стабильность медной промышленности можно обеспечить за счет вовлечения в производство различных ви-

дов сырья и более глубокой переработки. Известно, что при производстве одной тонны меди образуется до 2,2 тонн шлака, который может являться источником ценных компонентов, поскольку содержит в себе такие элементы, как Cu, Zn, Fe, Co и другие ценные компоненты. Кроме этого, шлаки медеплавильного производства отличаются наличием токсичных элементов, что требует надлежащего обращения с ними. При отсутствии утилизации шлаков происходит загрязнение почв и окружающей среды вблизи отвалов и плавильных печей. Утилизация шлаков помимо решения экологических проблем может являться источником ценных компонентов. Это особо актуально при современном положении с истощением природных ресурсов. Таким образом, переработка медеплавильных шлаков является актуальной задачей, диктуемой экологической и экономической необходимостью [2]. На сегодняшний день существуют различные подходы к переработке шлаком медеплавильного производства. В медеплавильных шлаках в качестве полезных компонентов можно выделить железо, медь, цинк и т.д. Однако их извлечение затруднено, посколь-



Добыча медной руды в Казахстане за 2018-2021 гг.

ку ценные компоненты находятся в трудно перерабатываемой силикатной матрице. Шлак медеплавильного производства в основном представлен фаялитом Fe_2SiO_4 . Технологии извлечения и разделения включают физические методы (флотация, магнитная сепарация) и химические методы (гидрометаллургические и пирометаллургические).

В данной статье проведено исследование гидро- и пирометаллургических методов переработки медеплавильных шлаков с целью выбора наиболее перспективного направления исследований в этой области. Для этого была произведена выборка некоторых современных работ, посвящённых этой проблеме.

Пирометаллургические методы извлечения ценных компонентов из шлаков производства меди

Для извлечения железа в основном используют пирометаллургические методы. Извлечения железа в количестве 96,5% удалось достичь, используя твердофазную металлизацию и последующие расплавления брикетов, состоящих из медного шлака 72%, угля 18%, и связующих 10%. Полученный чугун был использован для изготовления мелющих шаров [3]. Также возможно прямое восстановление углеродсодержащих окатышей из отработанного медного шлака. При соотношении отработанного медного шлака, угля, извести и технического карбоната натрия 100:25:10:3, температуре восстановления 1280°C при длительности процесса 35 мин, получался материал с содержанием железа 90,35%. Коэффициент извлечения железа составил 89,70% [4]. Существуют исследования восстановления шлака медного производства в среде водорода. Извлекаются как железо, так и медь. Был подобран оптимальный режим восста-

новления температура 1373 К, парциальное давление водорода 40% и объем добавки оксида кальция в соотношении 30% от общей массы. В результате исследования степень восстановления металла была 85,12%. Восстановление железа составило 85,11%, а меди 10,40% соответственно. Однако полученный продукт содержит определенное количество серы, что требует дополнительной обработки [5].

Возможность утилизации серы за счет максимального использования железа с помощью процесса плавильного хлорирования рассматривается в следующей статье. Высокая температура выдержки и интенсивный продув кислородом способствует удалению меди из шлака. Самая высокая степень удаления серы была достигнута при температуре выдержки 1573К, длительности выдержки около 10 мин, и добавки CaCl_2 0,1% от массы, а также при скорости подачи кислорода 0,4 л/мин. Таким образом, степень удаления серы составила 84,34% [6]. Извлечения меди 89,09% удалось достичь при температуре плавки шлака 1573 К, расходе газа-восстановителя 3 л/мин, длительности продувки 4 мин и времени отстаивания 50 мин. В ходе исследований содержание Fe_3O_4 в медном шлаке снизилось с 33,40 мас.% до 1,60 мас.%, а содержание Cu в медном шлаке уменьшилось с 4,49 мас.% до 0,49 мас.%. [7]. Обзор пирометаллургических методов показал, что максимальное извлечение железа пирометаллургическими методами из шлаков производства меди составляет около 96,5%, при этом были использованы различные дополнительные материалы в виде флюсов и восстановители – угли и различные газы. В таблице 1 представлен краткий анализ существующих подходов к переработке шлаков производства меди, пирометаллургическими методами.

