

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДИ ИЗ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОЗОНА И ИОНОВ ЖЕЛЕЗА

© 2019 г. Л.Н. Крылова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 11.08.19 г., доработана 08.09.19 г., подписана в печать 11.09.19 г.

Исследования выполнены с целью установления закономерностей сернокислотного растворения сульфидов металлов с участием экологически безопасных окислителей – озона и ионов Fe(III), определения параметров и режимов интенсификации извлечения металлов в раствор, уменьшения расхода окислителей и направлены на разработку наименее экологически напряженных, рентабельных способов извлечения цветных металлов из сульфидных руд, продуктов обогащения и техногенных отходов. Объектами изучения были сульфидный медный концентрат флотационного обогащения руды Удоканского месторождения крупностью 90 % – 0,074 мм с содержанием меди 24,5 % и озон концентрацией 80–180 мг/л в газовой смеси с кислородом (ОКС), подающийся в реактор со скоростью 1–5 мл/с. Закономерности изучены в диапазоне концентраций серной кислоты 20–100 г/л и ионов Fe(III) 7,8–29,2 г/л при температуре 18–60 °С в реакторах с перемешиванием и соотношении Т : Ж = 1,1÷1,5. Установлено, что использование ионов Fe(III) и озона позволяет значительно интенсифицировать извлечение меди из сульфидов в раствор серной кислоты. Извлечение меди из сульфидов повышается пропорционально увеличению содержания Fe(III) с 7,8 до 29,25 г/л – в 2,4 раза. Озон эффективно окисляет Fe(II) и регенерирует ионы Fe(III). При повышении температуры и концентрации железа расход озона на окисление возрастает: на 1 моль Fe расходуется 0,22 моль O<sub>3</sub>, что больше теоретического значения 0,17. Повышение скорости извлечения меди из сульфидов с использованием озона достигается при увеличении температуры с 20 до 50 °С (в 1,4 раза), концентрации озона с 85 до 180 мг/л (в 3 раза), скорости подачи ОКС с 1 до 5 мл/с (в 2,7 раза при 20 °С, в 3,9 раза при 50 °С), добавлении ионов Fe(III) (в ~1,5 раза при 50 °С, [Fe(III)] = 10 г/л). Наибольшую окислительную активность в растворе серной кислоты обеспечивают продукты разложения озона при температуре 50 °С, когда его растворимость снижается. Коэффициент использования озона и его удельный расход на извлеченную медь снижаются при увеличении скорости подачи ОКС с 1 до 5 мл/с (при 20 °С в 1,42 раза, при 50 °С в 1,16 раза) и повышаются при росте температуры и концентрации ионов Fe(III) вследствие быстрого разложения озона и его непроизводительного использования на окисление железа.

**Ключевые слова:** сульфиды, медь, озон, озонкислородная смесь, ионы железа (III), серная кислота, окисление, растворение, извлечение металлов в раствор.

**Крылова Л.Н.** – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник кафедры «Обогащение и переработка полезных ископаемых и техногенного сырья» НИТУ МИСиС (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Email: krulov@yandex.ru.

**Для цитирования:** Крылова Л.Н. Интенсификация сернокислотного выщелачивания меди из сульфидных концентратов с применением озона и ионов железа. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 6. С. 4–12.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-6-4-12.

*Krylova L.N.*

### **Intensification of sulfuric acid leaching of copper from sulfide concentrates with the use of ozone and iron ions**

The studies were carried out in order to establish the patterns of sulfuric acid dissolution of metal sulfides with the participation of environmentally friendly oxidizing agents – ozone and iron (III) ions, to determine the parameters and intensification modes of metal extraction into the solution, reduce oxidizing agent consumption. The purpose of the studies was to develop the least environmentally intense, cost-effective methods for extracting non-ferrous metals from sulfide ores, concentrates and industrial waste. For study, we used copper sulfide concentrate of flotation concentration of ore from the Udokan deposit with a grain size of 90 % – 0.074 mm with a copper content of 24.5 %, ozone with a concentration of 80–180 mg/l in a gas mixture with oxygen, fed to the reactor at a speed of 1–5 ml/s. Patterns were studied in the range of sulfuric acid concentration of 20–100 g/l, Fe(III) ion concentration of 7.8–29.2 g/l, temperature of 18–60 °C in stirred reactors with the solid-to-liquid ratio of 1.1÷1.5. It was found that the use of Fe(III) ions and ozone can significantly intensify copper recovery from sulfides to the sulfuric acid solution. Copper extraction from sulfides increases in proportion to the 2.4-fold increase in the concentration of Fe(III) from 7.8 to 29.25 g/l. Ozone effectively oxidizes Fe(II) and regenerates Fe(III) ions. With the rising temperature and iron concentration, ozone consumption for oxidation increases: 0.22 mol of O<sub>3</sub> is consumed per 1 mol of Fe that is more than the theoretical value of 0.17. An increase in the rate of copper extraction

from sulfides using ozone is achieved by increasing the temperature from 20 to 50 °C (1.4 times), ozone concentration from 85 to 180 mg/l (3 times), feed rate of ozone-oxygen mixture from 1 to 5 ml/s (2.7 times at 20 °C, 3.9 times at 50 °C), by adding Fe(III) ions (~1.5 times at 50 °C [Fe(III)] = 10 g/l). The highest oxidizing activity in a sulfuric acid solution is provided by ozone decomposition products at a temperature of 50 °C when its solubility decreases. Ozone utilization coefficient and specific ozone consumption for extracted copper decrease with an increase in the ozone-oxygen mixture supply rate with oxygen from 1 to 5 ml/s (1.42 times at 20 °C, 1.16 times at 50 °C) and increase with rising temperature and Fe(III) concentration due to the rapid ozone decomposition and unproductive use for iron oxidation.

