

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ОЗОНА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

© 2022 г. Л.Н. Крылова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 25.07.21 г., доработана 15.12.21 г., подписана в печать 20.12.21 г.

Аннотация: Обобщены результаты исследований применения озона для извлечения цветных, редких и благородных металлов из руд, концентратов обогащения и техногенного сырья, выявленные из мировых научных публикаций и в патентной литературе с начала XX века. Озон является сильным окислителем, окислительный потенциал которого в 1,5 раза превышает потенциал хлора в кислой среде. С участием озона растворяются даже упорные металлы и минералы. Его использование для извлечения металлов из минерального сырья не сопровождается загрязнением продуктов переработки и образованием вредных отходов. Представлено значительное количество исследований применения озона для растворения золота и других благородных металлов в минеральных кислотах, показывающих повышение извлечения металлов в раствор. Исследованы цианидное и тиокарбамидное выщелачивание золота из минерального сырья при замене кислорода озоном. Приведены результаты чанового и кучного выщелачивания цветных и благородных металлов с применением озона, полученного облучением воздуха или кислорода ультрафиолетом, в частности с использованием фотоэлектрохимической обработки, по результатам которых запатентованы новые технологии. Дана оценка эффективности применения озона для флотационного обогащения минерального сырья, очистки и обезвреживания растворов и твердых продуктов металлургической переработки, регенерации других окислителей, извлечения металлов из технологических растворов. Обобщены результаты исследований применения озона для чанового выщелачивания металлов из упорных сульфидных руд и сульфидных концентратов обогащения в растворе кислоты, а также изучения кинетики окисления с участием озона сульфидных минералов меди, железа, цинка и молибдена. Приведены и проанализированы результаты использования сочетания озона с другими окислителями — пероксидом водорода и ионами железа (III) — для извлечения металлов из сульфидного минерального сырья в растворе серной кислоты. По результатам большинства проведенных исследований можно заключить, что применение озона эффективно для извлечения металлов из минерального сырья: повышаются технологические показатели процессов (извлечение металлов в раствор, селективность извлечения металлов из комплексного сырья) и снижается продолжительность переработки.

Ключевые слова: озон, окислитель, цветные металлы, благородные металлы, минералы, сульфиды, минеральное сырье, пероксид водорода, ионы железа, кислота, окисление, растворение, выщелачивание, флотация, очистка растворов.

Крылова Л.Н. — канд. техн. наук, вед. эксперт кафедры «Обогащение и переработка полезных ископаемых и техногенного сырья» НИТУ «МИСиС» (1999), г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Email: krulov@yandex.ru.

Для цитирования: Крылова Л.Н. эффективность применения озона для извлечения металлов из минерального сырья. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 2. С. 4–15. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-2-4-15.

Efficiency of using ozone for extraction of metals from mineral raw materials

L.N. Krylova

National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Received 25.07.2021, revised 15.12.2021, accepted for publication 20.12.2021

Abstract: The paper summarizes the results of studies on the use of ozone for the extraction of non-ferrous, rare and noble metals from ores, beneficiation concentrates and technogenic raw materials identified from world scientific publications and in patent literature since the early 20th century. Ozone is a strong oxidizing agent with an oxidizing potential 1.5 times higher than the potential of chlorine in an acidic environment. Even refractory metals and minerals dissolve with ozone. Metal extraction from mineral raw materials using ozone does not contaminate processed products or generate any hazardous waste. The paper presents a significant number of studies on the use of ozone to dissolve gold and other noble metals in mineral acids showing an increase in the extraction of metals into the solution. The cyanide and thiourea leaching of gold from mineral raw materials with the replacement of oxygen with ozone was investigated. The paper provides the results of the vat and heap leaching of non-ferrous and noble metals using ozone obtained by air or oxygen irradiation with ultraviolet light, in particular with the use of photoelectrochemical treatment. These results were used as a basis for patenting new technologies. The effectiveness of ozone used in the flotation concentration of mineral raw materials, purification and detoxification of solutions and solid products of metallurgical processing, regeneration of other oxidants, metal extraction from process solutions was evaluated. The results of studies on using ozone for the vat leaching of metals from refractory sulfide ores and sulfide beneficiation concentrates in an acid solution, and the study of the ozone-assisted oxidation

kinetics of copper, iron, zinc, and molybdenum sulfide minerals are summarized. The paper provides and analyzes the results of using ozone in a combination with other oxidants – hydrogen peroxide and iron (III) ions – for metal extraction from sulfide mineral raw materials in a sulfuric acid. According to the results of most of the studies carried out, it can be concluded that the use of ozone is effective for metal extraction from mineral raw materials as it improves process performance (metal extraction into the solution, selectivity of metal extraction from complex raw materials), and reduces processing time.

Keywords: ozone, oxidizer, non-ferrous metals, noble metals, minerals, sulfides, mineral raw materials, hydrogen peroxide, iron ions, acid, oxidation, dissolution, leaching, flotation, solution cleaning.

Krylova L.N. – Cand. Sci. (Eng.), Leading expert, Department «Enrichment and processing of minerals and technogenic raw materials», National University of Science and Technology «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4).

Email: krulov@yandex.ru.

For citation: Krylova L.N. Efficiency of using ozone for extraction of metals from mineral raw materials. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 2. P. 4–15 (In Russ.).

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-2-4-15.

Тенденциями развития металлургической промышленности России в стратегии до 2030 г. являются ресурсосбережение, повышение рентабельности и качественных характеристик продукции, снижение негативного воздействия на окружающую среду. Применение озона для интенсификации процессов извлечения металлов из минерального и техногенного сырья позволяет снизить образование вредных отходов и загрязнение продуктов переработки, так как непрореагировавший озон разлагается на безопасный кислород или может быть возвращен в процесс.

Озон — сильный окислитель, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) которого в кислой среде превосходит потенциал хлора в 1,52 раза. При разложении озона в кислой среде образуются еще более сильные окислители — атомарный кислород, озонид-ионы, гидроксильные радикалы, ОВП которых в 1,17, 1,2 и 1,35 раза больше, чем у озона. Благодаря высокому сродству к электрону (1,9–2,7 эВ) озон способен окислять большое количество неорганических веществ [1], в том числе упорных минералов. При использовании озона для извлечения металлов в раствор достигается высокая интенсивность окисления даже при небольшой температуре, в результате сокращаются продолжительность процесса и расход электроэнергии, повышается рентабельность переработки по сравнению с применением хлора.

Озон можно производить непосредственно на месте его применения, исключая затраты на транспортировку реагента. Его синтезируют из кислорода воздуха в электрическом разряде высокого напряжения (коронный, барьерный или поверхностный), а также в результате ультрафиолетового (УФ) облучения. Конструкции современных промышленных озонаторов, их марки и характери-

стики, а также предприятия, выпускающие генераторы озона, представлены в монографии [2]. На получение 1 кг озона ранее требовалось большое количество электроэнергии (14–18 кВт·ч), поэтому его использование было экономически целесообразно для извлечения дорогих металлов. Сейчас разработаны озонаторы, потребляющие 4–5 кВт·ч электроэнергии на синтез 1 кг озона и производящие озон концентрацией до 200–250 мг/л [2], что повышает рентабельность его применения для извлечения металлов.