Таким образом, пиропроцессы характеризуются большими затратами энергии и эмиссиями CO_2 и других выбросов, что подтверждают и другие источники.

Гидрометаллургические методы извлечения ценных компонентов из шлаков производства меди

Гидрометаллургические методы включают использование различных водных растворов. Для переработки медного шлака, возможно, в качестве реагента использовать аммиак. В результате воздействия аммиака железо переходит в нерастворимые соединения, а медь уходит в раствор, что требует дополнительной обработки. При увеличении температуры в процессе аммиачного выщелачивания извлечение меди в раствор соответственно увеличивается. В результате

Таблица 1 – Пирометаллургические методы переработки

| Метод | Используемые восстановители, связующие, флюсы | Методы обработки | Извлечение полезных компонентов |
|-------|---|---|---------------------------------|
| 3 | Уголь = 18%; Связующие = 10% | Твердофазная металлизация и последующая плавка | Fe = 96,5% |
| 4 | Уголь = 25%; CaO = 10%; Na ₂ CO ₃ = 3% | Твердофазная металлизация T = 1280°C; t = 35 мин | Fe = 89,70% |
| 5 | H; CaO = 30% | Твердофазная металлизация за счет продувки водородом T = 1373 K, P _H = 40% | Fe = 85,11% Cu = 10,40% |
| 6 | CaCl ₂ 0,1% | Расплавление и продувка O ₂ (0.4 л/мин) для удаления Cu и S T = 1573 K; t = 10 мин | Cu = 84,34% |
| 7 | Отработанное кулинарное масло | 1573 K, Расход масла 2,055 мл/мин, N ₂ = 3 л/мин, t _{продувки} = 4 мин, t _{отстаивания} = 50 мин | Cu = 89,09% |

исследования при концентрации аммиака = 0,96 моль/л; фракции сырья = 42 мкм; pH раствора = 8,5-10,8; T/Ж = 1/10, скорости перемешивания 500 об/мин; при t = 45°C за 4 часа, извлечение меди составило 75% [8].

При извлечении меди из конверторного шлака с помощью серной кислоты удалось извлечь 100% меди. В исследуемом шлаке медь содержалась в виде куприта (Cu₂O), делафоссита (CuFeO₂) и металлической меди (Cu). Был подобран оптимальный режим выщелачивания температура процесса 40°C, концентрация серной кислоты 2 М, длительность процесса 1 час, и скорость потока кислорода 2000 мл/мин. В результате исследования извлечение меди в раствор составило 100%. Температура 40°C смогла обеспечить высокий выход меди и железа. Расход серной кислоты при выщелачивании составил 23,7 моль H₂SO₄ на 1 кг меди [9].

Предложен гидрометаллургический способ селективного извлечения меди, железа, кобальта и других ценных компонентов из медного шлака при атмосферном давлении различными видами реагентов. Данный способ предусматривает 2-стадийное выщелачивание, в котором использовались два растворителя, такое как лимонная кислота, а также серная кислота, что способствует селективному извлечению меди, железа, кобальта и т.д. При концентрации лимонной кислоты 2Н при комнатной температуре и плотностью пульпы 10%, длительности процесса 8-9 часов извлечение составило 93,8% Fe, 4,47% Cu и Co 95%. В результате проведения 2-й стадии выщелачивания серной кислотой при концентрации 2 М и дли-

тельности процесса 4 часа извлечение меди составило 66-72% [10].

В работе Potysz (2019) [11] для извлечения металлов из медных шлаков в качестве реагентов использовались серная, соляная, азотная, лимонная и щавелевая кислота в концентрациях 0,1; 0,5 и 1 М при различных плотностях пульпы (ПП). Выщелачиванию подвергали два типа шлаков (аморфный – AS и кристаллический – CS). Среди химических реагентов соляная кислота была наиболее эффективной и позволяла экстрагировать 30,5% Cu из CS (1% ПП, 48 ч) и 98,8% Cu из AS (1% ПП, 24 ч). Остатки шлака после выщелачивания продемонстрировали полное растворение фаялита в случае CS и превращение AS в аморфный диоксид кремния и вторичный гипс. На этом основании был сделан вывод о том, что аморфный шлак является более подходящим для извлечения ценных компонентов из-за более высокого извлечения полезных компонентов. Исследование показало, что 1 тонна медного шлака содержит металлы, оцененные в 47 и 135 долларов США для кристаллического и аморфного шлака, соответственно, что позволяет предположить, что вторичная переработка таких материалов потенциально может быть как экономически, так и экологически приемлемой.