**Keywords:** sulfides, copper, ozone, ozone-oxygen mixture, iron (III) ions, sulfuric acid, oxidation, dissolution, metal extraction into solution.

**Krylova L.N.** – Cand. Sci. (Tech.), Leading researcher, Department «Enrichment and processing of minerals and technogenic raw materials», National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4).  
Email: krulov@yandex.ru.

**Citation:** Krylova L.N. Intensification of sulfuric acid leaching of copper from sulfide concentrates with the use of ozone and iron ions. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 6. P. 4–12 (In Russ.).  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-4-6-4-12.

## Введение

Развитие гидрометаллургических способов переработки минерального сырья обусловлено использованием более простого и дешевого оборудования, меньшей, чем в пирометаллургии, энергоемкостью, отсутствием выбросов газа и пыли и возможностью переработки бедных, упорных и комплексных руд и продуктов обогащения.

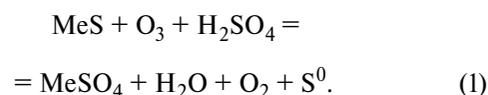
Применяемые в гидрометаллургии реагенты не должны оказывать вредное воздействие на окружающую среду [1, 2]. Безопасными реагентами-окислителями, которые могут использоваться для растворения сульфидов металлов при атмосферном давлении в кислой среде, являются озон [3] и ионы Fe(III) [4, 5]. Озон относится к реагентам «зеленой химии» и синтезируется на месте использования из кислорода воздуха. При этом его применение не сопровождается формированием вредных отходов и загрязнением получаемых продуктов. Ионы Fe(III) образуются при растворении в кислых условиях железосодержащих минералов, присутствующих в большом количестве минерального сырья. Получение и применение их достаточно просты, и при необходимости они легко удаляются из жидкой фазы.

Озон является сильным окислителем, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) которого в кислой среде уступает только фтору и в 1,52 раза превосходит хлор. Еще более сильные окислители образуются при разложении озона: по сравнению с хлором ОВП атомарного кислорода больше в 1,78 раза, озонид-иона — в 1,84 раза и гидроксил-радикала — в 2,05 раза [6].

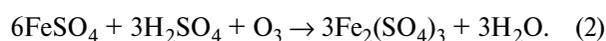
Результаты исследований применения озона и ионов железа в гидрометаллургии показывают

перспективность их использования для извлечения в раствор цветных, благородных и других металлов из минерального сырья, очистки растворов и обессеривания углей [3–5, 7–22]. Использование озона для растворения сульфидов металлов основано как на окислении непосредственно сульфидных минералов в растворах кислот (прямой механизм), так и на переводе в высшую степень валентности других окислителей, находящихся в растворе, например ионов железа или марганца (косвенный механизм).

Непосредственное окисление озоном сульфидов металлов в растворе серной кислоты с переводом металла в растворимую сульфатную форму, а сульфидную серу в элементную происходит по обобщенной схеме



Окисляя сульфидные минералы, ионы Fe(III) восстанавливаются до Fe(II), которые затем могут окисляться озоном до Fe(III) в соответствии с уравнением (2), таким образом создавая условия для непрерывного окислительно-восстановительного катализа. Озон здесь выступает в качестве промежуточного окисляющего агента, обеспечивая ионам Fe(III) в растворе роль гомогенного катализатора окислительного процесса

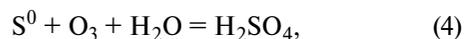


Сульфиды металлов окисляются ионами Fe(III) в соответствии с обобщенным уравнением реак-

ции (3), в которой сульфидная сера отдает электроны и переходит в элементную, а ионы Fe(III) восстанавливаются до Fe(II):



Образующаяся в реакциях (1) и (3) элементная сера окисляется озоном до сульфата:



в результате расход серной кислоты на окисление сульфидов снижается.

Извлечение цинка из сфалерита в раствор при сернокислотном выщелачивании упорного сульфидного промпродукта флотации при 20 °С за 5 ч повышается на 13,7 % при добавлении ионов Fe(III) [5].

Исследования окисления и растворения минералов и металлов с участием озона проведены с использованием озонородной смеси газов (ОБС) с концентрацией озона, не превышающей 20 мг/л, и озонкислородной смеси (ОКС) с концентрацией O<sub>3</sub> до 80 мг/л. Показано [7], что озон непосредственно окисляет сульфиды цинка, железа, меди и свинца. Металлы переходят в сернокислый раствор, расход озона на растворение 1 т сфалерита составил 2,2 т, пирита — 3,4 т и халькопирита — 2,4 т. В работе [8] описана технология выщелачивания меди из сульфидных медных концентратов с помощью озона, успешно апробированная в 1980-х годах на Алавердском горно-металлургическом комбинате.

При использовании озона на поверхности сульфидов элементная сера не образуется. При увеличении температуры кинетика выщелачивания меди снижается вследствие уменьшения растворимости озона. Авторы [9] считают озон лучшим окислителем для кислотного растворения упорного халькопирита.

В результате барботирования озоном пульпы шламов, полученных при электролитическом рафинировании меди, из 1 т шлама в раствор серной кислоты извлекается 0,25 т меди, а также 0,05 т селена и 0,01 т теллура в виде селенистой и теллуристой кислот [10].

В работе [11] установлено, что выщелачивание меди из сульфидов в раствор кислоты интенсифицируется при сочетании озона с ионами переходных металлов.