Цель настоящей работы состояла в обобщении результатов исследований применения озона для интенсификации извлечения цветных, редких и благородных металлов из руд, концентратов обогащения и техногенного сырья, а также в оценке эффективности и целесообразности его использования.

Влияние воздействия озона на флотационное обогащение

Исследований возможности применения озона для флотационного обогащения немного, чаще используется воздействие УФ-облучения, фотоэлектрохимической обработки и наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ), при которых образуется озон.

Исследования, выполненные в 1973 г. в НИИ «Казмеханобр» (Респ. Казахстан), показали, что при использовании оборотной воды, насыщенной озоном до 1,4 мг/л, для флотационного обогащения окисленной саянской руды извлечение меди в концентрат повысилось на 1,1–1,3 % без ухудшения качества, а ее потери с хвостами снизились на 2–3 %. Небольшое изменение показателей флотации объясняется низкой концентрацией озона

в оборотной воде, так как при $t = 20\div 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ в воде может раствориться 400—690 мг/л озона.

В результате замены цианида при флотационном обогащении свинцово-цинковых сульфидных руд озонированием пульпы извлечение свинца может вырасти на 3,7 % при расходе озона менее 60 г/т руды [3]. Авторы объясняют депрессию сфалерита образованием в воде при озонировании практически нерастворимого гидроксида цинка, обволакивающего поверхность минерала и препятствующего закреплению на ней собирателя. Способ реализован в 1990-х годах на опытно-промышленной установке на Садонском свинцово-цинковом комбинате с производством озона 0,5 кг/ч и расходом 20—30 г/т руды.

Вследствие воздействия УФ-излучения на пульпу полиметаллических руд с реагентами в течение всего процесса флотации повышаются избирательность закрепления флотореагентов на поверхности минералов и селективность разделения полезных компонентов. При обогащении свинцово-цинковой руды в результате УФ-облучения увеличивается содержание свинца в концентрате на 1,2 % и уменьшается содержание цинка на 3,5 % с незначительным ростом извлечения свинца в концентрат. Такой результат авторы [4] объясняют разрушением озоном и соединениями «активированного кислорода», образуемых при УФ-облучении, связей металлов с другими компонентами.

Вследствие окисления поверхности минералов озоном повышаются образование флотационных комплексов с реагентами и эффективность флотационного обогащения руды, содержащей золото и сульфидные минералы. Окисление минералов происходит перед флотацией при смешивании пульпы с газовой эмульсией, в которой присутствуют озон и другие окислители [5]. Газовую эмульсию получают фотоэлектрохимическим методом, пропуская воду через анодную камеру проточного мембранного электролизера с УФ-облучением.

При воздействии наносекундных электромагнитных импульсов образуется озон, изменяются состав и свойства поверхности сульфидных минералов, в том числе валентное состояние серы, флотуемость, сорбционная активность и интенсивность растворения сульфидов [6]. Исследования показали, что пирротин окисляется с формированием оксидов, гидроксидов, сульфатов 2- и 3-валентного железа, на пентландите образуется элементная сера, что обеспечивает контрастность

электрохимических, сорбционных и флотационных свойств минералов. Установлено, что обработкой МЭМИ интенсивностью 10^3 имп. влажного пирротина в щелочной среде флотуемость минерала снижается максимально на 8,5 %, а при 10^4 имп. она повышается на 13,5 %. Полученные результаты могут использоваться для флотационного разделения пирротина и пентландита.

При УФ-облучении в течение 6—12 мин пульпы флотации биметаллических и других более сложных типов руд во время подачи реагентов показатели флотационного обогащения возрастают в 15—20 раз за счет увеличения доли вскрытых минералов по сравнению с исходной рудой [7].

Эффективность действия озона на флотационное обогащение определяется окислением поверхности минералов и образованием соединений, изменяющих флотационные свойства, и, как следствие, приводит к увеличению доли вскрытых минералов.

Применение озона для извлечения металлов из растворов

Применение озона для извлечения металлов из растворов, в частности с целью очистки технологических растворов, а также регенерации реагентов-окислителей, изучали многие исследователи.

В 1940 г. опубликованы данные по очистке сульфатных цинковых растворов от железа озонированием, в результате которого ионы Fe(II) окисляются до Fe(III) и осаждаются, после чего из раствора извлекается Zn [8]. Аналогично [9] озон использован для осаждения железа из растворов выщелачивания сульфидных цинковых концентратов в растворе серной кислоты сульфатом железа (III). После осаждения железа цинк из раствора извлекается электролизом, выделенный Fe-осадок повторно направляется на выщелачивание. При использовании озона для удаления железа из раствора выщелачивания цинка концентрация Fe(II) снижается с 7,45 до 0,51 г/л за 80 мин при pH = 3. Установлено, что окисление Fe(II) озоном контролируется химической реакцией, ключевыми параметрами которой являются скорость растворения O_3 , pH и начальная концентрация Fe. Отмечается [10], что замена оксида марганца озоном приводит к снижению затрат на очистку и повышению эффективности тока при электролизе цинка. Также в технологии получения оксида алюминия раствор кислотного выщелачивания руды можно очищать

окислением железа озоном до 3-валентной формы и последующим его осаждением [11].

Озонированием предложено [12] удалять ионы марганца из кислых сульфатных растворов автоклавного выщелачивания цинковых концентратов. Марганец в растворе окисляется озоном при температуре 30–40 °С до нерастворимого диоксида марганца и осаждается, цинк из раствора извлекается электролизом. Концентрация марганца за 45 мин барботирования озоном снижается с 5 до 0,35 г/л, осадок содержит 55 % Mn и 1,6 % Zn.

В работе [13] показано, что после 5-минутной обработки при $t = 60$ °С озоном растворов, образующихся на заключительной стадии переработки селенсодержащих шламов, извлекается 97 % Se, а с использованием воздуха — 38 %.

Барботирование озонкислородной смесью пульпы сульфидного медного концентрата в растворе H_2SO_4 позволяет повысить скорость извлечения металлов за счет регенерации окислителя сульфидов — ионов Fe(III), и сохранения высокой его концентрации. На окисление 1 г Fe(II) при $pH \sim 1,5\div 2,0$ расходуется 0,57 г озона, продолжительность окисления составляет 30–45 мин при концентрации ~ 10 г/л железа [14].

Получение диоксида марганца возможно озонированием растворов азотной или серной кислот чанового выщелачивания восстановленной марганцевой руды при $t = 70\div 80$ °С в течение 10–12 с, при этом кроме MnO_2 образуется кислота, которая возвращается в процесс. Расход озона составляет 0,5 т на получение 1 т марганца, степень поглощения озона — 85–90 % [15].