В работе Miganei (2017) [12] был разработан новый процесс непрерывной переработки шлака медеплавильного завода с извлечением Cu до 90%. Процесс включает сортировку, обжиг, выщелачивание с помощью HCl, осаждение карбонатов, комплексобразование осадка и экстракцию метал-

лов растворителем (H_2SO_4).

В работе Wang Q., (2022) [13] предлагается новый процесс сернокислотной обработки медного шлака. В результате опыта было извлечено более 98% Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} . Для контроля pH раствора и чтобы полностью осадить Fe^{2+} , использовали аммиак. При этом более 85% ионов цветных металлов осталось в растворе, которые далее извлекались при помощи ступенчатой экстракции. Образование силикагеля во время кислотного выщелачивания медного шлака не ограничивалось, и силикагель в остатке после кислотного выщелачивания впоследствии растворяли в растворе NaOH с получением раствора метасиликата натрия. Магнетит и пироксен были получены с использованием простого процесса магнитной сепарации для отделения оставшейся фазы шлака. Весь процесс обеспечивает полное использование ресурсов медного шлака и демонстрирует большой потенциал для будущего промышленного использования.

В работе Kaksonen A.H. (2017) [14] шлаки медеплавильного производства выщелачивали с участием и без использования железо- и сероокисляющих бактерий в кислых, богатых сульфатами растворах и определяли твердофазные изменения. Образцы

(плотность пульпы 10%) выщелачивали при $28^\circ C$ в баках с мешалкой при pH 2,5 и 3,0. Продолжительность эксперимента 37 дней, а скорректированный pH снизился до 2,3 в обеих сериях экспериментов. Основными интересующими металлами в шлаке были Cu и Zn с небольшими количествами Ni и Co, а также As, Sb и Pb в следовых количествах. Металлы в шлаке распределялись в фазах фаялита, стеклосиликатов и магнетита, а также в незначительных количествах в оксидах, металлической меди и сульфидах.

Для увеличения извлечения меди можно использовать различные методы интенсификации процессов. Так, в исследовании с применением микроволновой активации с использованием перекиси водорода и уксусной кислоты в качестве реагентов удалось извлечь 95% Cu, 1,6% Fe и 30% Zn. Оптимальные условия выщелачивания были следующими: концентрация CH_3COOH_4 1 моль/л; H_2O_2 4 моль/л; мощность микроволн 900 Вт; время выщелачивания 30 мин; жидкостно-твердое отношение 25 мл/г; температура выщелачивания $100^\circ C$ [15]. В таблице 2 приведен краткий сравнительный анализ приведенных выше гидрометаллургических методов переработки медеплавильных шлаков.

