



Оптимизация процессов низкотемпературного серно-кислотного выщелачивания халькопирита и пирита

М.А. Третьяк, К.А. Каримов, У.Р. Шарипова, А.В. Крицкий, Д.А. Рогожников

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

✉ Максим Алексеевич Третьяк (m.a.tretiak@urfu.ru)

Аннотация: В работе представлены результаты исследования процессов окислительного выщелачивания халькопирита (CuFeS_2) и пирита (FeS_2) в серно-кислой среде при низких температурах с добавлением ионов меди (Cu^{2+}) и железа (Fe^{3+}). Методом ортогонального планирования эксперимента установлены оптимальные условия процесса, обеспечивающие максимальную степень деструкции сульфидной матрицы и извлечение ценных металлов. Эксперименты проводились при постоянной температуре 100 °С. Исследовались следующие параметры: парциальное давление кислорода (0,2–0,75 МПа), концентрации серной кислоты (10–50 г/дм³), ионов Fe^{3+} (2–10 г/дм³) и Cu^{2+} (1–3 г/дм³), а также продолжительность процесса (60–240 мин). Состав исходных минералов и продуктов выщелачивания анализировали методами рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, рентгенофазового анализа и атомно-абсорбционной спектрометрии. Установлено, что максимальное извлечение меди из халькопирита (55 %) достигается при следующих условиях: парциальном давлении O_2 – 0,25 МПа, исходных концентрациях H_2SO_4 – 50 г/дм³, Cu^{2+} – 1 г/дм³, Fe^{3+} – 2,5 г/дм³, продолжительности процесса – 240 мин. Максимальная степень окисления пирита составила 56 % при парциальном давлении кислорода 0,75 МПа, исходных концентрациях H_2SO_4 – 50 г/дм³, Cu^{2+} – 2 г/дм³ и Fe^{3+} – 10 г/дм³. Установлено, что продолжительность и давление кислорода оказывают наиболее значимое влияние на степень разложения халькопирита и пирита ($p < 0,05$). Выявлены особенности взаимодействия ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} : избыток Fe^{3+} (>10 г/дм³) приводит к гидролизу и снижению эффективности выщелачивания халькопирита, тогда как Cu^{2+} способствует частичному образованию вторичных сульфидов меди. Выведены уравнения регрессии ($R^2 = 0,98$ для халькопирита и $R^2 = 0,96$ для пирита), адекватно описывающие процесс.

Ключевые слова: халькопирит, пирит, медь, железо, автоклав, выщелачивание, серная кислота, кислород.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00838, <https://rscf.ru/project/25-29-00838/>

Для цитирования: Третьяк М.А., Каримов К.А., Шарипова У.Р., Крицкий А.В., Рогожников Д.А. Оптимизация процессов низкотемпературного серно-кислотного выщелачивания халькопирита и пирита. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(3):16–27. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-16-27>

Optimization of low-temperature sulfuric acid leaching of chalcopyrite and pyrite

М.А. Третяк, К.А. Каримов, У.Р. Шарипова, А.В. Крицкий, Д.А. Рогожников

Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Yeltsin

19 Mira Str., Ekaterinburg 620002, Russia

✉ Максим А. Третяк (m.a.tretiak@urfu.ru)

Abstract: This study presents the results of oxidative leaching of chalcopyrite (CuFeS_2) and pyrite (FeS_2) in a sulfuric acid medium at low temperature in the presence of copper (Cu^{2+}) and iron (Fe^{3+}) ions. Using orthogonal experimental design, the optimal conditions were identified to maximize sulfide matrix decomposition and valuable metal recovery. Experiments were conducted at a constant temperature

of 100 °C. The parameters investigated included partial oxygen pressure (0.2–0.75 MPa), concentrations of sulfuric acid (10–50 g/dm³), Fe³⁺ ions (2–10 g/dm³), Cu²⁺ ions (1–3 g/dm³), and leaching time (60–240 min). The composition of the feed minerals and leach products was analyzed by X-ray fluorescence (XRF) analysis, X-ray diffraction (XRD) analysis, and atomic absorption spectrometry (AAS). Maximum copper recovery from chalcopyrite (55 %) was achieved under the following conditions: O₂ partial pressure of 0.25 MPa, initial concentrations of H₂SO₄ – 50 g/dm³, Cu²⁺ – 1 g/dm³, Fe³⁺ – 2.5 g/dm³, and leaching time – 240 min. The maximum degree of pyrite oxidation (56 %) was obtained at an O₂ partial pressure of 0.75 MPa, initial concentrations of H₂SO₄ – 50 g/dm³, Cu²⁺ – 2 g/dm³, and Fe³⁺ – 10 g/dm³. The results showed that leaching time and oxygen pressure have the greatest effect on chalcopyrite and pyrite decomposition ($p < 0.05$). The interaction between Fe³⁺ and Cu²⁺ ions was also established: excess Fe³⁺ (>10 g/dm³) leads to hydrolysis and decreases chalcopyrite leaching efficiency, whereas Cu²⁺ promotes partial formation of secondary copper sulfides. Regression equations ($R^2 = 0.98$ for chalcopyrite and $R^2 = 0.96$ for pyrite) were derived, providing an adequate description of the process.

Keywords: chalcopyrite, pyrite, copper, iron, autoclave, autoclave leaching, sulfuric acid, oxygen.

Acknowledgments: The research was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 25-29-00838, <https://rscf.ru/project/25-29-00838/>).

For citation: Tretyak M.A., Karimov K.A., Sharipova U.R., Kritskiy A.V., Rogozhnikov D.A. Optimization of low-temperature sulfuric acid leaching of chalcopyrite and pyrite. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(3):16–27.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-16-27>

Введение

Сульфидные минералы, в частности халькопирит (CuFeS₂) и пирит (FeS₂), представляют значительный интерес для современной гидрометаллургии как основные источники получения цветных и благородных металлов. Однако их переработка сопряжена с существенными технологическими трудностями, обусловленными высокой химической устойчивостью сульфидной матрицы. Традиционные методы пирометаллургической переработки характеризуются значительными энергозатратами и образованием токсичных газовых выбросов, что обуславливает необходимость разработки более экологичных и экономически эффективных гидрометаллургических технологий [1–3].

Современные тенденции в гидрометаллургии цветных металлов демонстрируют возрастающий интерес к созданию энергоэффективных методов переработки сульфидного сырья [4–10].