Озонированием кислого раствора выщелачивания огарка окислительного обжига ванадийсодержащих конверторных шлаков можно максимально и селективно извлечь марганец в виде Mn-концентрата и при взаимодействии кека кислотного выщелачивания с водным раствором аммиака получить осадок ванадата аммония [16]. Из раствора выщелачивания огарка, содержащего 12,5 г/л марганца и 0,5 г/л ванадия, диспергированием озон-воздушной смеси с расходом озона 1 г/(л·ч) получен Mn-концентрат, содержащий 80 % MnO_2 и 1,6 % V_2O_5 .

Установлено [17], что при замене озоном гипохлорита натрия или хлора в сложной технологии выделения галлия из оборотных алюминатных растворов извлечение особо чистого галлия увеличивается на 40 %, а расход гранулированного алюминия снижается на 20 %. Разработан метод повы-

шения извлечения галлия, который опробован на опытно-промышленной установке Павлодарского завода (Респ. Казахстан). Окупаемость технологии в промышленном масштабе, по проведенным в ГосНИИ «Казмеханобр» расчетам, составит около 1 года при довольно большом расходе озона ~ 80 кг/ч, который проблематично синтезировать даже в настоящее время.

С использованием озона можно селективно извлекать металлы из кислого раствора выщелачивания скраба положительного электрода в зависимости от величины pH раствора: марганец при $pH = 0\div 2$, кобальт при $pH = 3\div 5$, никель при $pH = 7\div 9$, с образованием оксидных осадков и осаждением примесей гидроксидов железа, меди и алюминия [18].

Растворение благородных металлов с использованием озона

Одним из основных направлений, с которого начинались исследования применения озона в металлургии, является выщелачивание золота и других благородных металлов в водных растворах минеральных кислот, а также в растворах цианида и тиокарбамида.

Для повышения извлечения металлов из руды в раствор, в том числе золота, никеля, кобальта, меди, вольфрама, еще в 1908 г. [19] предложено после обжига руд или минералов, содержащих сульфиды или арсенаты металлов, использовать хлор или хлорирующий агент, например соляную кислоту, одновременно или последовательно с озоном.

В книге В.В. Караффа-Корбутт [20], изданной в 1912 г. в Санкт-Петербурге, приведены данные, что «соляная кислота, не действующая на золотоносные горные породы, начинает при пропускании тока озона хорошо растворять золото» и что озон активно окисляет сульфидные минералы металлов в растворе.

Извлечение золота повышается при замене обжига углистой руды и концентратов на чановое выщелачивание в растворе минеральной кислоты с участием озона при $pH = 0,5\div 1,8$, $t = 10\div 30$ °С, содержании руды в пульпе 35–50 %, добавлении хлорида, например NaCl, до концентрации $\sim 5\div 20$ %. Извлечение золота за 5–9 ч озонирования составляет 92–95 % при поглощении озона 10–20 кг на 1 т руды [21].

Авторами [22] заявлено существенное увеличение извлечения драгоценных металлов (золо-

та, серебра, платины, иридия, родия, палладия, осмия и рутения) при барботировании упорного минерального сырья в кислом растворе газовой фазой «активированного кислорода», получаемой в УФ-реакторе, при ОВП = 2,4 В. Обязательным условием является использование газа следующего состава: озон — до 70 %, гидроксил-радикал — не менее 20 %, атомарный кислород, пероксид водорода, димеры и тримеры — более 5 % каждого. Утверждается, что под действием такого газа разрушаются все минералы, кроме кварцита, а металлы вскрываются и становятся доступны для выщелачивания. Заметим, что получить указанный состав газа действием УФ-облучения невозможно, так как при такой обработке концентрация озона не превышает 1 % и теоретически может достичь 10 % [23], отсюда следует, что практически этот метод не реализуем.

По результатам исследований известно, что из руд, концентратов обогащения и металлолома селективно выщелачиваются в растворе серной кислоты кобальт, никель и медь при барботировании кислородом, серебро при барботировании озонкислородным газом, а при добавлении соляной кислоты растворяются золото и палладий. За 10 ч обработки извлекается до 100 % драгоценных металлов при расходе озона ~ 400 г на 1 кг золота [24].

В работе [25] изучена кинетика растворения золота и палладия из металлических отходов в растворе соляной кислоты концентрацией ~0,1 М с непрерывной подачей озона при температуре окружающей среды. Установлено, что металлы переходят в раствор с образованием AuCl_4^- и PdCl_4^{2-} . Растворение золота незначительно при концентрации $\text{Cl}^- < 0,01$ М и палладия при $< 0,05$ М. Кинетика растворения контролируется массопереносом озона к границе раздела твердое—жидкость по зависимости 1-го порядка от концентрации растворенного озона. Скорость выщелачивания золота возрастает при повышении температуры до 40 °С и снижается при ее большем значении, что авторы [25] объясняют меньшей растворимостью озона. Расход электроэнергии на процесс составил 4—8 кВт·ч на 1 кг извлеченных в раствор золота и палладия.

Для выщелачивания золота, серебра и платины в водный раствор сильной кислоты из измельченной руды используется озон, полученный УФ-облучением кислорода, вместе с пероксидом водорода и персульфат-анионами при ОВП $\geq 2,5$,

$\text{pH}_{\text{исх}} < 0,7$, концентрациях озона в растворе 0,75—2,0 мг/л, персульфат-анионов — 0,04÷0,42 %, пероксида водорода — 0,03÷0,1 % [26].

Платина, палладий и золото из магнетитовой руды извлекаются в концентрированные хлоридные растворы с непрерывной подачей озона, магнетит при этом не разрушается. При атмосферном давлении и температуре ниже 30 °С извлечение в раствор за 3 ч выщелачивания составило Pt ~ 90 %, Pd ~ 70 %, Au ~ 50 % [27].

Для извлечения металлов из упорного пиритсодержащего сырья предложено [28] применить обжиг и последовательно 3 этапа хлоридного выщелачивания: сначала в соляной кислоте, затем с добавлением кислорода, и заключительное — для растворения золота и серебра в растворе хлорида щелочных или щелочно-земельных металлов концентрацией 50—200 г/л при $t = 20\div40$ °С, $\text{pH} = 2\div2,5$, ОВП > 850 мВ и присутствии озона и других сильных окислителей. По этой технологии извлечение золота за 2—3 ч озонирования составило 92—99 %.

Ученые из Мексики [29] разработали способ селективного извлечения металлов платиновой группы и драгоценных металлов из минералов и отходов выщелачиванием в растворе солей хлорида, например натрия, в следующих условиях: концентрация хлорида до 5 М, температура до 50 °С, барботирование озонкислородной или озонозооной газовой смесью, обеспечивающей подачу 175 мг/мин озона на 1 л раствора, продолжительность до 6 ч. Авторами отмечается экономия энергии по сравнению с другими методами.

