

УДК 543.54 : 544.72

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-28-36>

Научная статья

Research article



Деструктивные превращения лигносульфонатов при автоклавном выщелачивании цинковых концентратов

Т.Н. Луговицкая, О.С. Анисимова, Д.А. Рогожников

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

✉ Татьяна Николаевна Луговицкая (t.n.lugovitskaia@urfu.ru)

Аннотация: Представлены результаты влияния предварительной окислительной обработки молекулярным кислородом в автоклавных условиях ($T = 423\text{ K}$, $P_{O_2} = 0,6\text{ МПа}$, $\tau = 2\text{ ч}$) образцов лигносульфонатов, отличающихся химическим составом и молекулярно-массовым распределением. Показано, что их окисление сопровождается уменьшением гидроксогрупп и увеличением в продуктах окисления карбонильных групп, а также изменением физико-химических свойств растворов — окислительно-восстановительного потенциала, pH, удельной электропроводности, поверхностного натяжения на границе жидкость/газ. Приведена сравнительная оценка функциональной активности исходных и окисленных образцов лигносульфонатов в части удаления с поверхности сфалерита пленок элементной серы непосредственно в условиях высокотемпературного окислительного выщелачивания. Установлено, что окислительная автоклавная обработка лигносульфонатов ухудшает их функциональный эффект (поверхностную активность).

Ключевые слова: высокотемпературное автоклавное выщелачивание, сфалерит, поверхностно-активные вещества, лигносульфонаты, деструкция, извлечение, выщелачивание.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Госзадания РФ по гранту № 075-03-2024-009/1 (FEUZ-2024-0010).

Для цитирования: Луговицкая Т.Н., Анисимова О.С., Рогожников Д.А. Деструктивные превращения лигносульфонатов при автоклавном выщелачивании цинковых концентратов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(3):28–36.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-28-36>

Oxidative degradation of lignosulfonates during pressure leaching of zinc concentrates

T.N. Lugovitskaya, O.S. Anisimova, D.A. Rogozhnikov

Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Yeltsin
19 Mira Str., Ekaterinburg 620002, Russia

✉ Tatyana N. Lugovitskaya (t.n.lugovitskaia@urfu.ru)

Abstract: This study investigates the effect of preliminary autoclave oxidation with molecular oxygen ($T = 423\text{ K}$, $P_{O_2} = 0.6\text{ МПа}$, $\tau = 2\text{ h}$) on lignosulfonates differing in chemical composition and molecular weight distribution. Oxidation resulted in a reduction of hydroxyl groups and an increase in carbonyl groups, along with marked changes in solution properties such as redox potential, pH, specific conductivity, and surface tension at the liquid–gas interface. The functional activity of the initial and oxidized lignosulfonates was compared in terms of their ability to remove elemental sulfur films from the sphalerite surface under high-temperature oxidative

pressure leaching conditions. The findings show that oxidative treatment decreases the effectiveness of lignosulfonates by diminishing their surface activity.

Keywords: high-temperature pressure leaching, sphalerite, surfactant, lignosulfonates, oxidative degradation, recovery, leaching.

Acknowledgments: The study was financially supported by the State Assignment of the Russian Federation (grant No. 075-03-2024-009/1, FEUZ-2024-0010).

For citation: Lugovitskaya T.N., Anisimova O.S., Rogozhnikov D.A. Oxidative degradation of lignosulfonates during pressure leaching of zinc concentrates. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(3):28–36. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-28-36>

Введение

Технология высокотемпературного автоклавного выщелачивания (АВ) сульфидных концентратов, содержащих цинк, свинец, медь и никель, широко применяется во всем мире [1; 2]. По сравнению с традиционной схемой обжиг—выщелачивание АВ имеет значительные преимущества [3; 4]:

— экологичность технологии за счет исключения образования газообразного SO_2 , поскольку сера в концентрате превращается в элементную S^0 , которую можно легко хранить и транспортировать;

— возможность переработки низкосортных сульфидных руд и руд с высоким содержанием железа;

— достижение комплексного использования ресурсов за счет возможности извлечения помимо основных металлов — галлия, германия, индия, серебра и кадмия.