Из коллективного сульфидного концентрата барботированием ОКС извлекаются никель и кобальт [12]. При озонировании молибден из дисуль-

фида с высокой скоростью переходит в раствор, извлечение Mo(VI) достигает 99,9 % — этот способ предложен для переработки молибденового концентрата [13]. Озонированием повышается степень извлечения хрома при выщелачивании металлов из шлама хроматного производства [14].

Для обезвреживания хромовых руд эффективно барботирование озоном пульпы хромитовой руды или шлака производства феррохрома для перевода 3-валентного хрома в 6-валентный [15]. Авторами [16, 17] установлены условия селективного растворения стибнита из комплексных руд, содержащих пирит, в соляной кислоте с участием озона.

Из руд и металлолома при барботировании ОКС в раствор серной кислоты извлекается серебро, а при добавлении соляной кислоты — золото и палладий. За 10 ч в раствор переходят до 100 % драгметаллов. Расход озона при этом составляет ~400 г на 1 кг золота [18].

Выщелачивание платины, палладия и золота из магнетитовой руды концентрированными растворами хлорида с участием озона рассматривается как альтернатива процессу цианирования. В работе [19] исследовано влияние pH, концентрации хлорида и температуры. При атмосферном давлении и температуре ниже 30 °С извлечение металлов за 3 ч выщелачивания достигло Pt > 90%, Pd — 70 % и Au — 50 %.

Замена озоном диоксида марганца для окисления железа в растворе выщелачивания цинка позволяет снизить затраты на очистку растворов и повысить эффективность тока при электролизе цинка [20]. Авторами [21, 22] сделаны выводы о перспективности использования озона для обессеривания угля посредством растворения содержащихся в нем халькопирита и пирита, а также для интенсификации цианирования золота и серебра.

Таким образом, обзор имеющихся публикаций показал, что в проведенных исследованиях не изучено влияние концентрации и расхода озона на скорость извлечения металлов, не рассмотрены закономерности растворения сульфидов металлов с участием озона высокой концентрации и условия снижения расхода озона и его сочетания с другими окислителями на извлечение металлов.

Целью настоящей работы являлось установление закономерностей растворения сульфидов металлов в растворе серной кислоты с участием озона и ионов железа, определение параметров и режимов интенсификации выщелачивания металлов из сульфидов и снижения расхода окислителей.

## Материалы и методы исследований

Для исследований использовали сульфидный медный концентрат флотационного обогащения руды Удоканского месторождения крупностью 90 % — 0,074 мм с содержанием меди 24,5 %, в том числе около 1,5 % Cu в оксидных минералах. Из всего количества меди в концентрате 54 % находится в халькозине, 33 % — в борните, 5 % — в ковеллине, 3 % — в халькопирите, 5 % — в малахите и брошантите.

Озон синтезировали трубчатым озонатором производительностью до 10 г/ч, разработанным в ООО «НИЦ озоновых технологий» (г. Троицк, Московская обл.), из 97—99 %-ного кислорода из баллонов, производимого концентратором из воздуха. В экспериментах концентрация озона в озонкислородной смеси составляла 80—180 мг/л, скорость подачи ОКС в реактор — 1÷5 мл/с. Растворение сульфидов проводили в реакторах объемом 400 мл с механическим перемешиванием при соотношении концентрата и раствора Т : Ж = 1 : 10 и 1 : 5.

Необходимую концентрацию Fe(III) в растворе создавали добавлением железного купороса и окислением Fe(II) пероксидом водорода. Концентрации железа и меди в растворе определяли на атомно-адсорбционном спектрофотометре, трилонометрическим и йодометрическим титрованием.

## Результаты и их обсуждение

### Окисление сульфидов меди ионами Fe(III)

Оксидные минералы меди и частично вторичные сульфиды меди растворяются в серной кис-

лоте при ее концентрации 20 г/л. При этом извлечение сульфидной меди в раствор составило 6,6 % (табл. 1). В присутствии ионов Fe(III) процесс интенсифицируется: при увеличении концентрации Fe(III) с 7,8 до 29,25 г/л извлечение меди из сульфидных минералов в раствор возрастает в 2,4 раза (табл. 1, рис. 1).

На следующем этапе исследования растворения сульфидов меди оксидную медь из концентрата предварительно удаляли промыванием в растворе серной кислоты концентрацией 40 г/л при температуре 20 °С. Из зависимостей изменения концентрации ионов меди в растворе (рис. 2) следует, что количество извлекаемой из сульфидов меди в раствор прямо пропорционально концентрации окислителя — ионов Fe(III). В первые

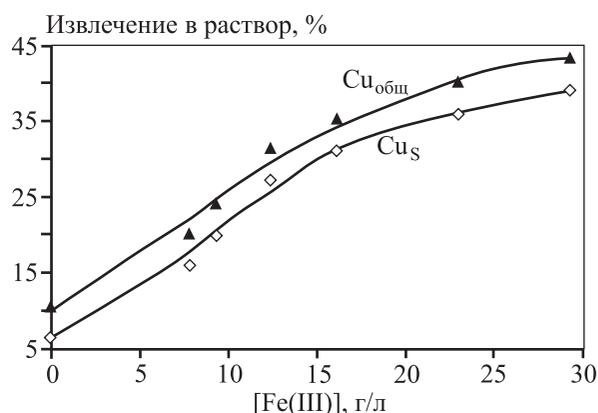


Рис. 1. Зависимость извлечения меди в раствор от концентрации Fe(III)  
 $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{исх}} = 20\text{ г/л}$