Таблица 2 – Гидрометаллургические методы переработки

| Метод | Используемые реагенты | Методы обработки | Извлечение полезных компонентов |
|-------|--|---|---|
| 9 | $H_2SO_4 = 2M$ $O_2 = 2000$ мл/мин | Выщелачивание $T = 40^\circ C$, $t = 60$ мин 23,7 моль H_2SO_4 / 1 кг меди | Cu = 99% |
| 10 | 1. $C_6H_8O_7 = 2H$ 2. $H_2SO_4 = 2M$ | Выщелачивание в 2 стадии 1. $T = 18-21^\circ C$, 1. Плотность пульпы до 10%, 1. $t = 540$ мин, 2. $t = 240$ мин | 1. Fe = 93,8% 1. Cu = 4,47% 1. Co = 95% 2. Cu = 66-72% |
| 11 | HCl | Выщелачивание из кристаллического шлака (CS) $t = 48$ ч Из аморфного шлака (AS) $t = 24$ ч. Плотность пульпы = 1% | (CS) Cu = 30,5% (AS) Cu = 98,8% |
| 12 | 1. HCl 2. H_2SO_4 | Сортировка, обжиг, выщелачивание HCl осаждения карбонатов, комплексобразование осадка и экстракцию металлов растворителем H_2SO_4 | Cu = 90% |
| 13 | 1. H_2SO_4 2. NaOH | Выщелачивание меди водным раствором серной кислоты с последующим осаждением железа, и удалением образующегося силиколя с помощью NaOH | Zn = 98% Cu = 98% Co = 98% Fe = 98% Ni = 98% |
| 14 | Железо и серо окисляющие бактерии | Выщелачивание плотность пульпы 10%, выщелачивали при $28^\circ C$ в баках с мешалкой при pH 2,5 и 3,0 | Cu = 34 и 44% Zn = 14 и 13% Co = 4,5 и 4% |

Заключение

Проведенный анализ современных подходов к переработке шлаков медеплавильного производства показал преимущество гидрометаллургических методов переработки перед пирометаллургическими методами, за счет сокращения потребления ресурсов, энергии и большей экологичности процессов. Использование бактерий для выщелачивания можно отметить как экологичный метод, но с относительно небольшим извлечением меди и других металлов и сильно затянутое по времени. Наиболее эффективным выщелачивающим реагентом является серная кислота с извлечением меди до 99%. Существует возможность повышения эффективности гидрометаллургических процессов с помощью силовых полей. Однако у гидрометаллургических методов есть и ряд существенных недостатков:

- при взаимодействии серной кислоты с кремнием происходит образование силикагеля, данную проблему можно решить, используя NaOH в качестве растворителя остатков сернокислого выщелачивания;
- извлечение железа в виде готового

продукта (чугуна, стали) можно достигнуть только пирометаллургическим методом. В связи с этим переработка должна включать и пирометаллургический передел.

На основании проведенного обзора предлагается следующая обобщенная методика комплексной переработки медеплавильных шлаков.

1. Этап удаления Fe. Измельчение шлака, добавка углеродсодержащего восстановителя 18%, и твердофазная металлизация Fe при $t = 1100^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин. Повторное измельчение и магнитная сепарация с удалением Fe с последующей плавкой для получения чугуна.

2. Этап извлечения Cu. Выщелачивание при $T = 40^{\circ}\text{C}$; $t = 60$ мин; $C = 23,7$ моль H_2SO_4 / 1 кг сырья с ультразвуковой интенсификацией. Удаление силикагеля в остатке после кислотного выщелачивания с помощью раствора NaOH с получением раствора метасиликата натрия.

Авторы намерены провести исследование возможности комплексной переработки медеплавильных шлаков с использованием данной обобщенной методики переработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022.pdf>
2. Zuo Z., Feng Y., Dong X., Luo S., Ren D., Wang W., Wu Y., Yu Q., Lin H., Lin X. Advances in recovery of valuable metals and waste heat from copper slag // Fuel Processing Technology. – 2022. Pp. 235.
3. Roshchin V.E., Adilov G.A., Povolotckii A.D. and Kapelyushin Y. Complex Processing of Copper Smelting Slags with Obtaining of Cast Iron Grinding Media and Proppants // KnE Materials Science. – 2020. Pp. 462-471.
4. Zhicheng C., Tichang S., Xun X., Zhanhua L., Study on process and mechanism of iron and zinc from copper slag by rotary hearth furnace direct reduction // Minerals. – 6. – 2016.
5. Zhang B., Zhang T., Zheng C. Reduction Kinetics of Copper Slag by H_2 . Minerals, 12. – 2022. – 548. doi.org/10.3390/min12050548
6. Li L., Wang H., Hu J., Smelting chlorination method applied to removal of copper from copper slags // Journal of Central South University, 22. – 2015. – 59-65.
7. Dai G.P., Shi Y., Zhou S.W., Reduction and dilution of melting copper slag by blowing waste cooking oil // The Chinese Journal of Process Engineering, 19. – 2019. – 759-766.
8. Tian H., Guo Z., Pan J., Zhu D., Yang C., Xue Y., Li S., Wang D., Comprehensive review on metallurgical recycling and cleaning of copper slag. Resources, Conservation and Recycling. 168. – 2021. 105366, ISSN 0921-3449, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105366>.
9. Khalid M.K., Hamuyuni J., Agarwal V., Pihlasalo J., Haapalainen M., Lundström M., Sulfuric acid leaching for capturing value from copper rich converter slag // Journal of Cleaner Production. – 2019. – 1005-1013.
10. Meshram P., Prakash U., Bhagat L., Abhilash P., Zhao H. and Hullebusch E. Processing of Waste Copper Converter Slag Using Organic Acids for Extraction of Copper, Nickel, and Cobalt // Minerals, 10. – 2020. – 290.
11. Potysz A. & Kierczak J. Prospective (Bio)leaching of Historical Copper Slags as an Alternative to Their Disposal // Minerals. 9. – 2019. – 542.