Процесс АВ сульфидных концентратов осуществляется при температуре >373 К и сопровождается образованием на их поверхности непроницаемых пленок расплавленной элементной серы, что приводит к ингибированию или полной остановке процессов окислительного растворения [5–7]. Способность ряда поверхностно-активных веществ (ПАВ) устранять экранирующий эффект расплавленной серы открывает перспективы для

реализации высокотемпературных режимов и дальнейшей интенсификации автоклавных процессов [8; 9].

В гидрометаллургической практике переработки цинковых, свинцово-цинковых и никель-пирротинных концентратов преимущественное распространение в качестве ПАВ получают продукты переработки древесины — технические лигносульфонаты (ЛС) [10–12]. В сравнении с низкотемпературным вариантом при переходе к высокотемпературным режимам выщелачивания (410–425 К), производительность операций увеличивается не менее чем в 2,5 раза, и одновременно за счет количественного вскрытия вростков сфалерита в сопутствующих минералах (пирита, халькопирита) в растворы дополнительно доизвлекают не менее 2–5 % цинка.

С химической точки зрения ЛС — это разветвленный ароматический полимер, характеризующийся широким молекулярно-массовым распределением (5000–80 000 Да), полифункциональностью (гидроксильные, метоксильные, карбоксильные, карбонильные, сульфоновые группы) и полидисперсностью [13–15]. На рис. 1 представлена предположительная схема (фрагмент) строения макромолекулы ЛС [16].

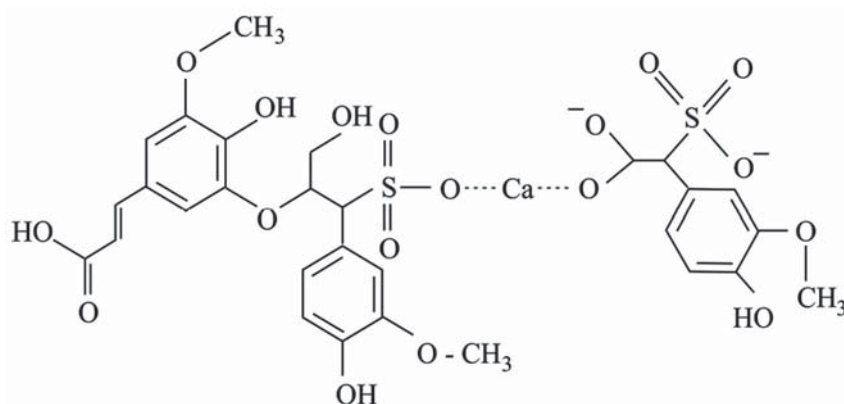


Рис. 1. Фрагмент макромолекулы лигносульфонатов [16]

Fig. 1. Fragment of a lignosulfonate macromolecule [16]

Поверхностная активность ЛС обусловлена дифильным строением макромолекул, которые наряду с ионогенными функциональными группами содержат поперечно-сшитые алифатические и ароматические углеродные цепи [17–19].

На поверхностную активность и другие физико-химические свойства ЛС влияют тип используемой древесины (хвойные, лиственные породы) и условия варочного процесса. Поскольку ЛС являются отходом производства, они не нормируются по качеству.

Использование ЛС в гидрометаллургической практике осложняется нестабильностью их свойств во времени, также эффективность ЛС снижается по мере увеличения продолжительности автоклавного выщелачивания. Возможно, влияние этого фактора связано с химической деструкцией ЛС в «жестких» режимах термоокислительной обработки руд и концентратов [11].

Для подтверждения вышеуказанного в настоящей работе образцы ЛС, отличающиеся химическим составом и молекулярно-массовым распределением, целенаправленно подвергали автоклавному окислению молекулярным кислородом ($T = 423 \text{ K}$, $P_{O_2} = 0,6 \text{ МПа}$, $\tau = 2 \text{ ч}$) и оценивали их функциональную активность непосредственно в условиях высокотемпературного окислительного выщелачивания цинкового концентрата. Это позволит определить влияние окислительной обработки на структуру и эффективность (изменение поверхностных свойств) ЛС в процессе автоклавного выщелачивания концентратов.