Таблица 1

### Влияние концентрации ионов Fe(III) на растворение сульфидов меди

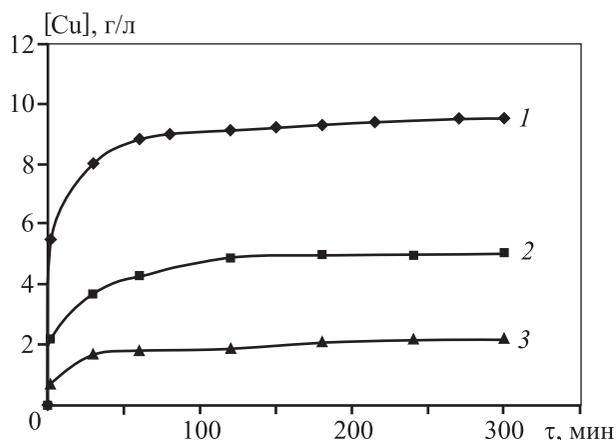
[Fe(III)] <sub>исх</sub> , г/л	pH		ОВП, мВ		Выход твердой фазы, %	Содержание меди в кеке, %	Извлечение Cu в раствор, %	
	Исх.	Конечн.	Исх.	Конечн.			Cu <sub>общ</sub>	Cu <sub>S</sub>
0	0,930	1,528	780,9	555,1	85,15	27,60	10,78	6,58
7,80	0,935	1,544	876,6	556,4	83,55	25,45	20,21	16,00
9,30	0,903	1,617	890,4	552,8	82,15	24,60	24,17	19,97
12,35	0,902	1,420	888,8	600,0	80,30	22,75	31,45	27,25
16,10	0,884	1,407	892,2	622,0	80,05	21,53	35,33	31,13
22,95	0,860	1,317	890,6	645,4	78,50	20,30	40,20	36,00
29,25	0,844	1,233	893,1	664,0	78,65	19,19	43,37	39,17

Примечание.  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{исх}} = 20\text{ г/л}$ ,  $\tau = 7\text{ ч}$ .

30 мин растворение сульфидов происходит с большей скоростью — растворяются легкоокисляемые минералы, находящиеся на поверхности частиц, затем извлечение меди замедляется — растворяются более упорные и менее доступные сульфиды.

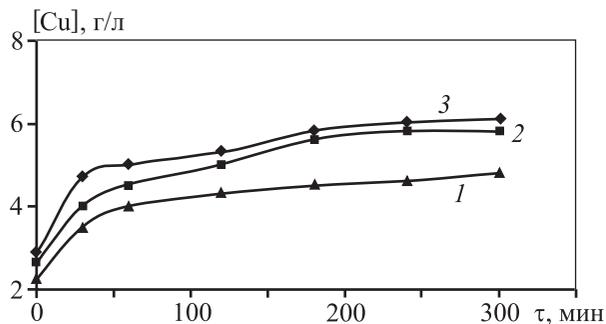
Зависимость образования ионов Fe(II) при взаимодействии медных сульфидов с Fe(III) аналогична изменению концентрации меди в процессе растворения: окисление сульфидов меди и восстановление Fe(III) до Fe(II) происходят симбатно. Отсюда следует, что извлечение меди в раствор связано только с окислением сульфидных минералов ионами Fe(III). Расход на окисление составляет 2,2 г Fe(III) на 1 г извлеченной из сульфидов меди.

При увеличении температуры скорость растворения сульфидов меди с участием ионов Fe(III) немного возрастает, особенно в первый период и при увеличении температуры с 18 до 30 °С (рис. 3).



**Рис. 2.** Влияние исходной концентрации Fe(III) на растворение сульфидов меди

$[H_2SO_4]_{исх} = 40$  г/л,  $t = 20$  °С, Т : Ж = 1 : 10  
 1 –  $[Fe(III)]_{исх} = 20$  г/л, 2 – 10 г/л, 3 – 5 г/л



**Рис. 3.** Влияние температуры на растворение сульфидов меди с участием ионов Fe(III)

$[H_2SO_4] = 40$  г/л,  $[Fe(III)] = 10$  г/л, Т : Ж = 1 : 10  
 1 –  $t = 18$  °С, 2 – 30 °С, 3 – 50 °С

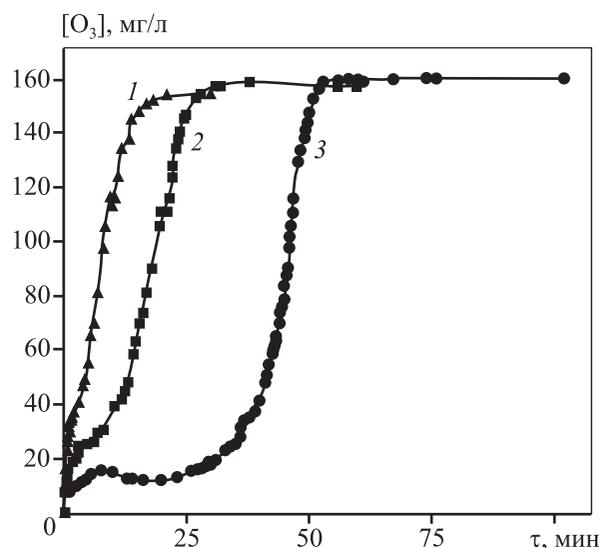
### Окисление ионов Fe(II) озоном

Изучено окисление Fe(II) озоном концентрацией 180 мг/л в водном растворе серной кислоты концентрацией 40 г/л при скорости подачи ОКС  $G_r = 5$  мл/с и температуре 20 °С.