В последние годы в автоклавной гидрометаллургии появилась тенденция к разработке и внедрению низкотемпературных процессов переработки минерального сырья [11–14]. Данное направление представляет особый научный и практический интерес, поскольку позволяет существенно оптимизировать технологические и экономические показатели производства. Проведение процессов выщелачивания в низкотемпературных режимах ($t = 60 \div 110$ °C) как в атмосферных, так и в автоклавных условиях может обеспечить снижение энергопотребления, упрощение конструкции аппаратурного оформления и возможность окисления серы преимущественно до элементной формы по сравнению с традиционными высокотемпературны-

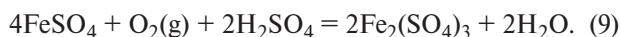
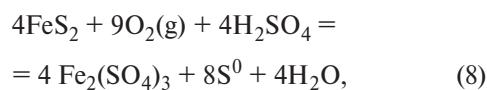
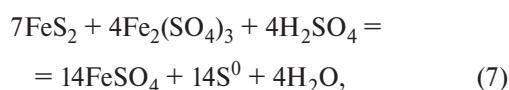
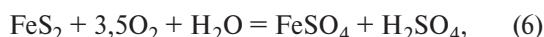
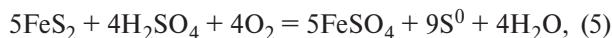
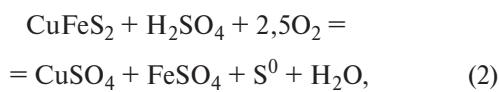
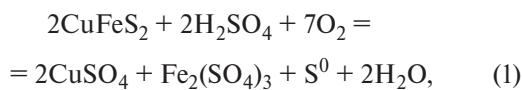
ми автоклавными процессами [15]. Однако в ходе окислительного выщелачивания сульфидных минералов образование элементной серы приводит к формированию пассивирующих слоев на поверхности частиц, что вызывает существенное замедление реакции.

Современные подходы к решению данной проблемы включают комплекс технологических решений, основанных на сочетании различных методов интенсификации. Наиболее популярными методами являются предварительная механохимическая активация в мельницах, позволяющая формировать дефектную кристаллическую структуру, а также применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) и катализитических добавок (ионов Ag⁺, Cu²⁺, Fe³⁺), которые способствуют дестабилизации серных пленок за счет изменения их морфологии и увеличения пористости пассивирующего слоя [16–18]. В работах [19–21] было обнаружено, что введение серебра при выщелачивании халькопирита растворами сульфата железа (III) приводит к существенной интенсификации процесса. Наблюдалось сокращение продолжительности выщелачивания при одновременном повышении степени извлечения меди в раствор. Низкая скорость окисления халькопирита железом (III) объясняется образованием пассивирующего слоя элементной серы, создающего барьер для доступа реагентов к поверхности. Это подтверждается в исследованиях [22; 23], где приведены результаты окисления сульфидных концентратов, включающих халькопирит, сфалерит и арсенопирит, растворами, содержащими железо (III), в присутствии пирита. Авторами исследована кинетика и

предложен механизм взаимодействия сульфидных минералов с ионами железа (III) и пирита.

Экспериментальные исследования кинетики и механизмов окисления халькопирит- и пиритсодержащих материалов в гидротермальных условиях, проводимые с 1950-х годов, демонстрируют значительную разницу в полученных результатах. Эти расхождения обусловлены различиями в минерально-химическом составе исходного сырья, условиями проведения процессов (температура, давление кислорода, pH среды и т.д.), а также методологическими особенностями интерпретации экспериментальных данных. В связи с этим изучение процессов переработки сульфидсодержащего сырья остается актуальной задачей, особенно с учетом развития аналитических методов и изменения минерального состава перерабатываемых руд.

При автоклавном серно-кислотном выщелачивании окисление CuFeS_2 и FeS_2 описывается следующими основными реакциями:



Согласно представленным данным сульфидная сера халькопирита может окисляться кислородом с образованием элементной серы и сульфат-иона (реакции (1)–(3)). Ионы железа (III) также могут выступать в качестве окислителя, при этом сульфидная сера окисляется до элементной (реакция (4)), а ионы железа (II) взаимодействуют с кислородом с образованием ионов железа (III).

Учитывая актуальность проблемы, настоящее исследование направлено на изучение низкотемпературного автоклавного окислительного выщелачивания халькопирита и пирита в серно-кислой среде с использованием ионов меди (Cu^{2+}) и железа (Fe^{3+}) в качестве интенсифицирующих добавок. Основное внимание уделено определению оптимальных параметров процесса (температуры, парциального давления кислорода, концентрации серной кислоты и интенсифицирующих добавок), обеспечивающих максимальное извлечение цветных металлов.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования низкотемпературного автоклавного окислительного выщелачивания использовали халькопирит и пирит с Воронцовского и Березовского месторождений Свердловской обл. соответственно. Химический состав минералов (см. таблицу) определен с использованием метода рентгеноспектрального флуоресцентного анализа на приборе ED-XRF (EDX-7000, Shimadzu, Япония).

Гранулометрический анализ минералов проводили методом лазерной дифракции на приборе BetterSize ST (BetterSize, Китай) (см. рис. 1). Показано, что характерные значения крупности частиц халькопирита d_{10} , d_{50} , d_{90} составляют 3,8, 28,8 и 79,9 мкм соответственно. Анализ функции плотности распределения частиц указывает на преобладание в пробе фракции с размером зерен в диапазоне 30–90 мкм. Наличие значительного разброса между d_{10} и d_{90} (более 76 мкм) свидетельствует о высокой неоднородности распределения частиц по размерам.

Значения крупности частиц пирита d_{10} , d_{50} , d_{90} составляют 3,41, 14,81 и 53,77 мкм. По дифференциальному распределению частиц основной фракцией является диапазон 10–45 мкм, и ее доля в об разце составляет более 50 %.

Используемые минералы измельчали и просеивали на лабораторных ситах, после чего отби-

Химический состав сульфидных минералов

Chemical composition of sulfide minerals

Минерал	Содержание, мас. %			
	Cu	Fe	S	Прочее
CuFeS_2	33,4	32,0	34,1	0,5
FeS_2	–	44,1	50,8	5,1

рали рабочую фракцию крупностью 80 % класса ≤ 40 мкм.

Рентгенофазовый анализ осуществляли с помощью метода рентгенофазовой дифрактометрии прибором XRD-7000 Maxima (Shimadzu, Япония).

Анализ и расшифровку дифрактограмм проводили с использованием ПО Match!3 при поддержке базы данных PDF-2 и базы данных для минералов их структурных аналогов WWW-МИНКРИСТ. Полученные результаты приведены на рис. 2.