Для повышения извлечения в раствор золота из упорных серебросодержащих руд, концентратов и вторичного сырья выщелачивание проводят с использованием озонозооной смеси, аминокислоты и тиокарбамида в растворе азотной кислоты концентрацией 0,1—0,7 М [30]. При этом озон непрерывно генерирует другие окислители минералов — нитратные формы Ag(II) и Fe(III), поступающих в раствор из сырья при действии азотной кислоты в виде Ag(I) и Fe(II). При растворении минералов вскрывается тонковкрапленное золото, а окисление озоном обеспечивает отсутствие на нем железистых пленок. При совместном действии тиокарбамида и аминокислоты более полно извлекается золото, ассоциированное с минералами железа, мышьяка и сурьмы. Извлечение золота более 90 % достигнуто за 0,4—2,5 ч при $t = 60\div98$ °С, Т : Ж = 1 : 1÷1 : 10, подаче озонозооной смеси

с концентрацией озона до 180 мг/л со скоростью 0,1—1,5 аппаратных объемов в минуту, концентрациях аминокислоты (предпочтительно глицина) — 0,05÷0,45 моль/л, тиокарбамида — 0,05÷0,45 моль/л при мольном отношении от 1 : 1 до 1 : 3.

Процесс цианирования интенсифицируется при использовании озона вместо кислорода вследствие большей его растворимости в водных растворах (0,57 г/л O_3 и 0,009 г/л O_2 при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) и большей окисляющей способности. В 1908 г. сообщалось [31], что в результате небольших добавок озона в раствор цианистого калия растворение золота повышается в 1,5—2,0 раза, а серебра — в 3 раза по сравнению с использованием кислорода. В 1937 г. известным ученым Плаксиным И.Н. была показана эффективность применения озона для увеличения окислительного потенциала и интенсификации процесса автоклавного цианирования золота и серебра. Согласно исследованиям после предварительной обработки пирита озоном извлечение содержащегося в нем серебра цианированием повышается на 10—12 %, золота — на 7—11 % [32] и даже больше 25 % [33, 34], при этом расход цианида и продолжительность цианирования снижаются. По результатам исследований растворения содержащихся в угле халькопирита и пирита при окислении озоном сделаны выводы о перспективности его использования для обессеривания угля [32].

Показано [35], что извлечение золота и серебра из руд и концентратов тиокарбамидным выщелачиванием повышается при барботировании пульпы озонсодержащим газом. Определены оптимальные условия комплексообразования, при которых за 3,5 ч извлекается 97,7 % золота.

В Забайкальском госуниверситете (г. Чита) изучено применение озона для кучного выщелачивания золота и других сопутствующих металлов, разработано и запатентовано несколько технологий. Предложено использовать взаимодействие руды с растворами и водогазовыми эмульсиями, содержащими озон, или продувку штабеля руды озонсодержащим газом. Повышение сквозного извлечения золота на 15,2—28,0 % из упорных руд достигнуто при комбинированном кучно-кюветном выщелачивании с использованием фотоэлектроактивированных растворов и водогазовых эмульсий, полученных барботированием облученного УФ воздуха или кислорода в сочетании с электрохимическими воздействиями, в результате которых образуются озон и продукты его разложения

[36]. Для извлечения золота предложено орошать штабель агломерированной руды окисляющими растворами карбоната или гидрокарбоната щелочных металлов, содержащими активный кислород, в составе которого присутствуют озон и другие кислородсодержащие окислители, полученные в разработанном фотоэлектрохимическом реакторе — электролизере с облучением УФ-светом. В другом варианте извлечения золота осуществляется продувка штабеля руды, агломерированной с добавлением раствора цианида, подогретым сжатым воздухом с химически активным газом, содержащим озон [37].

Большинство исследователей отмечают высокий окислительный потенциал, создающийся в присутствии озона, необходимый для растворения золота и других благородных металлов, и высокое извлечение металлов, достигающее 92—100 %.

Использование озона для извлечения цветных металлов из сульфидов

Из-за высокой стоимости получения озона исследования его применения для извлечения цветных металлов начались позже, чем благородных, — в 1970-х годах.

Первые исследования кинетики растворения сульфидов цинка, железа, меди и свинца с участием озона в растворах серной кислоты выполнены в МИСиС (г. Москва) в 1969—1972 гг. [38]. Были определены порядок реакции растворения $CuFeS_2$, ZnS , CuS и FeS_2 по озону и параметры окисления: концентрация кислоты 30—40 г/л, $t = 20\div60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Установлено, что озон непосредственно окисляет сульфиды, и его расход на растворение 1 т сфалерита составляет 2,2 т, пирита — 3,4 т, халькопирита — 2,4 т. Для промышленного внедрения процесса такой расход слишком велик и трудно реализуем, учитывая, что теоретический расход озона составляет 0,5—0,6 т на окисление 1 т сульфида, а также большую энергоемкость синтеза озона. Учеными из Армении в 1970—1980-х годах проведена серия исследований окисления озоном сульфидов меди и железа, медных шламов и молибденита в растворе серной кислоты. Изучена кинетика окисления озоном сульфидов меди и железа и определены условия извлечения в раствор 96—98 % металлов из медного концентрата: продолжительность 3 ч, $T : Ж = 1 : 5$, $t = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[H_2SO_4] = 10,5\text{ \%}$ при концентрации озона 100 мг/л

[39]. По результатам исследований разработана технология переработки сульфидных медных концентратов с использованием озонОВОЗДУШНОЙ смеси, которая была успешно внедрена в 1980-х годах на Алавердском горно-металлургическом комбинате (Армения).

Авторы [40, 41] считают, что озон — лучший окислитель для выщелачивания меди из халькопирита, который может использоваться для промышленной переработки. Установлено отсутствие элементной серы на поверхности сульфидов при окислении халькопирита с участием озона в растворе кислоты и снижение скорости выщелачивания при уменьшении температуры из-за меньшей растворимости озона.

Исследовано взаимодействие озона с молибденитом и халькозином в кислых, нейтральных и щелочных растворах [42]. Молибденит с высокой скоростью растворяется в сернокислом растворе при барботировании озонсодержащим газом и низкой температуре. Определены оптимальные условия выщелачивания: температура 45 °С, время процесса 5 ч, при которых извлечение Мо в раствор достигает 99 %, и предложена новая технология переработки молибденового концентрата.

При добавлении озона в воздух скорость растворения молибденита в щелочной среде NaOH возрастает на 2 порядка [43]. Наибольшая скорость растворения достигается при температуре 35 °С, концентрации озона в воздухе 1,5 об.%, концентрации щелочи 0,18 моль/л. Энергия активации процесса при $t = 15\div 35$ °С составляет 25 кДж/моль, порядок реакции по озону — 0,5, скорость окисления лимитируется внешней диффузией, подводом ОН-радикалов к минералу. Показано, что окисление молибденита в щелочном растворе происходит продуктами распада озона, в частности пероксидом водорода и ОН-радикалами.