С увеличением исходной концентрации Fe(II) озонограммы — изменение концентрации озона на выходе из реактора — сдвигаются в сторону увеличения продолжительности процесса. Из характера кривых (рис. 4) следует, что озон эффективно взаимодействует с ионами Fe(II) и расходуется только на их окисление, продолжительность которого соответствует времени выхода кривой озонограммы на стационарное значение около 160 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 4 и 5). При концентрации Fe(II) 3,3 г/л время окисления составляет 18 мин, 7,0 г/л — 32 мин и 20,5 г/л — 52 мин.

При повышении температуры и исходной концентрации железа расход озона на окисление Fe(II) увеличивается (табл. 2). В экспериментах он превысил 0,22 моль на 1 моль Fe(II) — это больше теоретического значения 0,17 моль, вычисленного по уравнению реакции (2), что может быть следствием разложения озона до молекулярного кислорода в присутствии металлов.

С повышением температуры наибольшее различие скорости окисления Fe(II) наблюдается на начальном участке кинетической кривой (рис. 6). Со временем оно уменьшается, и процесс окисления заканчивается примерно в одно и то же время

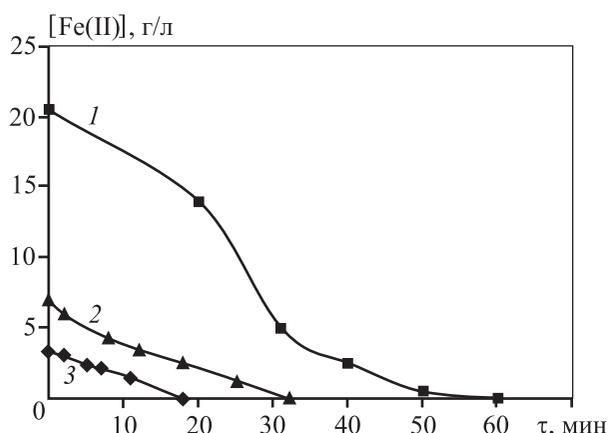


**Рис. 4.** Озонограммы окисления ионов Fe(II) озоном концентрацией 180 мг/л в растворе серной кислоты

$[H_2SO_4] = 40$  г/л,  $G_r = 5$  мл/с,  $t = 20$  °С  
 1 –  $[Fe(II)]_{исх} = 3,3$  г/л, 2 – 7,0 г/л, 3 – 20,5 г/л

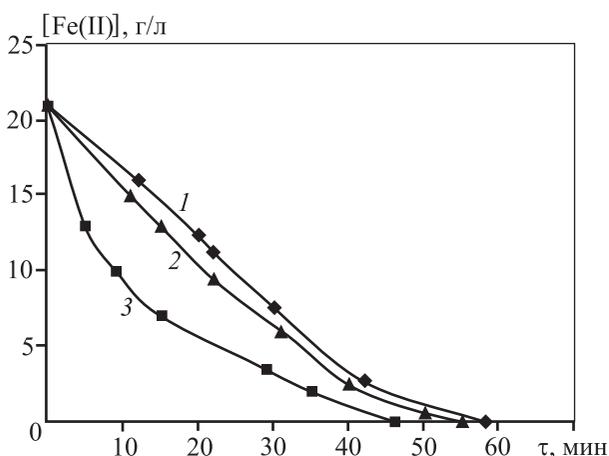
Таблица 2  
**Влияние температуры и исходной концентрации Fe(II) на расход озона на окисление при [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 40 г/л**

[Fe(II)] <sub>исх</sub> , г/л	t, °C	O <sub>3</sub> /Fe(II)	
		г/г	моль/моль
3,3	20	0,19	0,22
7,0	20	0,21	0,24
20,5	20	0,19	0,22
20,5	33	0,22	0,25
20,5	50	0,21	0,24



**Рис. 5.** Влияние исходной концентрации ионов Fe(II) на скорость окисления озонном

[O<sub>3</sub>] = 180 мг/л, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 40 г/л, G<sub>r</sub> = 5 мл/с, t = 20 °C  
 1 – [Fe(II)]<sub>исх</sub> = 20,5 г/л, 2 – 7,0 г/л, 3 – 3,3 г/л



**Рис. 6.** Влияние температуры на кинетику окисления Fe(II) озонном в растворе серной кислоты

[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 40 г/л; 1 – t = 20 °C, 2 – 30 °C, 3 – 50 °C

при всех значениях температуры, что объясняется одинаковыми во всех экспериментах скоростью подачи газа (G<sub>r</sub>) — озона, исходной концентрацией Fe(II) и, соответственно, продолжительностью полного окисления железа.

### Окисление сульфидов меди озонном

В газовой ОКС кроме озона присутствует молекулярный кислород, который также участвует в окислении сульфидов. С участием кислорода (97—99 %) в растворе серной кислоты концентрацией 40—60 г/л при температуре 50 °C и перемешивании за 3 ч из сульфидного медного концентрата извлекается до 16,4 % меди, а ее содержание в твердой фазе снижается с 24,5 до 20,5 %.

При повышении температуры коэффициент использования озона (разница между количеством озона, поступающего в реактор и выходящего из него) в процессе увеличивается (табл. 3). Максимальная средняя скорость извлечения меди из сульфидов соответствует температуре 50 °C. При более низких ее значениях скорость химических реакций снижается, а при более высоких — активизируются процессы обрыва цепи разложения озона. Расход O<sub>3</sub> на извлеченную медь при t = 60 °C возрастает почти в 2 раза, а средняя скорость извлечения меди снижается на 40 % по сравнению с этим же показателем при 50 °C (см. табл. 3). При повышении температуры и времени озонирования увеличивается непроизводительный расход O<sub>3</sub> на извлечение меди, озон и продукты его разложения не успевают реагировать с минералами.