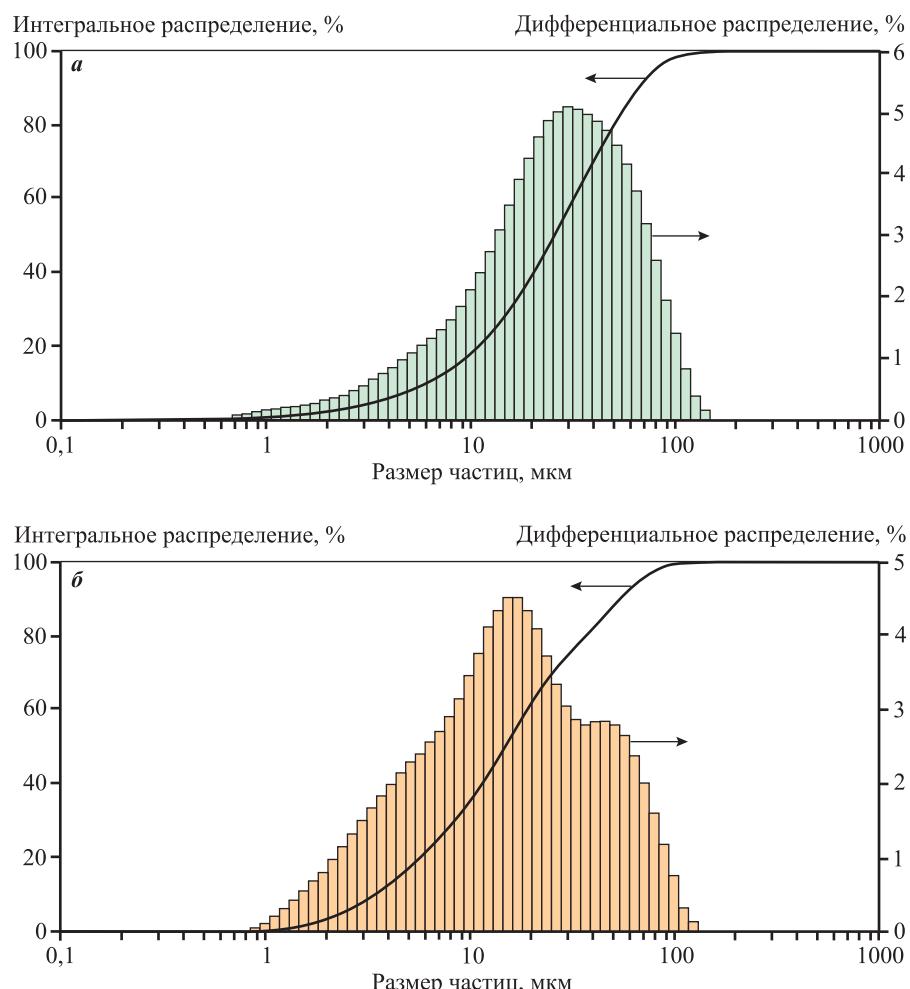


Рис. 1. Результаты гранулометрического анализа халькопирита (а) и пирита (б)

Fig. 1. Particle size distribution of chalcopyrite (a) and pyrite (b)

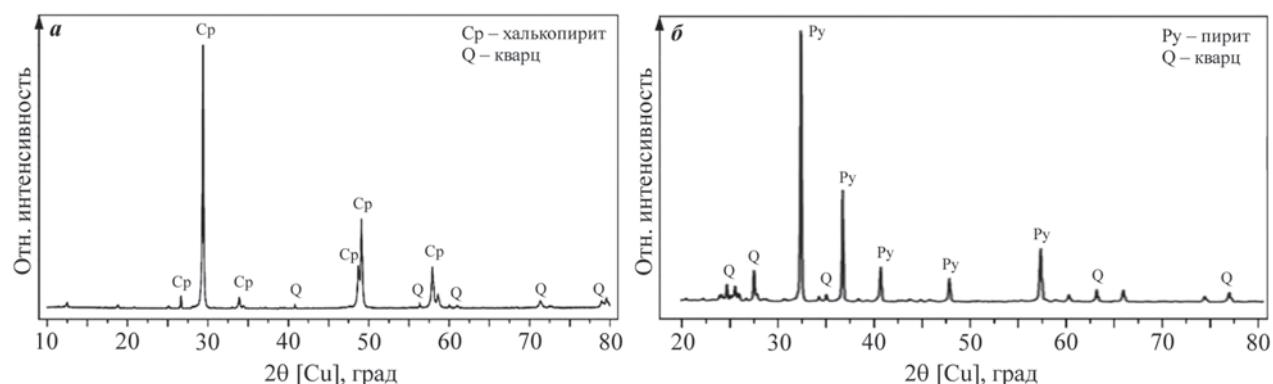


Рис. 2. Дифрактограммы проб халькопирита (а) и пирита (б)

Fig. 2. XRD patterns of chalcopyrite (a) and pyrite (b)

Рентгенофазовый анализ проб CuFeS_2 и FeS_2 показал присутствие незначительных пиков диоксида кремния, количества которого в халькопирите не более 0,5 %, а в пирите — 5,1 %.

Для достижения заданных исходных концентраций серной кислоты, ионов меди (II) и железа (III) использовали реагенты H_2SO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ аналитической чистоты, растворенные в бидистиллированной воде.

Для статистической обработки результатов применяли программный комплекс Statgraphics 19, дополненный инструментами визуализации Microsoft Excel. Химический анализ продуктов выщелачивания исследовали методом атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенной атомизацией на спектрометре NovAA 300 (Analytik Jena, Германия). Для качественной оценки Fe^{2+} и остаточной концентрации серной кислоты в растворах использовали классические титриметрические методы [24].

Для реализации исследования процессов низкотемпературного окислительного выщелачивания халькопирита и пирита применяли герметичный реакторный комплекс на базе лабораторного автоклава из титанового сплава (Parr Instrument Company, США) номинальным объемом 1,0 dm^3 и коэффициентом заполнения 0,6, оснащенный многофункциональной системой контроля параметров (термодатчик, датчики давления и скорости вращения мешалки), механизмом перемешивания (электромагнитный привод с регулируемой частотой вращения) и подключенным расходомером кислорода. Особенностью использованного реактора является возможность ввода реагентов в процесс работы без разгерметизации системы. Регулирование температурного режима осуществлялось двухсекционной электрической системой подогрева, подключенной к цифровому PID-контроллеру, что обеспечивало поддержание заданной температуры в пределах ± 1 °C.

Перед проведением эксперимента готовили навеску сульфидного минерала (20 г), взвешенную на аналитических весах, и раствор (600 cm^3), содержащий H_2SO_4 , $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ заданных концентраций. После загрузки пульпы реактор герметизировали, запускали мешалку и нагревали пульпу до 100 °C. В ходе экспериментов скорость вращения мешалки поддерживали на уровне 800 об/мин. При достижении заданной температуры подавали реакционный газ (кислород) и фиксировали начало эксперимента. По его окончании подачу кислорода прекращали, автоклав охлаждали до 70 °C.

Пульпу фильтровали, кек промывали и сушили до постоянной массы. Из жидких и твердых продуктов формировали пробы для анализа.

Экспериментальные исследования проводили по плану ортогонального эксперимента 2-го порядка, включающему 5 варьируемых факторов при фиксированной температуре процесса 100 ± 1 °C, что исключает плавление элементной серы. Данный температурный режим был выбран в качестве постоянного параметра для всех опытов.

Исследуемыми показателями были: парциальное давление кислорода (0,2—0,75 МПа), исходные концентрации серной кислоты (10—50 г/дм³), ионов железа (III) (2—10 г/дм³), ионов меди (II) (1—3 г/дм³) и продолжительность эксперимента (60—240 мин). Зависимые переменные Cu и Fe — извлечение меди и железа из халькопирита и пирита соответственно.

Результаты и их обсуждение

Для определения эффективности введения ионов меди и железа для окисления халькопирита в серно-кислой среде был построен график зависимости степени разложения CuFeS_2 во времени (рис. 3). В ранее опубликованной работе [25] учеными исследовали кинетику растворения медных минералов, в том числе CuFeS_2 , при низкой температуре и давлении кислорода $P_{\text{O}_2} = 0,15 \div 0,95$ МПа. Крупность минералов составляла —0,44 мкм (100 %).