12. Miganei L. & Gock E., Achimovičová M., Koch L., Zobel H., Kähler J., New residue-free processing of copper slag from smelter // Journal of Cleaner Production. 164. – 2017. – 534-542.
13. Wang Q., Ma H., Liu M., Guo R., Liu G. A new method of full resource utilization of copper slag // Hydrometallurgy. 212. – 2022. – 105899, ISSN 0304-386X, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105899>.
14. Kaksonen A.H., Särkijärvi S, Puhakka J.A., Peuraniemi E., Junnikkala S., Tuovinen O.H. Solid phase changes in chemically and biologically leached copper smelter slag // Minerals Engineering. 106. – 2017. – Pp. 97-101, ISSN 0892-6875. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.08.029>.
15. Deniz M. Turan Z. Abidin Sari, Jan D. Miller, Leaching of blended copper slag in microwave oven // Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 27. – 2017. – 1404-1410.

Мыс балқыту қождарын қайта өңдеудің кейбір заманауи әдістері

¹***БЕКИМБАЕВА Гульнара Серккалиевна**, докторант, bekimbayevag@mail.ru,

¹**КУЛЕНОВА Наталья Анатольевна**, т.ғ.к., қауымдастырылған профессор, 3007kulenova53@gmail.com,

²**САПИНОВ Руслан Викторович**, PhD, қауымдастырылған профессор, ruslan.sapinov@mail.ru,

²**ШОШАЙ Жансерик**, аға оқытушы, zhanserik@inbox.ru,

¹«Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті» КеАҚ, Д. Серікбаев көшесі, 19, Өскемен, Қазақстан,

²«Торайғыров университеті» КеАҚ, Ломов көшесі, 64, Павлодар, Қазақстан,

*автор-корреспондент.

Аңдатпа. Құрамында темір, мыс және басқа да пайдалы компоненттері бар мыс балқыту өндірісінің шлактарын өңдеудің кейбір заманауи әдістеріне талдау жасалды. Терең кешенді өңдеу үшін екі әдістің де оң қасиеттерін пайдалану үшін пиро мен гидрометаллургиялық әдістердің үйлесімі қажет екені анық. Сонымен, шойын мен болаттың дайын өнімі түріндегі темірді тек пирометаллургиялық әдістермен алуға болады, ал түсті металдар гидрометаллургиялық әдістердің көмегімен алынады. Сондай-ақ, ерітінділеу кезеңінде күштік өрістерін қолдану өңдеудің тиімділігіне оң әсер етуі мүмкін.

Кілт сөздер: мыс, темір, қож, техногендік қалдықтар, қайта өңдеу, гидрометаллургия.

Some Modern Processing Methods Copper Smelting Slag

¹***BEKIMBAEVA Gulnara**, Doctoral Student, bekimbayevag@mail.ru,

¹**KULENOVA Natalia**, Cand. of Tech. Sci., Associate Professor, 3007kulenova53@gmail.com,

²**SAPINOV Ruslan**, PhD, Associate Professor, ruslan.sapinov@mail.ru,

²**SHOSHAY Zhanserik**, Senior Lecturer, zhanserik@inbox.ru,

¹NCJSC «D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University», D. Serikbayev Street, 19, Oskemen, Kazakhstan,

²NCJSC «Toraighyrov University», Lomov Street, 64, Pavlodar, Kazakhstan,

*corresponding author.