Наибольшая скорость растворения сульфидов достигается при t = 50 °C, когда озон интенсивно разлагается и его растворимость значительно снижается, следовательно, в окислении сульфидов озонном участвуют продукты его разложения, а не растворенный озон. При t = 50 °C скорость извлечения меди больше, чем при 60 °C (рис. 7).

При достижении извлечения меди в раствор на уровне 70—76 % растворение сульфидов замедляется, что объясняется переходом во внутридиффузионную стадию процесса и извлечением меди из более упорных сульфидов.

Скорость растворения сульфидов меди с участием озона повышается при его сочетании с другими окислителями — ионами Fe(III) (табл. 4). С увеличением концентрации Fe(III) коэффициент использования озона повышается, а удельный расход O<sub>3</sub> на извлеченную медь снижается, что объясняется окислением сульфидных минералов

Таблица 3

**Влияние температуры на извлечение меди из сульфидов с участием озона**

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	Коэффициент использования $\text{O}_3, \%$	Удельный расход $\text{O}_3, \Gamma_{\text{O}_3}/\Gamma_{\text{Cu}}$	Извлечение $\text{Cu}, \%$	Средняя скорость извлечения $\text{Cu}, \%/ч$
20	436	49,0	0,65	76,6	10,54
40	340	72,2	0,74	74,1	13,07
50	285	84,0	0,8	72,8	15,42
60	460	92,0	1,52	70,4	9,18

Примечание.  $G_r = 2,0 \text{ мл/с}$ ,  $[\text{O}_3] = 180 \text{ мг/л}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 80 \text{ г/л}$ ,  $T : Ж = 1 : 5$ .

Таблица 4

**Влияние концентрации ионов Fe(III) на растворение сульфидов меди с участием озона**

$[\text{Fe(III)}]_{\text{исх}}, \text{г/л}$	$\tau, \text{мин}$	Коэффициент использования $\text{O}_3, \%$	Удельный расход $\text{O}_3, \Gamma_{\text{O}_3}/\Gamma_{\text{Cu}}$	Извлечение $\text{Cu}, \%$	Средняя скорость извлечения $\text{Cu}, \%/ч$
0	285	84,0	0,80	72,8	15,32
2,5	194	85,5	0,83	60,4	18,68
5,0	160	88,0	0,87	63,0	23,63
10,0	155	91,1	0,87	61,1	23,65
15,0	155	94,2	0,70	70,0	27,10

Примечание.  $G_r = 2,0 \text{ мл/с}$ ,  $[\text{O}_3] = 180 \text{ мг/л}$ ,  $T : Ж = 1 : 5$ ,  $t = 50 ^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 80 \text{ г/л}$ .

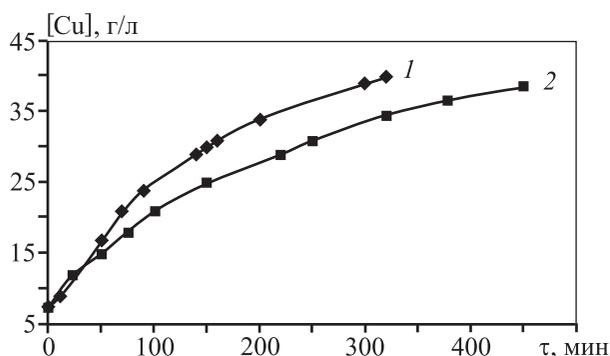


Рис. 7. Влияние температуры на растворение сульфидов меди с участием озона

$G_r = 2,0 \text{ мл/с}$ ,  $[\text{O}_3] = 180 \text{ мг/л}$ ,  $T : Ж = 1 : 5$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 80 \text{ г/л}$   
 $1 - t = 50 ^\circ\text{C}$ ,  $2 - 60 ^\circ\text{C}$

ионами Fe(III), а следовательно, это приводит к экономии озона.

При увеличении концентрации озона в подаваемой ОКС в ~2 раза с 85 до 180 мг/л и при  $G_r = 2,0 \text{ мл/с}$ ,  $T : Ж = 1 : 5$ ,  $t = 50 ^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 80 \text{ г/л}$  скорость извлечения меди из сульфидов значительно повышается — в среднем почти в 3 раза, и соответственно, снижаются длительность процесса для достижения одинакового извлечения меди в раствор, удельный расход озона на единицу массы

извлеченной меди (в ~1,5 раза) и коэффициент использования озона.

При увеличении скорости подачи ОКС в реактор с 1 до 5 мл/с скорость извлечения меди в раствор повышается в ~2,7 раза при температуре 20 °C и в ~3,9 раза при 50 °C. При этом снижаются расход озона на извлеченную медь (при 20 °C в 1,42 раза, 50 °C — 1,16 раза) и коэффициент использования озона (соответственно, в 2,36 и 2,0 раза) (табл. 5). При добавлении ионов Fe(III) скорость извлечения меди в раствор существенно увеличивается: при подаче ОКС 2 мл/с — в 1,46 раза, 5 мл/с — в 1,53 раза.

Таким образом, полученные результаты исследований (табл. 5) подтверждают вывод, что при увеличении температуры окисления озоном с 20 до 50 °C скорость извлечения меди из сульфидов повышается независимо от скорости подачи ОКС.