За 3 ч барботирования воздухом пульпы сульфидного концентрата в растворе серной кислоты извлекается 4—5 % цинка, а при использовании озонОКИСЛОРОДНОЙ смеси — 45÷50 % металла [44]. Максимальное извлечение цинка (65—75 %) достигается при $T : Ж = 10 : 7$, $t = 50\div 75$ °С, $[H_2SO_4] = 100$ г/л.

С помощью озона селективно выщелачиваются из синтетической смеси сульфидов медь и никель в зависимости от концентрации серной кислоты [44]. Установлены условия селективного растворения в соляной кислоте антимонита из комплексных руд, содержащих пирит, с участием озона [45].

Применение озона для извлечения металлов из несУльфидных минералов

Разработана технология переработки шламов, полученных при электролитическом рафинировании меди, содержащих кроме 0,2—0,6 % Cu от массы анода также Au, Ag, Se и Te [46]. Селен и теллур, присутствующие в основном в виде селенидов и теллуридов меди, затрудняют извлечение благородных металлов. Барботированием озонОВОЗДУШНОЙ смесью пульпы шламов в растворе серной кислоты при $T : Ж = 1 : 10$, $t = 20$ °С в течение 4,5 ч из 1 т шлама извлекается в раствор 0,25 т Cu, 0,05 т Se и 0,01 т Te в составе селенистой и теллуристой кислот, расход озона при этом составляет 60 кг на 1 т шлама. Из раствора последовательно осаждаются селен и теллур, скВОЗНОЕ их извлечение составляет 39 % и 33 % соответственно, из кЕКА выщелачивания извлекаются золото и серебро. Разработан проект реконструкции цеха по переработке медных электролитных шламов и создана опытно-промышленная установка по переработке шламов, получаемых на Алавердском горно-металлургическом комбинате [46].

С применением озона исследовано выщелачивание селена из шлама, содержащего 46 % Se и 4,2 % Te в водном содовом растворе [13]. Установлено, что интенсивность выщелачивания селена и извлечение его в раствор возрастают при увеличении концентрации соды до 42,6 г/л и температуры до 76 °С. При этом извлечение Se достигает 52 %. При дальнейшем повышении концентрации соды и температуры показатели значительно снижаются. Процесс идет интенсивно только первые 3—4 ч и затем замедляется. Авторы считают, что полученные результаты могут служить основой для разработки технологии выщелачивания селена из шламов.

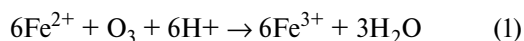
В работе [47] показана эффективность использования озонирования пульпы хромитовой руды или шлака производства феррохрома для перевода 3-валентного хрома в 6-валентный с целью обезвреживания отходов. Для выщелачивания хрома из шламов хроматного производства, содержащих до 7 % Cr, с целью утилизации токсичного Cr(IV) использовано озонирование. При барботировании озоном с концентрацией 10 мг/л пульпы шлама в воде растворение хрома за 30 мин повышается более чем в 2 раза, за 45 мин — в 3 раза и составляет 72,5 % [48]. Для достижения более высокого извлечения хрома необходимо

провести исследования в расширенном диапазоне параметров, таких как продолжительность процесса, концентрация озона и др. Расход озона и длительность процесса небольшие, и после проведения углубленных исследований можно рассматривать перспективу промышленной реализации.

Окислительные свойства озона также предложено использовать для селективного окисления минералов в водной среде и получения по отдельности сульфатов бария и стронция [49].

Применение озона в сочетании с другими окислителями

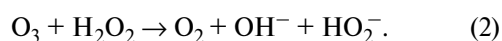
Сочетание озона с другими окислителями для извлечения металлов из сульфидных минералов и концентратов позволяет снизить расход озона, повысить скорость окисления и рентабельность переработки [50]. Целесообразно использование в качестве окислителя сульфидных минералов в растворе серной кислоты ионов Fe(III), так как железо присутствует почти во всех рудах и концентратах обогащения, при выщелачивании оно переходит в раствор, и его добавление не требуется. Ионы Fe(III) в кислой среде окисляют сульфиды металлов с переходом в Fe(II), которые окисляются озоном до Fe(III) по реакции



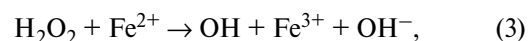
и снова взаимодействуют с минералами.

Расход озона на окисление железа значительно меньше, чем на окисление сульфидов. В присутствии в растворе ионов Fe(III) повышается средняя скорость извлечения меди из медных сульфидов с участием озона в ~1,5 раза и эффективность его использования, а также снижается длительность процесса.

При одновременном применении озона и пероксида водорода общая окислительная активность повышается, так как при их взаимодействии изменяются состав окислителей и механизм окислительного процесса — образуются OH⁻-радикалы, обладающие более высоким окислительным потенциалом в кислой среде:



Пероксид водорода с большой скоростью окисляет сульфиды металлов. При его взаимодействии с ионами железа в кислой среде образуется так называемый реактив Фентона:



содержащий более химически активные OH⁻-радикалы и ионы Fe(III), ускоряющие процесс окисления сульфидов.

Для достижения наибольшей скорости растворения сульфидов предложено применение сочетания трех окислителей — озона, пероксида водорода и ионов Fe(III) [50]. Определены параметры окисления сульфидов металлов с использованием сочетания окислителей. Оптимальная температура растворения сульфидов составляет 45—50 °С, в этих условиях ускоряется разложение озона и пероксида водорода с образованием более активных окислителей, повышается скорость химических реакций. При более высокой температуре средняя скорость извлечения металлов снижается, активизируются процессы обрыва цепи разложения озона и значительно возрастает его расход на извлечение металлов. Концентрация серной кислоты в диапазоне 40—80 г/л практически не влияет на скорость окисления сульфидов озоном и пероксидом водорода, и ее расход частично восполняется в результате окисления озоном образующейся элементной серы. Скорость растворения сульфидов возрастает при увеличении концентрации озона в озонкислородной смеси до 200 мг/л и ее расхода, в результате снижаются длительность процесса, удельный расход озона на извлечение металлов и коэффициент его использования. При увеличении концентраций железа (III) и пероксида водорода возрастает скорость растворения сульфидов и снижается расход озона на окисление. Оптимальное соотношение расходов озона и пероксида водорода на выщелачивание металлов составляет от 1 : 1 до 1 : 2. Извлечение меди в раствор из сульфидного медного концентрата при использовании сочетания озона с другими окислителями может достигать 92—97 %.

Заключение

С начала XX века проведено множество исследований по применению озона для извлечения большого спектра металлов: золота, серебра, палладия, меди, цинка, железа, никеля, кобальта, молибдена, марганца, сурьмы, ванадия, селена, теллура, хрома, галлия.

Опубликованы результаты воздействия на флотационное обогащение применения озона для извлечения металлов из растворов и регенерации

окислителей, растворения благородных металлов и сульфидных минералов цветных металлов и др.