Материалы и методы

В ходе исследований использовали следующие образцы и реагенты.

1. Образцы лигносульфонатов соликамского (АО «Соликамскбумпром», РФ, ТУ2455-028-00279580-2014) (ЛС№1) и норвежского (LignoTech, Norway) (ЛС№2) целлюлозно-бумажных комбинатов, составы которых приведены в табл. 1. Их подвергали автоклавному окислению молекулярным кислородом при $T = 423 \text{ K}$ и давлении $P_{O_2} = 0,6 \text{ МПа}$ в течение 2 ч. Продукты окисления образцов ЛС№1 (ЛСОН№1) и ЛС№2 (ЛСОН№2) исследовали с привлечением физико-химического метода анализа.

2. Кондиционный цинковый концентрат Белоусовского горно-обогатительного комбината, содержащий не менее 90 % фракции -74 мкм

Таблица 1. Элементный и функциональный состав лигносульфонатов

Table 1. Elemental and functional composition of lignosulfonates

Элемент/группа	Образцы ЛС	
	№ 1	№ 2
C	29,0	41,7
O	54,5	38,2
S	5,5	5,4
Na	6,6	0,8
K	0,04	—
Ca	—	4,0
SO ₃ H	12,11	12,3
OCH ₃	9,6	9,2
OH _{phen}	2,1	2,0

состава %: Zn — 48,9, Cu — 0,9, Fe — 8,7, S — 32,5. Основными вмещающими минералами являются сфалерит в форме свободных зерен размером 1–100 мкм (не менее 70 %) и пирит, характеризующийся наличием мельчайших (1–25 мкм) вросков сфалерита и халькопирита в количестве до 20–25 %.

3. Пустая порода представлена оксидами кремния (0,3 %), алюминия (0,2 %) и кальция (0,3 %).

4. Раствор серной кислоты концентрацией $C_{H_2SO_4} = 140 \text{ г/дм}^3$;

5. Технический кислород (из баллонов).

Элементный анализ ЛС осуществляли на анализаторе VarioMICROcube (Elementar, Германия). Погрешность определения составила $\pm 0,5 \text{ мас. \%}$. ИК-спектры исходных и окисленных образцов ЛС регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре B-Rad FTS 175 в диапазоне $\nu = 400\text{--}5000 \text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением $0,5 \text{ см}^{-1}$ и абсолютной погрешностью $\pm 0,1 \text{ см}^{-1}$. Гравиметрические измерения проводили на аналитических весах Ohaus Discovery (США), точность взвешивания $\pm 0,0001 \text{ г}$. Водородный показатель (pH) измеряли на pH-метре Mettler Toledo Five Easy FE20 (MTD, Сингапур). Система была откалибрована с использованием калибровочных буферов NIST Traceable с pH 4,01, 7,00 и 10,01. Поверхностное натяжение раствора ЛС на границе раздела жидкость/газ ($\sigma_{ж-г}$, Дж/м²) определяли с помощью прибора Ребиндера. Морфологию поверхности кека (частиц, зерен, гранул) исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на двухлучевом электронно-ионном растровом микроскопе Auriga

CrossBeam (Carl Zeiss, Германия) с аппаратно-программным комплексом для энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа Oxford Inca 350 с детектором Oxford X-Max 80 при ускоряющем напряжении $U = 20$ кВ, токе зонда $i = 1,2$ нА. Съемка проводилась в режиме обратнорассеянных электронов в композиционном контрасте.

Для автоклавного выщелачивания цинкового концентрата использовали установку системы Вишневецкого объемом 1 дм^3 (в титановом исполнении), снабженную перемешивающим, терморегулирующим, пробоотборным и контрольно-измерительными средствами. Коэффициент заполнения реактора задавали на уровне 0,60.

Опыты проводили при фиксированных температуре (415 К), парциальном давлении кислорода (0,4–0,5 МПа) и стехиометрическом расходе серной кислоты на массу сфалерита (мольное соотношение $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{ZnS} = 1,0$) в концентрате. Содержание ЛС в пульпе изменяли в пределах 0,05–1,50 г/дм³.