В присутствии ионов Fe(III) повышаются средняя скорость извлечения меди (в ~1,5 раза) и эффективность использования озона, а длительность окисления при прочих одинаковых условиях снижается. При увеличении скорости подачи ОКС с 2 до 5 мл/с и, соответственно, количества  $\text{O}_3$  значительно возрастает (в 2,4 раза) скорость растворения сульфидов и вместе с тем немного снижается

Таблица 5

**Влияние расхода озона, температуры, ионов железа (III) на растворение сульфидов меди с участием озона**

$t, ^\circ\text{C}$	Расход ОКС, мл/с	$\tau$ , мин	Коэффициент использования $\text{O}_3$ , %	Удельный расход $\text{O}_3$ , $\Gamma_{\text{O}_3}/\Gamma_{\text{Cu}}$	Извлечение $\text{Cu}$ , %	Средняя скорость извлечения $\text{Cu}$ , %/ч
20	1	600	65,0	0,91	55,7	5,57
	2	436	49,0	0,65	76,6	10,54
	5	320	27,5	0,64	79,8	14,96
50	1	490	91,0	1,04	74,5	9,12
	2	285	84,0	0,8	72,8	15,33
	5	94,0	46,2	0,55	55,6	35,49
	С добавлением $[\text{Fe(III)}] = 10 \text{ г/л}$					
	2	165	91,1	0,91	62,6	22,76
	5	70	88,5	1,02	62,8	53,83

Примечание.  $[\text{O}_3] = 180 \text{ мг/л}$ ,  $T : Ж = 1 : 5$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 80 \text{ г/л}$ .

коэффициент использования озона и повышается его удельный расход на единицу извлеченной меди (на 12 %).

Концентрация серной кислоты в диапазоне 40–100 г/л не оказывает существенного влияния на растворение сульфидов меди с участием озона: при  $t = 20 ^\circ\text{C}$ , соотношении  $T : Ж = 1 : 5$ , расходе ОКС 2 мл/с,  $[\text{O}_3] = 180 \text{ мг/л}$ ,  $\tau = 3 \text{ ч}$  извлечение меди изменяется в диапазоне 76,3–77,7 %. Наибольшее его значение достигнуто при  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 80 \text{ г/л}$ .

Концентрация ионов меди в интервале 5–10 г/л, добавляемых в виде сульфата в начале процесса, практически не влияет на кинетику и конечное извлечение меди из сульфидов при подаче озона ( $G_r = 2,0 \text{ мл/с}$ ,  $[\text{O}_3] = 180 \text{ мг/л}$ ,  $T : Ж = 1 : 5$ ,  $t = 50 ^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 80 \text{ г/л}$ ). Следовательно, каталитический распад озона в присутствии ионов меди в растворе не влияет на кинетику окисления, что подтверждает ранее сделанный вывод о механизме его действия — окисление осуществляется не растворенным озоном, а продуктами его разложения.

## Выводы

1. Использование окислителей — ионов  $\text{Fe(III)}$  и озона — позволяет значительно интенсифицировать извлечение меди из сульфидов в раствор серной кислоты и снизить длительность процесса.

2. Извлечение меди из сульфидов повышается пропорционально концентрации  $\text{Fe(III)}$ : в 2,4 раза при увеличении  $[\text{Fe(III)}]$  с 7,8 до 29,25 г/л. Озон эффективно окисляет  $\text{Fe(II)}$  и регенерирует окислитель — ионы  $\text{Fe(III)}$ . Расход озона на окисление

возрастает при повышении температуры и концентрации железа: на 1 моль  $\text{Fe}$  потребляется 0,22 моль  $\text{O}_3$ , что больше теоретического значения — 0,17.

3. С участием озона скорость извлечения меди из сульфидов в раствор повышается при увеличении температуры с 20 до 50 °C (в 1,4 раза), концентрации озона с 85 до 180 мг/л (в 3 раза), скорости подачи ОКС с 1 до 5 мл/с (в 2,7 раза при 20 °C и 3,9 раза при 50 °C), а также при добавлении ионов  $\text{Fe(III)}$  (в ~1,5 раза при 50 °C,  $[\text{Fe(III)}] = 10 \text{ г/л}$ ). При повышении температуры и времени озонирования увеличивается непроизводительный расход озона на извлечение меди.

4. Установлено, что большую окислительную активность в растворе серной кислоты обеспечивают продукты разложения озона, образующиеся при температуре около 50 °C, а не растворенный озон, как ранее считалось.

5. Увеличение скорости подачи озонкислородной смеси в реактор приводит к повышению скорости извлечения меди в раствор, особенно при температуре 50 °C, и снижению коэффициента использования озона и его расхода на извлеченную медь.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-05-00641/19.*

## Литература/References

1. Peacey J., Guo X.J., Robles E. Copper hydrometallurgy-current status, preliminary economics, future directions on positioning versus smelting. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2004. Vol. 14. No. 3. P. 560–568.
2. Shijie Wang. Copper leaching from chalcopyrite con-