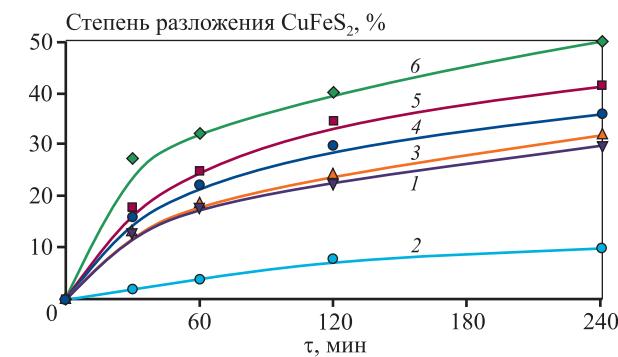
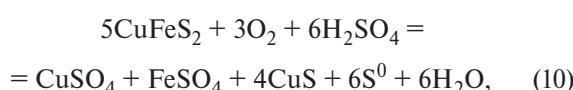


Рис. 3. Степень разложения CuFeS_2 в зависимости от продолжительности эксперимента ($P_{\text{O}_2} = 0,475$ МПа)
Концентрации, г/дм³: 1 — $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5$, $t = 110$ °C, [25];
2 — $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0$; 3 — $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 50$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0$;
4 — $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 20$; 5 — $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 50$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 20$;
6 — $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 50$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 3$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2$

Fig. 3. Degree of CuFeS_2 decomposition vs. leaching time ($P_{\text{O}_2} = 0.475$ MPa)

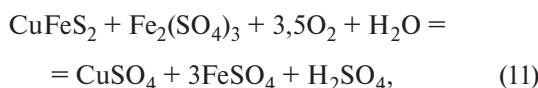
Concentrations, g/dm³: 1 — $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5$, $t = 110$ °C, [25];
2 — $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0$; 3 — $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 50$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0$;
4 — $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 20$; 5 — $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 50$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 20$;
6 — $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 50$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 3$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2$

Как видно из рис. 3, при отсутствии в системе серной кислоты и ионов железа (III) окисление халькопирита не превышает 8 % за 240 мин выщелачивания. В слабокислой среде ($[H_2SO_4]_0 = 5 \text{ г/дм}^3$) [25] происходит образование ионов Fe^{2+} и ковеллина по реакции



что повышает окисление CuFeS_2 до 27 %.

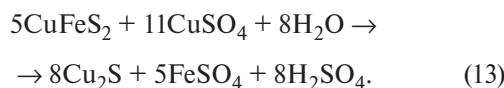
В случае исходных параметров $[H_2SO_4]_0 = 0$ и $[Fe^{3+}]_0 = 20 \text{ г/дм}^3$ наличие ионов Fe^{3+} в соответствии со стехиометрической реакцией (3) приводит к образованию сульфата железа (II) и элементной серы. Малые концентрации H_2SO_4 ($4,3 \text{ г/дм}^3$) и Fe^{2+} ($3,5 \text{ г/дм}^3$) в конечном растворе свидетельствуют о частичном окислении сульфидной серы до сульфат-иона по реакции



создавая слабокислую среду для окисления халькопирита по реакциям (1), (2) и железа (II) до железа (III) по реакции (9).

При избытке концентрации серной кислоты ($[H_2SO_4]_0 = 50 \text{ г/дм}^3$), а также наличии ионов Fe^{3+} удается увеличить степень растворения халькопирита до 35 %.

Введение ионов Cu^{2+} способствует большему образованию вторичных сульфидов меди (CuS , Cu_2S), а также позволяет уменьшить изначальную концентрацию $[Fe^{3+}]_0$ до значений $< 10 \text{ г/дм}^3$ в связи с образованием и последующим окислением сульфата железа (II) по реакциям (9) и (12), (13):



Степень разложения халькопирита повышается до 50 %-ного уровня в течение 240 мин.

Для определения статистически значимых параметров и оценки их влияния на вскрытие халькопирита приведена диаграмма Парето (рис. 4).

Значительное влияние на растворение халькопирита при низкотемпературном автоклавном окислительном выщелачивании оказывают продолжительность эксперимента, исходная концен-

трация серной кислоты, парциальное давление кислорода и концентрация ионов меди (II).

По результатам экспериментов была построена трехмерная диаграмма зависимости растворения халькопирита от парциального давления кислорода и длительности эксперимента при $[H_2SO_4]_0 = 31 \text{ г/дм}^3$, $[Cu^{2+}]_0 = 2 \text{ г/дм}^3$, $[Fe^{3+}]_0 = 6,25 \text{ г/дм}^3$ (рис. 5, а).

Как было показано ранее, продолжительность процесса имеет наибольшее положительное влияние при растворении халькопирита. При $P_{O_2} = 0,6 \div 0,8 \text{ МПа}$, $\tau = 180 \text{ мин}$ степень извлечения меди составила 50–55 %. Снижение времени эксперимента до 60 мин привело к резкому падению извлечения меди до 35–40 %.

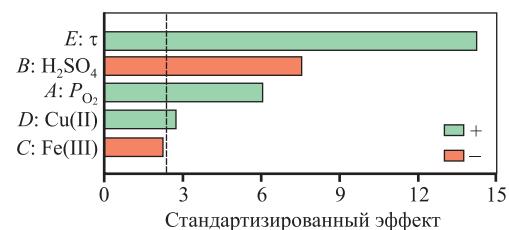


Рис. 4. Диаграмма Парето для окисления халькопирита

Fig. 4. Pareto chart for chalcopyrite oxidation

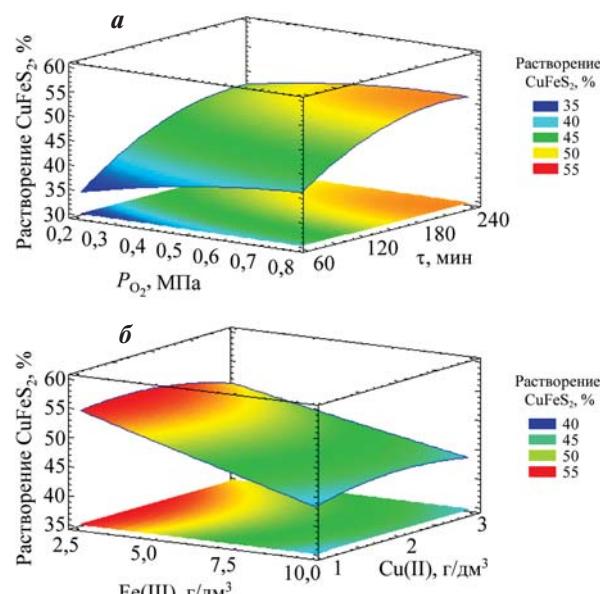


Рис. 5. Зависимость растворения халькопирита от парциального давления кислорода и продолжительности опыта (а), а также от исходных концентраций ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} (б)

Fig. 5. Dependence of chalcopyrite dissolution on partial oxygen pressure and leaching time (a), and the initial concentrations of Cu^{2+} and Fe^{3+} ions (b)

На рис. 5, б показано влияние ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} на растворение халькопирита при постоянных параметрах: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 50 \text{ г/дм}^3$, $P_{\text{O}_2} = 0,475 \text{ МПа}$, $\tau = 240 \text{ мин}$.