После загрузки концентрата, исходных/окисленных образцов ЛС (эвакуированных предварительно в стеклянных ампулах) и раствора H_2SO_4 реактор герметизировали и осуществляли нагрев пульпы до заданной температуры. По ее достижении в систему подавали кислород, создавая (с помощью редуктора) требуемое парциальное давление, и включали перемешивающее устройство. Гидродинамический режим в пульпе выщелачивания задавали постоянным — 104 (в числах Рейнольдса). Момент включения перемешивающего устройства и вскрытия ампул с ЛС принимали за начальную точку отсчета процесса выщелачивания.

В ходе эксперимента через определенные промежутки времени (5, 15, 30, 60, 120 мин) отбирали пробы для химического анализа. В растворах определяли количественные содержания цинка, железа (II) и (III) и серной кислоты. По окончании опыта реакционный сосуд охлаждали, пульпу фильтровали, твердую фазу промывали дистиллированной водой, сушили и анализировали на содержание Zn, Pb, Fe, $\text{S}_{\text{общ}}$, S^0 . Развитие процессов окисления в присутствии ЛС контролировали по извлечению в раствор цинка (ϵ_{Zn} , %) и железа (ϵ_{Fe} , %), а также по степени нейтрализации кислоты ($\epsilon_{\text{к-та}}$, %) и превращения серы сульфидов в элементную (ϵ_{S} , %). Одновременно в кеках определяли гранулометрические характеристики и фракционный состав серосульфидных образований (агрегатов).

Результаты и их обсуждение

Прежде чем перейти к сравнительной оценке функциональной активности используемых исходных и окисленных образцов ЛС непосредственно в условиях высокотемпературного окислительного выщелачивания, рассмотрим особенности их состава и физико-химические свойства.

Ранее [20] нами были определены средневзвешенные молекулярные массы исследуемых ЛС, которые для ЛС№1 и ЛС№2 составили соответственно 9250 и 46300 Да. Результаты их элементного анализа (см. табл. 1) показали, что в обр. ЛС№2 в сравнении с ЛС№1 отмечается большее содержание углерода (на 13 %) и меньшее — кислорода (на 16 %). Катионный состав ЛС в сульфитных щелочах ЛС№1 представлен ионами натрия (6,6 %), а ЛС№2 — ионами кальция (4 %).

На ИК-спектрах исходных образцов ЛС (рис. 2) проявляются характерные широкие полосы поглощения при $\nu = 3420 \text{ см}^{-1}$ и $1510\text{--}1610 \text{ см}^{-1}$, соответствующие гидроксильным группам и колебаниям ароматического кольца. Наличие метоксильных групп ($-\text{OCH}_3$) в составе ЛС подтверждают полосы поглощения в области $\nu = 1039\text{--}1042 \text{ см}^{-1}$ [21–23]. Широкая полоса при $\nu = 1210\text{--}1190 \text{ см}^{-1}$, а также полосы средней и слабой интенсивности соответственно при $\nu = 655 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 540\text{--}520 \text{ см}^{-1}$ отвечают сульфонатным группам. Пики в диапазоне $\nu = 1675\text{--}1640 \text{ см}^{-1}$ характеризуют наличие в составе ЛС карбоксильных групп, сопряженных с бензольным кольцом. В спектре обр. ЛС№1 проявляется слабо выраженная полоса при $\nu = 1720\text{--}1715 \text{ см}^{-1}$, которая отвечает не сопряженным с бензольным кольцом $\text{C}=\text{O}$ -группам, отсутствующим в составе ЛС№2. Таким образом, используемые образцы ЛС отличаются по химическому составу и молекулярно-массовому распределению.

Далее образцы ЛС подвергали окислительной обработке ($T = 423 \text{ К}$, $P_{\text{O}_2} = 0,6 \text{ МПа}$, $\tau = 2 \text{ ч}$) и определяли структурные характеристики и физико-химические свойства водных растворов ЛСО.