Показано, что для флотационного обогащения требуются небольшая концентрация и расход озона, так как достаточно воздействовать только на поверхность минералов для изменения их состава и свойств — флотуемости и сорбционной активности. С целью воздействия на поверхность минералов озон можно получать ультрафиолетовым облучением, фотоэлектрохимической обработкой и нососекундными электромагнитными импульсами.

Применение озона эффективно для очистки технологических сернокислых растворов от железа и марганца, регенерации окислителя — ионов Fe(III), извлечения из растворов селена, марганца, галлия, а также селективного осаждения из растворов марганца, кобальта, никеля. Продолжительность озонирования растворов составляет менее 45 мин, а извлечение металлов из растворов достигает 97 %.

Показатели извлечения благородных металлов — серебра, золота, платины и палладия, с использованием озона сопоставимы с применением обжига и автоклавного выщелачивания. Растворение золота проводится в растворе минеральной кислоты с добавлением соляной кислоты или хлорида натрия либо с использованием пероксида водорода или персульфат-анионов. При температуре до 40 °C, pH = 0,5–1,8 за 4–16 ч извлечение металлов может достигать 92–100 %. Перспективно применение озона в процессах цианирования золота — извлечение повышается на 7–25 %, и тиокарбамидного выщелачивания — извлечение около 97 % за 3,5 ч.

Применение для извлечения золота кучным способом озона и других активных соединений кислорода, получаемых при облучении ультрафиолетом или путем фотоэлектроактивированной обработки, может быть не достаточно эффективно вследствие небольшой концентрации окислителей.

Использование озона позволяет при невысокой температуре растворять в кислоте самые упорные сульфидные минералы, такие как халькопирит и пирит, а также сфалерит, халькозин, молибденит. Определены кинетика и параметры выщелачивания металлов из сульфидных минералов для достижения извлечения 96–99 %: температура 45–50 °C, концентрация серной кислоты 30–40 г/л, концентрация озона более 100 г/м³, продолжительность процесса 3–10 ч.

Для снижения расхода озона и повышения интенсивности извлечения металлов в раствор из сульфидного минерального сырья целесообразно использовать озон в сочетании с другими окислителями — пероксидом водорода и ионами железа (III).

Таким образом, многочисленные исследования применения озона для извлечения металлов из минерального сырья, разработанные технологии и успешные опытно-промышленные испытания создали основу для их промышленного внедрения.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-05-00641\21.

Acknowledgments. *The studies were funded by the Russian Foundation for Basic Research as part of Scientific Project № 19-05-00641\21.*

Литература/References

1. Филиппов А.П., Нестеров Ю.В. Редокс-процессы и интенсификация выщелачивания металлов. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2009.
Filippov A.P., Nesterov Yu.V. Redox processes and intensification of metal leaching. Moscow: Ruda i Metally, 2009 (In Russ.).
2. Лунин В.В., Самойлович В.Г., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С. Теория и практика получения и применения озона: Монография. М.: МГУ, 2016.
Lunin V.V., Samoilovich V.G., Tkachenko S.N., Tkachenko I.S. Theory and practice of obtaining and using ozone: Monograph. Moscow: MGU, 2016 (In Russ.).
3. Чкония Т.К., Пурцеладзе Х.Г. Масленцова Т.А., Шишоашвили Э.Н., Чхайдзе И.В., Сванидзе М.И., Сванидзе Л.К., Авалиани М.А., Лежава Т.Т., Барнова Н.В. Применение озона для флотации полиметаллических сульфидных руд. *Неорганическая химия*. 2008. Т. 34. No. 2. С. 133–138.
Chkonina T.K., Putseladze H.G. Maslentsova T.A., Shishoashvili E.N., Chkhaidze I.V., Svanidze M.I., Svanidze L.K., Avaliani M.A., Lezhava T.T., Barnova N.V. Application of ozone for flotation of polymetallic sulfide ores. Russ. Inorganic Chemistry. 2008. Vol. 34. No. 2. P. 133–138.
4. Сыса А.Б., Афанасенко Е.Н., Афанасенко А.И. Способ флотационного обогащения: Пат. No. 2149689 (РФ). 2000.
Sysa A.B., Afanasenko E.N., Afanasenko A.I. Flotation beneficiation method: Pat. No. 2149689 (RF). 2000 (In Russ.).
5. Секисов А.Г., Кондратьев С.А., Татсиев А.П., Лавров А.Ю., Шкатов В.Ю., Хакулов В.А., Федоров А.С. Способ флотационного обогащения руд, содержащих суль-