- concentrates. *J. Miner. Met. Mater. Soc.* 2005. Vol. 57. No. 7. P. 48—52.
3. Havlik T., Dvorscikova J., Ivanova Z., Kammel R. Sulphuric acid chalcopyrite leaching using ozone as oxidant. *Metallurgie*. 1999. Vol. 53. No. 1-2. P. 57—60.
  4. Antonijevic M., Bogdanovic M. Investigation of the leaching of chalcopyritic ore in acidic solutions. *Hydrometallurgy*. 2004. Vol. 73. No. 3-4. P. 45—256.
  5. Крылова Л.Н., Мошчанецкий П.В., Шириня Н.В. Выщелачивание металлов из труднообогатимого промпродукта флотации медно-цинковых колчеданных руд. *Обогащение руд*. 2015. No. 6. С. 14—19. DOI: 10.17580/or.2015.06.03.  
Krylova L.N., Moshchanetsky P.V., Shirinya N.V. Leaching of metals from refractory intermediate product of flotation of copper-zinc pyrite ores. *Obogashchenie rud*. 2015. No. 6. P. 14—19 (In Russ.).
  6. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: МГУ, 1998.  
Lunin V.V., Popovich M.G., Tkachenko S.N. Physical chemistry of ozone. Moscow: MGU, 1998 (In Russ.).
  7. Меркулова В.П., Ловчиков В.С., Ивановский М.Д. Окисление сульфидных минералов озонированными серноокислыми растворами. В сб.: *Труды Московского института стали и сплавов. Вып. III: Теория и практика процессов получения тяжелых цветных и благородных металлов*. М.: Металлургия, 1978. С. 83—87.  
Merkulova V.P., Lovchikov V.S., Ivanovsky M.D. Oxidation of sulfide minerals by ozonated sulfate solutions. In: *Proceedings of the Moscow Institute of Steel and Alloys. Iss. III: Theory and practice of processes for producing heavy non-ferrous and noble metals*. Moscow: Metallurgiya, 1978. P. 83—87 (In Russ.).
  8. Чтян Г.С. Механизм процесса переработки медно-электролитных шлаков озоном. В сб.: *Матер. совещ. «Химия и технология редких элементов»*. Ереван: ЕГУ, 1978. С. 122—124.  
Chtyan G.S. The mechanism of the processing of copper electrolyte slag by ozone. In: *Materials of the Meeting Chemistry and Technology of Rare Elements*. Erevan: ESU, 1978. P. 122—124 (In Russ.).
  9. Havlik T., Skrobjan M. Acid leaching of chalcopyrite in the presence of ozone. *Canad. Metal. Quart.* 1990. Vol. 29. No. 2. P. 133—139. DOI: 10.1179/000844390795576102.
  10. Бабаян Г.Г. Обезмеживание электролитных шлаков меднохимического производства с помощью озона. В сб.: *Матер. 2-й Межвуз. конф. по озону*. М.: МГУ, 1977. С. 153—156.  
Babayan G.G. Decontamination of electrolyte slag from copper chemistry using ozone. In: *Mater. 2-nd Interuniversity. Conf. on Ozone*. Moscow: MGU, 1977. P. 153—156 (In Russ.).
  11. Крылова Л.Н. Новый способ выщелачивания сульфидных концентратов — пероксон-солевой. *Металлург*. 2010. No. 6. С. 66—68.  
Krylova L.N. A new way to leach sulfide concentrates is peroxone-salt. *Metallurg*. 2010. No. 6. P. 66—68 (In Russ.).
  12. Horvath M., Bilitzky L., Hutter J. Ozone. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1985.
  13. Акопян С.З. Исследование процессов окисления озонном сульфидов молибдена, вольфрама, рения, меди в водной среде: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ереван: ЕГУ, 1979.  
Akopyan S.Z. The study of ozone oxidation of sulfides of molybdenum, tungsten, rhenium, copper in the aquatic environment: Abstract. dis. ... Cand. Sci. (Chem.). Erevan: ESU, 1979 (In Russ.).
  14. Колесова О.В., Островский С.В., Басов В.Н., Ципнер А.А. Поисковые исследования по извлечению соединений хрома из шламов хроматного производства. *Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология*. 2014. No. 4. С. 76—90.  
Kolesova O.V., Ostrovsky S.V., Basov V.N., Zipper A.A. Exploratory studies on the extraction of chromium compounds from sludges of chromate production. *Vestnik PNIPIU. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya*. 2014. No. 4. P. 76—90 (In Russ.).
  15. Merwe W., Beukes J., Zy P.G. Cr(VI) formation during ozonation of Cr-containing materials in aqueous suspension — implications for water treatment. *Water SA*. 2012. Vol. 38. No. 4. P. 505—510. DOI: 10.4314/wsa.v38i4.4.
  16. Tian Q.H., Wang H., Xin Y.T., Li D. Ozonation leaching of a complex sulfidic antimony ore in hydrochloric acid solution. *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 159. P. 126—131. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.11.011.
  17. Guo X.Y., Wang H., Xin Y.T., Tian Q.H. Leaching kinetics of antimony-bearing complex sulfides ore in hydrochloric acid solution with ozone. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2017. No. 7(9). P. 2073—2081. DOI: 10.1016/S1003-6326(17)60232-2.
  18. Vinyals O.J., Roca V.A., Cruells C.M., Casado G.J., Juan M.E. Selective metal leaching process: Pat. 1281779 (EP). 2003.
  19. Torres R., Lapidus G.T. Platinum, palladium and gold leaching from magnetite ore, with concentrated chloride solutions and ozone. *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 166. P. 185—194. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.06.009.
  20. Qian Kun Jing, Xing Yu Liu, Jian Kang Wen. A novel iron oxidation process in zinc leaching solution by ozone. *Adv. Mater. Res*. 2014. Vol. 900. P. 35—38. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.900.35.
  21. Carrillo-Pedroza F.R., Soria-Aguilar M.J., Salinas-Rodríguez E., Martínez-Luevanos A., Pecina-Treviño T.E., Dávalos-Sánchez A. Oxidative hydrometallurgy of sulfide minerals. *Recent Res. Metal. Eng. — From Extraction to Forming*. 2012. P. 25—42. DOI: 10.5772/36107.
  22. Carrillo-Pedroza F.R., Soria-Aguilar M. J., Pecina-Treviño T.E., Luévanos A.M., Castillo M.S. Treatment of sulfide minerals by oxidative leaching with ozone. *Miner. Process. Extract. Met. Rev.* 2012. Vol. 33. P. 269—279. DOI: 10.1080/08827508.2011.584093.