Обнаружено, что с повышением исходной концентрации $[\text{Fe}^{3+}]_0$ с 2,5 до 10 г/дм³ понижается степень извлечения меди в раствор с 55 до 44 %. Это может быть связано с накоплением этих ионов в растворе, которое способствует окислению CuFeS_2 с образованием элементной серы по реакции (3) и пассивацией ее частиц минерала [26; 27].

При уменьшении давления кислорода до 0,2–0,4 МПа и исходной концентрации Fe^{3+} до 2,5 г/дм³ (см. рис. 6) ограничивается влияние реакции (9) — образования и избытка ионов Fe^{3+} и, следовательно, возможного гидролиза железа. Серно-кислотное разложение халькопирита по реакциям (1)–(4) происходит с меньшим ограничением доступа растворителя к поверхности минерала и остается на уровне 55 % за 240 мин выщелачивания.

По результатам полученных данных выведено уравнение регрессии:

$$\begin{aligned} \text{CuFeS}_2 = & 11,6514 + 2,55712P_{\text{O}_2} - \\ & - 0,205448C_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 0,319954C_{\text{Fe(III)}} + \\ & + 7,55577C_{\text{Cu(II)}} + 0,272454\tau - 0,130897P_{\text{O}_2} + \\ & + 0,00604642C_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 0,00724245C_{\text{Fe(III)}}^2 - \\ & - 1,61708C_{\text{Cu(II)}}^2 - 0,000451762\tau^2, \quad (14) \end{aligned}$$

где P_{O_2} — парциальное давление кислорода, МПа; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, $C_{\text{Fe(III)}}$ и $C_{\text{Cu(II)}}$ — исходные концентрации серной кислоты, ионов железа и меди, г/дм³; τ — продолжительность опыта, мин.

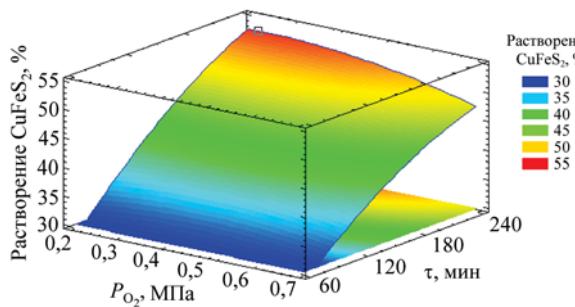


Рис. 6. Зависимость растворения халькопирита от парциального давления кислорода и продолжительности опыта

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 50 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 2,5 \text{ г/дм}^3$

Fig. 6. Dependence of chalcopyrite dissolution on partial oxygen pressure and leaching time

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 50 \text{ g/dm}^3$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1 \text{ g/dm}^3$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 2,5 \text{ g/dm}^3$

Значение коэффициента множественной корреляции $R^2 = 0,98$, что подтверждает адекватность выбранной модели.

Для определения статистически значимых параметров и оценки их влияния на вскрытие пирита приведена диаграмма Парето (см. рис. 7).

Наибольшее влияние на процесс оказывают продолжительность выщелачивания, давление кислорода и кислотность среды. При этом давление ионов меди (II) и железа (III) оказывает ограниченное воздействие на эффективность

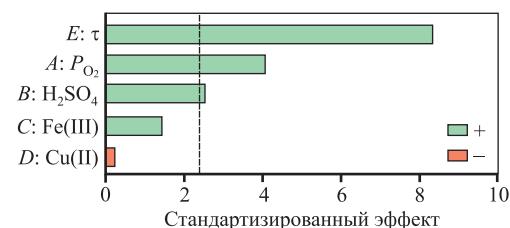


Рис. 7. Диаграмма Парето для окисления пирита

Fig. 7. Pareto chart for pyrite oxidation

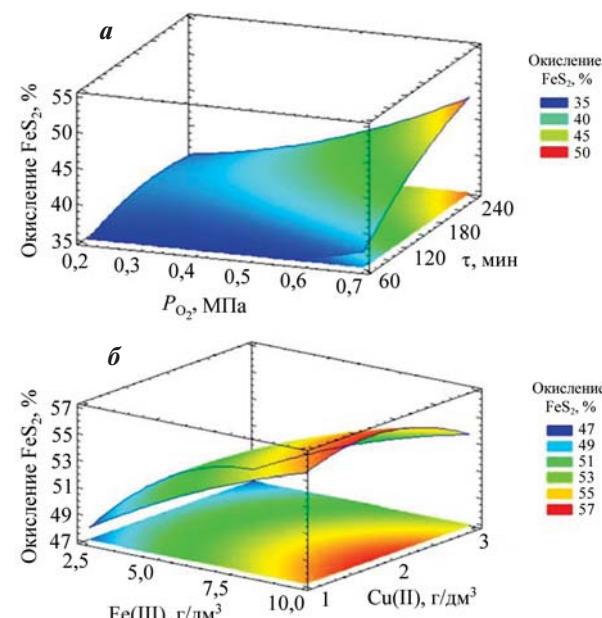


Рис. 8. Зависимость растворения пирита от парциального давления кислорода и продолжительности опыта (а), а также от исходных концентраций ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} (б)

а: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 31 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2 \text{ г/дм}^3$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 6,25 \text{ г/дм}^3$
б: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 50 \text{ г/дм}^3$, $P_{\text{O}_2} = 0,475 \text{ МПа}$, $\tau = 240 \text{ мин}$

Fig. 8. Dependence of pyrite dissolution on partial oxygen pressure and leaching time (a), and initial concentrations of Cu^{2+} and Fe^{3+} ions (б)

а: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 31 \text{ g/dm}^3$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2 \text{ g/dm}^3$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 6,25 \text{ g/dm}^3$

б: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 50 \text{ g/dm}^3$, $P_{\text{O}_2} = 0,475 \text{ MPa}$, $\tau = 240 \text{ min}$

окисления, о чем свидетельствует незначительное изменение степени окисления при варьировании их концентраций в исследуемом диапазоне.

Полученные данные согласуются с исследованиями [15], где установлена прямая корреляция между продолжительностью процесса, давлением кислорода и степенью вскрытия пирита. В то же время окисление пирита сопровождается образованием сульфата железа (II) по реакциям (6) и (7).

График зависимости выщелачивания железа из пирита от парциального давления кислорода и продолжительности процесса приведен на рис. 8. При парциальном давлении кислорода ниже 0,5 МПа и продолжительностью обработки 60–120 мин степень окисления минерала не превышает 35–40 %. Значительное ее увеличение до 50 % достигается при повышении P_{O_2} до 0,75 МПа и времени обработки до 240 мин. При этом установлена нелинейная зависимость эффективности окисления от кислотности среды: рост концентрации серной кислоты от 10 до 35 г/дм³ способствует увеличению степени разложения.