- фидные минералы и золото: Пат. No. 2426598 (РФ). 2011.
- Sekisov A.G., Kondrat'ev S.A., Tapsiev A.P., Lavrov A.Yu., Shkatov V.Yu., Khakulov V.A., Fedorov A.S.* Method of flotation concentration of ores containing sulfide minerals and gold: Pat. No. 2426598 (RF). 2011 (In Russ.).
6. *Чантурия В.А., Иванова Т.А., Хабарова И.А., Рязанцева М.В.* Влияние озона при воздействии наносекундными электромагнитными импульсами на физико-химические и флотационные свойства поверхности пирротина. *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. 2007. No. 1. С. 91—99. *Chanturia V.A., Ivanova T.A., Khabarova I.A., Ryzantseva M.V.* Influence of ozone under the influence of nanosecond electromagnetic pulses on the physicochemical and flotation properties of the pyrrhotite surface. *Phiziko-technicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 2007. No. 1. P. 91—99 (In Russ.).
 7. *Александрова Т.Н., Ромашев А.О., Павлова У.М.* Способ флотационного извлечения редких металлов: Пат. No. 2612162 (РФ). 2017. *Alexandrova T.N., Romashev A.O., Pavlova U.M.* Method of flotation extraction of rare metals: Pat. No. 2612162 (RF). 2017 (In Russ.).
 8. *Чижиков Д.М., Френц Г.С.* К вопросу осаждения железа при очистке сульфатных растворов цинка. В сб.: *Юб. сб. трудов 1930—1940 Моск. ин-та «Цветметзолото» им. М.И. Калинина*. Вып. 9. М.—Л.: Госметаллургиздат, 1940. С. 462—467. *Chizhikov D.M., Frenz G.S.* On the issue of iron deposition in the purification of zinc sulfate solutions. In: *Yubileinyi sbornik trudov 1930—1940 Moskovskogo Instituta «Tsvetmetzoloto»*. Iss. 9. Moscow—Leningrad: Gosmetallurgizdat, 1940. P. 462—467 (In Russ.).
 9. *Шатунов И.С.* Способ выщелачивания цинка из сырых сульфидных цинковых и свинцово-цинковых концентратов: А.с. No. 63627 (СССР). 1944. *Shatunov I.S.* Method for leaching zinc from crude sulfide zinc and lead-zinc concentrates: Author's certificate No. 63627 (USSR). 1944 (In Russ.).
 10. *Qian Kun Jing, Xing Yu Liu, Jian Kang Wen.* A novel iron oxidation process in zinc leaching solution by ozone. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 900. P. 35—38. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.900.35.
 11. *Rendall J.S.* Process for production of alumina from ore bodies containing aluminum: Pat. No. 5997828 (USA). 1999.
 12. *Bolton G.L., Sefton V.B., Zubryckij N.* Removal of manganese ions from zinc and manganese containing solutions: Pat. No. 0013098 (EP). 1980.
 13. *Зинченко И.М., Яншина М.В., Беляев П.Г.* Исследование процесса выделения селена из селенидных растворов с помощью озона. В сб.: *Озон. Получение и применение*: Тез. докл. 2-й Всесоюзн. конф. М.: МГУ, 1991. С. 132—134. *Zinchenko I.M., Yanshina M.V., Belyaev P.G.* Study of the process of separating selenium from selenide solutions using ozone. In: *Ozone. Obtaining and application: Abstracts 2-nd All-Union. Conf.* Moscow: MGU, 1991. P. 132—134 (In Russ.).
 14. *Крылова Л.Н., Панин В.В., Воронин Д.Ю., Самосий Д.А.* Озон в гидрометаллургии. В сб.: *Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии*: Матер. 26-го Всероссийск. семинара (18 декабря 2003 г.). М.: Университет и школа, 2003. С. 58—66. *Krylova L.N., Panin V.V., Voronin D.Yu., Samosiy D.A.* Ozone in hydrometallurgy. In: *Ozone and other environmentally friendly oxidants. Science and technology: Mater. 26-th All-Russian Seminar (18 December 2003)*. Moscow: Universitet i Shkola, 2003. P. 58—66 (In Russ.).
 15. *Чкония Т.К.* Получение диоксида марганца озонированием марганецсодержащих растворов. В сб.: *Озон. Получение и применение*: Тез. докл. 2-й всесоюзн. конф. М.: МГУ, 1991. С. 136—137. *Chkonia T.K.* Obtaining manganese dioxide by ozonation of manganese-containing solutions. In: *Ozone. Obtaining and application: Abstracts 2-nd All-Union Conf.* Moscow: MGU, 1991. P. 136—142 (In Russ.).
 16. *Данилов Н.Ф., Кудряшов В.П., Седых А.М., Каменских А.А., Шашин А.К., Митянин Л.М., Зеленов В.Н., Коньшев А.А., Красавин А.П.* Способ переработки ванадийсодержащих конверторных шлаков: Пат. No. 2157420 (РФ). 2000. *Danilov N.F., Kudryashov V.P., Sedykh A.M., Kamenskikh A.A., Shashin A.K., Mityanin L.M., Zelenov V.N., Konyshev A.A., Krasavin A.P.* Method for processing vanadium-containing converter slags: Pat. No. 2157420 (RF). 2000 (In Russ.).
 17. *Давыдов И.В., Оленин А.Г., Чижиков С.Н., Насыров Н.Э.* Использование озона для очистки производственных алюминатных растворов от примесей органического происхождения. В сб.: *Озон. Получение и применение*: Тез. докл. 2-й Всесоюзн. конф. М.: МГУ, 1991. С. 95—96. *Davydov I.V., Olenin A.G., Chizhikov S.N., Nasyrov N.E.* The use of ozone for the purification of industrial aluminate solutions from organic impurities. In: *Ozone. Obtaining and application: Abstracts 2-nd All-Union Conf.* Moscow: MGU, 1991. P. 95—98 (In Russ.).
 18. *Lee H.W., Park K.S., Park S.K.* Method of recovering effective metal material from positive electrode scrap: Pat. No. 20150075253 (KR). 2015.
 19. *Rosalt H.* Improvements in or relating to the treatment

- of ores for the extraction of metals therefrom: Pat. No. 190725357 (GB). 1908.
20. *Karaffa-Korbutt V.B.* Озон и его применение в промышленности и санитарии. СПб.: Образование, 1912.
Karaffa-Korbutt V.V. Ozon and its application in industry and sanitation. St. Petersburg: Oblasovanie, 1912 (In Russ.).
 21. *Scheiner B.J., Lindstrom R.E.* Recovery of gold from ores: Pat. No. 3764650 (USA). 1973.
 22. *Van Antwerp W.P., Lincoln P.A.* Precious metal recovery using ozone: Pat. No. 4752412 (USA). 1988.
 23. *Лунин В.В., Самойлович В.Г., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С.* Озон в очистке сточных вод, удалении цианидов, гидрометаллургии: Монография. М.: МАКС пресс, 2019.
Lunin V.V., Samoilovich V.G., Tkachenko S.N., Tkachenko I.S. Ozone in waste water treatment, cyanide removal, hydrometallurgy: Monograph. Moscow: MAKSS press, 2019 (In Russ.).
 24. *Vinyals O.J., Roca V.A., Cruells C.M., Juan M.E., Casado G.J.* Selective metal leaching process: Pat. No. 1281779 (EP). 2003.
 25. *Viñals J., Juan E., Ruiz M., Ferrando E., Cruells M., Roca A., Casado J.* Leaching of gold and palladium with aqueous ozone in dilute chloride media. *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 81. No. 2. P. 142–151.
 26. *Pavlovich P.M., Hughes C.R., Woodley B.A.* Recovery of metals from ores. Pat. No. 2017073794 (USA). 2017.
 27. *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.
 28. *Менькин Л.И., Скурида Д.А., Зазимко В.А., Григорович М.М., Сухих В.А.* Способ комплексной переработки пиритсодержащего сырья: Пат. No. 2627835 (РФ). 2017.
Menkin L.I., Skurida D.A., Zazimko V.A., Grigorovich M.M., Sukhikh V.A. Method for complex processing of pyrite-containing raw materials: Pat. No. 2627835 (RF). 2017 (In Russ.).
 29. *Gomez R.J.T., Lavine G.T.L.* Selective extraction of platinum-group metals using chlorine and ozone concentrated solutions: Pat. No. 2015009846 (MX). 2016.
 30. *Меркулов И.А., Тихомиров Д.В., Жабин А.Ю., Апальков Г.А., Смирнов С.И., Дьяченко А.С., Малышева В.А., Кудрина Ю.В.* Способ извлечения золота из упорных серебросодержащих сульфидных руд, концентратов и вторичного сырья: Пат. No. 2657254 (РФ) 2018.
Merkulov I.A., Tikhomirov D.V., Zhabin A.Yu., Apalkov G.A., Smirnov S.I., Dyachenko A.S., Malysheva V.A., Kudrina Yu.V. Method for extracting gold from refractory silver-containing sulfide ores, concentrates and secondary raw materials: Pat. No. 2657254 (RF) 2018 (In Russ.).
 31. *Андреев Н.И.* К вопросу о растворении золота в цианистом калии. *Известия СПб политехнического института*. 1908. Т. 9. No. 19. С. 447–483.
Andreev N.I. On the dissolution of gold in potassium cyanide. *Izvestiya St-Petersburg Polytechnitseskogo Instituta*. 1908. Vol. 9. No. 19. P. 447–483 (In Russ.).
 32. *Carrillo-Pedroza F.R., Soria-Aguilar M.J., Salinas-Rodríguez E., Martínez-Luevanos A., Pecina-Treviño T.E., Dávalos-Sánchez A.* Oxidative hydrometallurgy of sulphide minerals. *Recent Researches in Metallurgical Engineering — From Extraction to Forming*. 2012. P. 25–42. DOI: 10.5772/36107.
 33. *Salinas E., Rivera I., Carrillo R., Patiño F., Hernández J., Hernández L.E.* Mejora del proceso de cianuración de oro y plata, mediante la preoxidación de minerales sulfurosos con ozono. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 2004. Vol. 48. P. 225–356.
 34. *Elorza-Rodríguez E., Nava-Alonso F., Jara J., Lara-Valenzuela C.* Treatment of pyritic matrix gold—silver refractory ores by ozonization—cyanidation. *Miner. Eng.* 2006. Vol. 19. No. 1. P. 56–61.
 35. *Чтян Г.С., Вартамянц С.А., Аджемьян О.А., Андреасян Д.Р., Бабалян Г.Г.* О возможности перевода золота в кислый раствор тиокарбамида под действием озона. *Арм. хим. журнал*. 1976. Т. 29. No. 3. С. 225–228.
Chityan G.S., Vartanyants S.A., Adzhemyan O.A., Andreyasyan D.R., Babayan G.G. On the possibility of transferring gold into an acidic solution of thiocarbamide under the influence of ozone. *Armjanskii Khimicheskii Journal*. 1976. Vol. 29. No. 3. P. 225–228 (In Russ.).
 36. *Шумилова Л.В.* Комбинированные методы кюветного и кучного выщелачивания упорного золото-содержащего сырья на основе направленных фотоэлектрохимических воздействий: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Чита: ЗабГУ, 2010.
Shumilova L.V. Combined methods of cuvette and heap leaching of refractory gold-bearing raw materials based on targeted photoelectrochemical effects: Abstract of Dis. ... Dr. Sci. (Eng.). Chita: ZabGU, 2010 (In Russ.).
 37. *Секисов А.Г., Мязин В.П., Лавров В.Ю., Попова Г.Ю.* Перспективы кучного выщелачивания золота из упорных руд и техногенного минерального сырья с использованием фотоэлектрохимического синтеза активных реагентных комплексов в рабочих растворах. *ГИАБ*. 2015. No. 5. С. 155–159.
Sekisov A.G., Myazin V.P., Lavrov V.Yu., Popova G.Yu. Prospects for heap leaching of gold from refractory ores and technogenic mineral raw materials using photo-