Abstract. An analysis of some modern methods of processing copper smelter slags containing iron, copper and other valuable components was carried out. Obviously, for deep complex processing, a combination of pyro and hydrometallurgical methods is necessary in order to use the positive qualities of both methods. So iron in the form of a finished product of iron and steel can only be extracted by pyrometallurgical methods, and non-ferrous metals are extracted using hydrometallurgical methods. The use of force fields at the leaching stage can also have a positive effect on the efficiency of processing.

Keywords: copper, iron, slag, technogenic waste, recycling, hydrometallurgy.

REFERENCES

1. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022.pdf>
2. Zuo Z., Feng Y., Dong X., Luo S., Ren D., Wang W., Wu Y., Yu Q., Lin H., Lin X. Advances in recovery of valuable metals and waste heat from copper slag // *Fuel Processing Technology*. – 2022. Pp. 235.
3. Roshchin V.E., Adilov G.A., Povolotckii A.D. and Kapelyushin Y. Complex Processing of Copper Smelting Slags with Obtaining of Cast Iron Grinding Media and Proppants // *KnE Materials Science*. – 2020. Pp. 462-471.
4. Zhicheng C., Tichang S., Xun X., Zhanhua L., Study on process and mechanism of iron and zinc from copper slag by rotary hearth furnace direct reduction // *Minerals*. – 6. – 2016.
5. Zhang B., Zhang T., Zheng C. Reduction Kinetics of Copper Slag by H₂. *Minerals*, 12. – 2022. – 548. doi.org/10.3390/min12050548
6. Li L., Wang H., Hu J., Smelting chlorination method applied to removal of copper from copper slags // *Journal of Central South University*, 22. – 2015. – 59-65.
7. Dai G.P., Shi Y., Zhou S.W., Reduction and dilution of melting copper slag by blowing waste cooking oil // *The Chinese Journal of Process Engineering*, 19. – 2019. – 759-766.
8. Tian H., Guo Z, Pan J., Zhu D., Yang C., Xue Y., Li S., Wang D., Comprehensive review on metallurgical recycling and cleaning of copper slag. *Resources, Conservation and Recycling*. 168. – 2021. 105366, ISSN 0921-3449, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105366>.
9. Khalid M.K., Hamuyuni J., Agarwal V., Pihlasalo J., Haapalainen M., Lundström M., Sulfuric acid leaching for capturing value from copper rich converter slag // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – 1005-1013.
10. Meshram P., Prakash U., Bhagat L., Abhilash P., Zhao H. and Hullebusch E. Processing of Waste Copper Converter Slag Using Organic Acids for Extraction of Copper, Nickel, and Cobalt // *Minerals*, 10. – 2020. – 290.
11. Potysz A. & Kierczak J. Prospective (Bio)leaching of Historical Copper Slags as an Alternative to Their Disposal // *Minerals*. 9. – 2019. – 542.
12. Miganei L. & Gock E., Achimovičová M., Koch L., Zobel H., Kähler J., New residue-free processing of copper slag from smelter // *Journal of Cleaner Production*. 164. – 2017. – 534-542.
13. Wang Q., Ma H., Liu M., Guo R., Liu G. A new method of full resource utilization of copper slag // *Hydrometallurgy*. 212. – 2022. – 105899, ISSN 0304-386X, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105899>.
14. Kaksonen A.H., Särkijärvi S, Puhakka J.A., Peuraniemi E., Junnikkala S., Tuovinen O.H. Solid phase changes in chemically and biologically leached copper smelter slag // *Minerals Engineering*. 106. – 2017. – Pp. 97-101, ISSN 0892-6875. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.08.029>.
15. Deniz M. Turan Z. Abidin Sari, Jan D. Miller, Leaching of blended copper slag in microwave oven // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27. – 2017. – 1404-1410.