На рис. 8, б представлена зависимость степени окисления пирита от исходных концентраций ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} в растворе. Введение Fe^{3+} в количестве 2,5–10,0 г/дм³ существенно интенсифицирует процесс, обеспечивая увеличение степени окисления минерала на 10 % при обработке в течение 240 мин. Пирит окисляется ионами Fe^{3+} , а образуемые при этом ионы Fe^{2+} регенерируются по реакции (10). Согласно литературным данным [28] ионы меди оказывают катализитическое воздействие на окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} , что объясняет синергетический эффект при совместном использовании ионов меди и железа. Добавление Cu^{2+} в концентрациях до 2 г/дм³ значительно ускоряет процесс

окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} , что интенсифицирует разложение пирита.

Оптимальные параметры процесса достигаются при $P_{O_2} = 0,75$ МПа, $[H_2SO_4]_0 = 50$ г/дм³, $[Cu^{2+}]_0 = 1,5 \div 2,0$ г/дм³ и $[Fe^{3+}]_0 = 8 \div 10$ г/дм³. В этих условиях наблюдается максимальная степень окисления пирита — 56 %.

По результатам полученных данных выведено следующее уравнение регрессии:

$$\begin{aligned} Fe_2S = 38,4072 - 4,76472P_{O_2} + 0,513402C_{H_2SO_4} - \\ - 0,52213C_{Fe(III)} + 6,56917C_{Cu(II)} - 0,0712372\tau + \\ + 0,271903P_{O_2}^2 - 0,0117899C_{H_2SO_4}^2 - 0,0466268C_{Fe(III)}^2 - \\ - 1,69325C_{Cu(II)}^2 + 0,0000383004\tau^2. \quad (15) \end{aligned}$$

Полученное значение коэффициента множественной корреляции $R^2 = 0,96$, что подтверждает адекватность выбранной модели.

Микрофотографии и результаты ЭДС-картирования для кеков низкотемпературного окисления халькопирита и пирита представлены на рис. 9 и 10. Образцы кеков были получены при $t = 100$ °C, $P_{O_2} = 0,75$ МПа, $[H_2SO_4]_0 = 50$ г/дм³, $[Cu^{2+}]_0 = 3$ г/дм³, $[Fe^{3+}]_0 = 10$ г/дм³, $\tau = 240$ мин.

Как видно на рис. 9, частицы кека выщелачивания халькопирита имеют неоднородную поверхность, сочетающую гладкие участки с пористыми зонами. Выполненное ЭДС-картирование показало следующее распределение основных компонентов: сера (красные зоны), железо (зеленые) и медь (желтые). Частицы, сочетающие в себе эти зоны, соответствуют халькопириту. Наросты на поверхности частиц окрашены ярко выраженным красным цветом, что свидетельствует

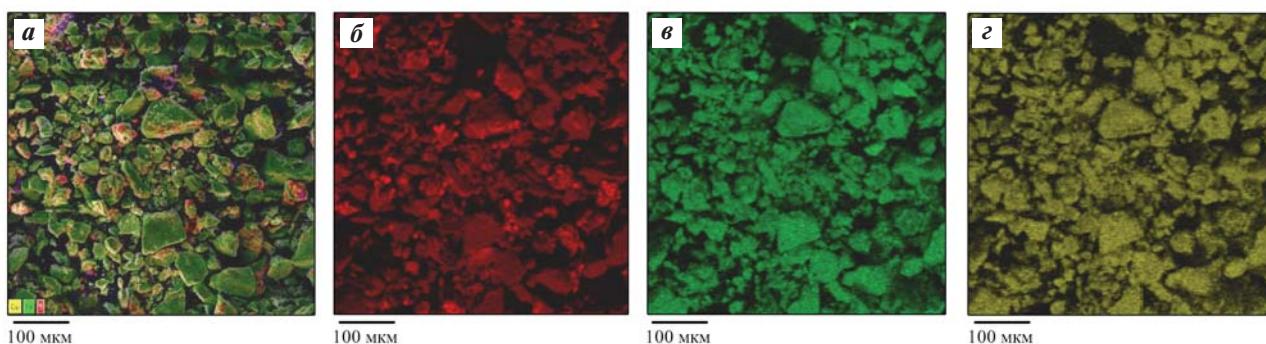


Рис. 9. СЭМ-изображения частиц кека окисления халькопирита и результаты ЭДС-картирования
а — общий вид, б — сера, в — железо, г — медь

Fig. 9. SEM images of chalcopyrite oxidation residue and EDS mapping
а — general view, б — sulfur, в — iron, г — copper

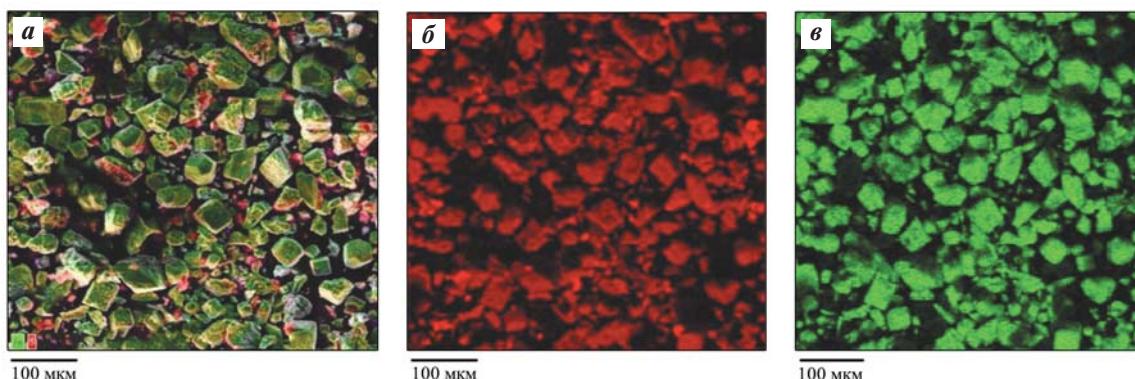


Рис. 10. СЭМ-изображения частиц кека окисления пирита и результаты ЭДС-картирования
 а – общий вид, б – сера, в – железо

Fig. 10. SEM images of pyrite oxidation residue and EDS mapping
 а – general view, б – sulphur, в – iron

ет о локальном накоплении элементной серы на халькопирите.

Аналогичные исследования кеков окисления пирита (см. рис. 10) показали похожую, однако не полностью идентичную картину поверхностных преобразований. Наблюдается четкая корреляция между размером частиц и их составом: мелкая фракция практически полностью состоит из элементной серы, тогда как более крупные частицы соответствуют пириту. При этом для зерен также характерно образование серных отложений в зонах поверхностных дефектов. Образующиеся конгломераты неправильной формы особенно заметны на частицах с развитой поверхностью.