- electrochemical synthesis of active reagent complexes in working solutions. *GIAB*. 2015. No. 5. P. 155—159 (In Russ.).
38. Меркулова В.П. Исследование взаимодействия сульфидных минералов тяжелых цветных металлов с озонированными сернокислыми растворами: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 1969.
Merkulova V.P. Investigation of the interaction of sulfide minerals of heavy non-ferrous metals with ozonized sulfuric acid solutions: Abstract of Dis. ... Cand. Sci. (Eng.). Moscow: MISIS, 1969 (In Russ.).
 39. Егоян С.Х. Интенсификация процессов окисления меди, цинка и медьсодержащих соединений в кислой среде озоном: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ереван: ЕГУ, 1984.
Egoyan S.Kh. Intensification of oxidation processes of copper, zinc and copper-containing compounds in an acidic medium with ozone: Abstract of Dis. ... Cand. Sci. (Chem.). Yerevan: ESU, 1984 (In Russ.).
 40. Havlik T., Skrobjan M. Acid Leaching of chalcopyrite in the presence of ozone. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1990. Vol. 29. P. 133—139. DOI:10.1179/000844390795576102.
 41. Havlik T., Dvorscikova J., Ivanova Z., Kammel R. Sulphuric acid chalcopyrite leaching using ozone as oxidant. *Metall.* 1999. Vol.53. No. 1-2. P. 57—60.
 42. Акопян С.З. Исследование процессов окисления озоном сульфидов молибдена, вольфрама, рения, меди в водной среде: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ереван: ЕГУ, 1979.
Akopyan S.Z. Investigation of the processes of ozone oxidation of molybdenum, tungsten, rhenium, copper sulfides in an aqueous medium: Abstract of Dis. ... Cand. Sci. (Chem.). Yerevan: ESU, 1979 (In Russ.).
 43. Медведев А.С., Сократова Н.Б., Литман И.В., Зеликман А.Н. Кинетика окислительного выщелачивания молибденита в щелочной среде с использованием озона. *Изв. вузов. Цветная металлургия*. 1985. No. 5. С. 50—56.
Medvedev A.C., Sokratova N.B., Litman I.V., Zelikman A.N. Kinetics of oxidative leaching of molybdenite in an alkaline medium using ozone. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya*. 1985. No. 5. P. 50—56 (In Russ.).
 44. Смирнов И.И. Селективное выщелачивание меди и никеля из смеси сульфидов в присутствии озона. В сб.: *Озон. Получение и применение*: Тез. докл. 2-й Всесоюзн. конф. М.: МГУ, 1991. С. 133—134.
Smirnov I.I. Selective leaching of copper and nickel from sulfides in the presence of ozone. In: *Ozone. Obtaining and application*: Abstracts 2-nd All-Union Conf. Moscow: MGU, 1991. P. 133—134 (In Russ.).
 45. 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.
 46. 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. Deconditioning of electrolyte slags from copper chemical production using ozone. In: *Mater. 2-nd Mezhvuzovskoi. Conf. po Ozonu*. Moscow: MGU, 1977. P. 153—156 (In Russ.).
 47. Merwe W., Beukes J. Cr(VI) formation during ozonation of Cr-containing materials in aqueous suspension — implications for water treatment. (Ed. Water S.A.). 2012. Vol. 38. No. 4. P. 505—510.
 48. Колесова О.В., Островский С.В., Басов В.Н., Ципнер А.А. Поисковые исследования по извлечению 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., Tsipper A.A. Exploratory research on the extraction of chromium from sludge chromate production. *Vestnik PNIPU Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya*. 2014. No. 4. P. 76—90 (In Russ.).
 49. Fonrobert E. *Das Ozone*. Stuttgart: Verlag von Ferdinand Enke, 1916.
 50. Крылова Л.Н., Рябцев Д.А. Способ переработки минерального сырья, содержащего сульфиды металлов: Пат. No. 2739492 (РФ). 2020.
Krylova L.N., Ryabtsev D.A. Method for processing mineral raw materials containing metal sulfides: Pat. No. 2739492 (RF). 2020 (In Russ.).