Заключение

Проведены исследования низкотемпературного автоклавного окисления сульфидных минералов — халькопирита и пирита. Выведены математические модели, отражающие влияние на них кислорода, серной кислоты, ионов меди и железа, а также продолжительности процесса окисления со значениями множественной корреляции $R^2 = 0,98$ и $0,96$ соответственно. Установлены оптимальные технологические параметры для эффективного разложения халькопирита с достижением 55 %-ного извлечения из него меди ($P_{O_2} = 0,25$ МПа, исходные концентрации $[H_2SO_4]_0 = 50$ г/дм 3 , $[Cu^{2+}]_0 = 1$ г/дм 3 , $[Fe^{3+}]_0 = 2,5$ г/дм 3 , $\tau = 240$ мин) и 56 %-ного извлечения железа из пирита ($P_{O_2} = 0,75$ МПа, $[H_2SO_4]_0 = 50$ г/дм 3 , $[Cu^{2+}]_0 = 2$ г/дм 3 , $[Fe^{3+}]_0 = 10$ г/дм 3 , $\tau = 240$ мин).

Исследование влияния интенсифицирующих добавок выявило, что варырование концентраций

$[Cu^{2+}]_0$ (1–3 г/дм 3) и $[Fe^{3+}]_0$ (2,5–10,0 г/дм 3) позволяет увеличить степень окисления халькопирита на 8–11 % и пирита на 10–13 %. Анализ кеков методом СЭМ показал локальное образование элементной серы на поверхности частиц.

Список литературы/References

1. Шайбакова Л.Ф. Мировые и российские тенденции инновационного развития производства меди. *Региональная экономика и управление: Электронный научный журнал*. 2018;3(55):5.
 Shaibakova L. F. Global and Russian trends in the innovative development of copper production. *Regional'naya ekonomika i upravlenie: Elektronnyi nauchnyi zhurnal*. 2018;3(55):5. (In Russ.).
<https://doi.org/10.30686/1609-9192-2018-3-5>
2. Кондратьев В.Б. Базовые металлы: Перспективы в 2021 г. *Горная промышленность*. 2021;1:14–22.
<https://doi.org/10.30686/1609-9192-2021-1-14-22>
 Kondratiev V.B. Base metals: prospects in 2021. *Gornaya promishlennost'*. 2021;1:14–22. (In Russ.).
<https://doi.org/10.30686/1609-9192-2021-1-14-22>
3. Вира Д.Ю. Перспективы развития рынков медной промышленности России в новых условиях. *Вестник Алтайской академии экономики и права*. 2024;3(3):344–354.
<https://doi.org/10.17513/vaael.3354>
 Vira D.Yu. Prospects for the development of Russian copper industry markets under new conditions. *Vestnik Altayskoy akademii ekonomiki i prava*. 2024;3(3):344–354. (In Russ.). <https://doi.org/10.17513/vaael.3354>
4. Хопунов Э.А. Современные направления переработки минерального сырья. *Национальная Ассоциация Ученых (НАУ)*. 2015;4-7(9):89–92.
 Khopunov E.A. Modern directions of mineral raw ma-

- terials processing. *Natsional'naya Assotsiatsiya Uchenykh (NAU)*. 2015;4-7(9):89–92. (In Russ.).
5. Чантuria В.А., Шадрунова И.В., Горлова О.Е., Колодежная Е.В. Развитие технологических инноваций глубокой и комплексной переработки технологенного сырья в условиях новых экономических вызовов. *Известия Тульского государственного университета. Науки о земле*. 2020;1:159–171. <https://doi.org/10.46689/2218-5194-2020-1-1-159-171>
- Chanturia V.A., Shadrunova I.V., Gorlova O.E., Kolo-dezhnaya E.V. Development of technological innovations for deep and complex processing of man-made raw materials in the context of new economic challenges. *Izvestiya Tulskogo gosudarstvennogo universiteta. Nauki o zemle*. 2020;1:159–171. (In Russ.). <https://doi.org/10.46689/2218-5194-2020-1-1-159-171>
6. Шумская Е.Н., Поперечникова О.Ю., Тихонов Н.О. Разработка технологии обогащения труднообогатимой колчеданной полиметаллической руды Корбалихинского месторождения. *Горный журнал*. 2014;(11):78–83.
- Shumskaya E.N., Poperechnikova O.Yu., Tikhonov N.O. Development of technology for processing refractory pyrite polymetallic ore of Korbakhinskoye deposit. *Gornyy zhurnal*. 2014;(11):78–83. (In Russ.).
7. Шнеерсон Я.М., Набойченко С.С. Тенденции развития автоклавной гидрометаллургии цветных металлов. *Цветные металлы*. 2011;(3):15–20.
- Shneerson Ya.M., Naboychenko S.S. Trends in the development of autoclave hydrometallurgy of non-ferrous metals. *Tsvetnye metally*. 2011;(3):15–20. (In Russ.).
8. Лапшин Д.А., Шнеерсон Я.М. Автоклавные процессы в гидрометаллургии платиновых металлов. *Цветные металлы*. 2014;(5):39–43.
- Lapshin D.A., Shneerson Ya.M. Autoclave processes in platinum metals hydrometallurgy. *Tsvetnye metally*. 2014;(5):39–43. (In Russ.).
9. Лапин А.Ю. История создания и освоения автоклавно-гидрометаллургической технологии по переработке никель-пирротиновых концентратов. *Цветные металлы*. 2020;(9):57–64.
- Lapin A.Yu. History of development and implementation of autoclave-hydrometallurgical technology for processing nickel-pyrrhotite concentrates. *Tsvetnye metally*. 2020;(9):57–64. (In Russ.).
10. Padilla R., Vega D., Ruiz M.C. Pressure leaching of sulfidized chalcopyrite in sulfuric acid-oxygen media. *Hydrometallurgy*. 2007;86(1-2):80–88. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.10.006>
11. McDonald R.G., Muir D.M. Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part I. Comparison of high and low temperature reaction kinetics and products. *Hydrometallurgy*. 2007;86(3-4):191–205. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.11.015>
12. Rusanen L., Aromaa J., Forsen O. Pressure oxidation of pyrite-arsenopyrite refractory gold concentrate. *Physico-chemical Problems of Mineral Processing*. 2013;49:101–109. <https://doi.org/10.5277/ppmp130110>
13. Shoppert A., Valeev D., Loginova I., Pankratov D. Low-temperature treatment of boehmitic bauxite using the Bayer reductive method with the formation of high-iron magnetite concentrate. *Materials*. 2023;16(13):4678. <https://doi.org/10.3390/ma16134678>
14. Васильева А.А., Бодуэн А.Я., Васильев Р.Е. Анализ возможности применения гидрометаллургических методов с целью улучшения переработки медных концентратов. *Вестник ИрГТУ*. 2022;26(2):320–335.
- Vasilyeva A.A., Boduen A.Ya., Vasilyev R.E. Analysis of the possibility of using hydrometallurgical methods to improve copper concentrate processing. *Vestnik IrGTU*. 2022;26(2):320–335. (In Russ.).
15. Епифоров А.В., Набиулин Р.Н., Баликов С.В. Низкотемпературное автоклавное окисление упорных сульфидных золото-медных флотоконцентратов с последующим сульфитным выщелачиванием ценных металлов из окисленных кеков. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2014;3(8):31–38.
- Epiforov A.V., Nabiulin R.N., Balikov S.V. Low-temperature autoclave oxidation of refractory sulfide gold-copper flotation concentrates followed by sulfite leaching of precious metals from oxidized cakes. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*. 2014;3(8):31–38. (In Russ.).
16. Rogozhnikov D.A., Zakharian S.V., Dizer O.A., Karimov K.A. Nitric acid leaching of the copper-bearing arsenic sulphide concentrate of Akzhal. *Tsvetnye Metally*. 2020;8:11–16. <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.08.02>
17. Гордеев Д.В., Петров Г.В., Никитина Т.Ю. Применение двухстадийного сернокислого и хлоридного выщелачивания для переработки сульфидных полиметаллических концентратов. *Вестник Магнитогорского государственного университета им. Г.И. Носова*. 2022;20(3):13–25.
- Gordeev D.V., Petrov G.V., Nikitina T.Yu. Application of two-stage sulfuric and chloride leaching for processing sulfide polymetallic concentrates. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo universiteta imeni G.I. Nosova*. 2022;20(3):13–25. (In Russ.).
18. Рассказова А.В., Секисов А.Г., Рассказов М.И. Азотнокислотно-нитритное окисление медно-порфиритовых руд с последующим активационным хлоридносернокислотным выщелачиванием меди и благородных металлов. *ГИАБ*. 2023;9:130–140.

- Rasskazova A.V., Sekisov A.G., Rasskazov M.I. Nitric-nitrite oxidation of copper-porphphy ores followed by activation chloride-sulfuric acid leaching of copper and noble metals. *GIAB*. 2023;9:130–140. (In Russ.).
19. Córdoba E.M., Muñoz J.A., Blázquez M.L., González F., Ballester A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy*. 2008;93(3-4): 81-87. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.015>
20. Nourmohamadi H., Esrafil M.D., Aghazadeh V., Rezai B. The influence of Ag^+ cation on elemental sulfur passive layer and adsorption behavior of chalcopyrite toward Fe^{3+} and Fe^{2+} ions: Insights from DFT calculations and molecular dynamics simulations. *Physica B: Condensed Matter*. 2022;627:413611. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413611>
21. Fomchenko N.V., Muravyov M.I. Effect of sulfide mineral content in copper-zinc concentrates on the rate of leaching of non-ferrous metals by biogenic ferric iron. *Hydrometallurgy*. 2019;185:82–87. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.002>
22. Dizer O., Rogozhnikov D., Karimov K., Kuzas E., Suntsov A. Nitric acid dissolution of tennantite, chalcopyrite and sphalerite in the presence of $\text{Fe}(\text{III})$ ions and FeS_2 . *Materials*. 2022;15(4):1545. <https://doi.org/10.3390/ma15041545>
23. Rogozhnikov D., Karimov K., Shoppert A., Dizer O., Naboichenko S. Kinetics and mechanism of arsenopyrite leaching in nitric acid solutions in the presence of pyrite and $\text{Fe}(\text{III})$ ions. *Hydrometallurgy*. 2021;199:105525. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105525>
24. Васильев В.И. Титриметрические и гравиметрические методы анализа: Учебник для студентов вузов. М.: Дрофа, 2005. 366 с.
25. Шнеерсон Я.М., Фрумина Л.М., Ивановский В.В., Касаткин С.В. Кинетика окислительного автоклавного выщелачивания медных сульфидных минералов. *Сборник научных трудов института Гипроникель*. Л.: Гипроникель, 1981. С. 53–61.
26. Córdoba E.M., Muñoz J.A., Blázquez M.L., González F., Ballester A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part IV: The role of redox potential in the presence of mesophilic and thermophilic bacteria. *Hydrometallurgy*. 2008;93(3-4):106–115. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.005>
27. Li Y., Kawashima N., Li J., Chandra A.P., Gerson A.R. A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2013;(197-198):1–32. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.03.004>
28. Michael J. Nicol. A comparative study of the kinetics of the oxidation of iron(II) by oxygen in acidic media — mechanistic and practical implications. *Hydrometallurgy*. 2020;192:105246. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105246>

Информация об авторах

Максим Алексеевич Третьяк – к.т.н., мл. науч. сотрудник научной лаборатории перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ).

<https://orcid.org/0000-0001-8405-8100>

E-mail: m.a.tretiak@urfu.ru

Кирилл Ахтямович Каримов – к.т.н., ст. науч. сотрудник научной лаборатории перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0003-1415-4484>

E-mail: k.a.karimov@urfu.ru

Ульяна Рамильевна Шарипова – магистрант УрФУ, инженер-исследователь научной лаборатории перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0003-2598-8046>

E-mail: ursharipova@urfu.ru

Information about the authors

Maksim A. Tretiak – Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher, Scientific laboratory of advanced technologies for complex processing of mineral and man-made raw materials of non-ferrous and ferrous metals, Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU).

<https://orcid.org/0000-0001-8405-8100>

E-mail: m.a.tretiak@urfu.ru

Kirill A. Karimov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Scientific laboratory of advanced technologies for complex processing of mineral and man-made raw materials of non-ferrous and ferrous metals, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0003-1415-4484>

E-mail: k.a.karimov@urfu.ru

Ulyana R. Sharipova – Master's Student, Research Engineer, Scientific laboratory of advanced technologies for complex processing of mineral and man-made raw materials of non-ferrous and ferrous metals, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0003-2598-8046>

E-mail: ursharipova@urfu.ru

Алексей Владимирович Крицкий – к.т.н., науч. сотрудник научной лаборатории перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0002-8575-5925>

E-mail: a.v.kritsky@urfu.ru

Денис Александрович Рогожников – д.т.н., зав. лабораторией перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0002-5940-040X>

E-mail: darogozhnikov@urfu.ru

Aleksey V. Kritsky – Cand. Sci. (Eng.) Researcher, Scientific laboratory of advanced technologies for complex processing of mineral and man-made raw materials of non-ferrous and ferrous metals, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0002-8575-5925>

E-mail: a.v.kritsky@urfu.ru

Denis A. Rogozhnikov – Dr. Sci. (Eng.), Head of the Scientific laboratory of perspective technologies for complex processing of mineral and man-made raw materials of non-ferrous and ferrous metals, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0002-5940-040X>

E-mail: darogozhnikov@urfu.ru

Вклад авторов

М.А. Третьяк – определение цели и плана работы, проведение экспериментов первого этапа, обработка результатов, подготовка материалов статьи.

К.А. Каримов – курирование и контроль хода работы, участие в обсуждении результатов, подготовка материалов статьи.

У.Р. Шарипова – обработка результатов, подготовка материалов статьи и документации.

А.В. Крицкий – проведение экспериментов второго этапа, участие в обсуждении результатов.

Д.А. Рогожников – курирование и контроль хода работы, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

M.A. Tretiak – defined the research objectives and plan, conducted the first-stage experiments, processed the results, and prepared the article materials.

K.A. Karimov – supervised and monitored the progress of the work, participated in the discussion of the results, and contributed to the preparation of the article materials.

U.R. Sharipova – processed the results, prepared the article materials and documentation.

A.V. Kritskiy – conducted the second-stage experiments and participated in the discussion of the results.

D.A. Rogozhnikov – supervised and monitored the progress of the work and participated in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 05.05.2025, доработана 19.05.2025, подписана в печать 23.05.2025

The article was submitted 05.05.2025, revised 19.05.2025, accepted for publication 23.05.2025