По результатам сопоставительного анализа ИК-спектров исходных ЛС и продуктов их гидротермального окисления (ЛСО) установлено (рис. 2), что в окисленных образцах появляются интенсивные полосы поглощения при $\nu = 1720$ и 1640 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям не сопряженных и сопряженных с бензольным кольцом карбонильных групп ($\text{C}=\text{O}$), и одновременно уменьшается интенсивность пиков

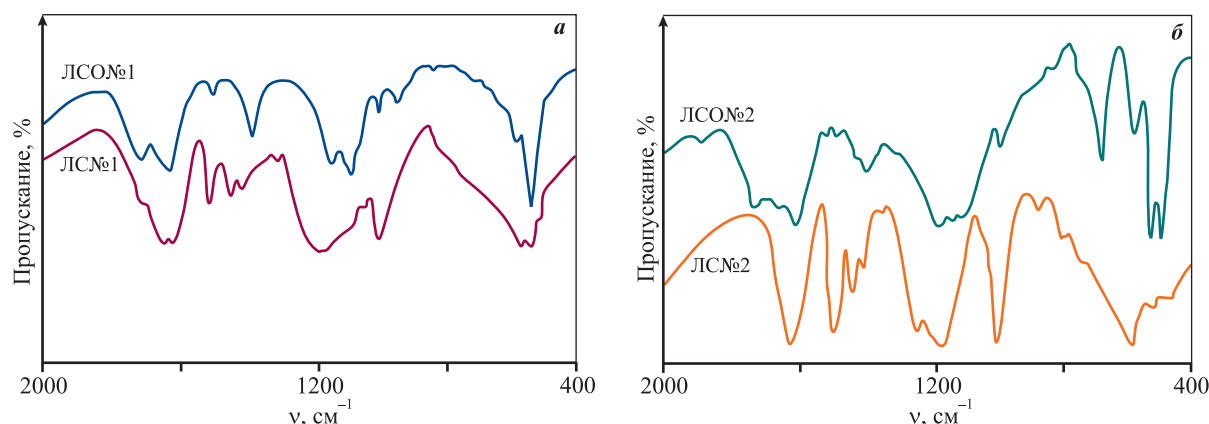


Рис. 2. ИК-спектры исходных и окисленных образцов лигносульфонатов ЛС№1 (а) и ЛС№2 (б)

Fig. 2. IR spectra of the initial and oxidized samples of lignosulfonates: LSNo.1 (a) and LSNo.2 (б)

при $\nu = 3420 \text{ см}^{-1}$, соответствующих колебаниям гидроксильных групп.

Отметим, что в более жестких режимах окисления (по температуре, продолжительности и давлению кислорода) на спектрах окисленных образцов исчезают полосы поглощения при $\nu = 1510 \text{ см}^{-1}$, характерные для скелетного колебания ароматического кольца.

Вышеизложенное подтверждает формирование при окислении ЛС карбоксильных, карбонильных и ортохиноидных групп, а в более жестких режимах — и химическую деструкцию бензольных колец с образованием низших карбоксипроизводных.

Существенные отличия наблюдаются и в физико-химических свойствах растворов окисленных образцов ЛС. Так, по результатам измерения удельной электропроводности ($\kappa_{\text{уд}}$), окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), величины рН и поверхностного натяжения ($\sigma_{\text{ж-г}}$) растворов с различным содержанием ЛСО было установлено следующее (табл. 2):

— по мере увеличения концентрации ЛСО от 0,01 до 0,64 г/дм³ в растворах наблюдали существенное уменьшение рН от 4,3–5,4 до 3,4–3,5, увеличение ОВП от 185 до 385 мВ и удельной электропроводности от $(12 \pm 20) \cdot 10^{-5}$ до $(370 \pm 440) \cdot 10^{-5}$ мкСм/м;

— в сравнении с исходными ЛС большей поверхностной активностью в растворах характеризуются окисленные образцы ЛС: минимальное поверхностное натяжение ($\sigma_{\text{ж-г}} \sim 0,068 \text{ Дж/м}^2$) в растворах ЛСO№1 отмечали при концентрациях 0,16–0,32 г/дм³, в то время как для ЛСO№2 — в более концентрированных растворах (свыше 0,16 г/дм³).

Таким образом, установленные закономерности изменения структуры и физико-химических свойств ЛС позволяют предполагать и различную их эффективность в условиях высокотемпературного автоклавного выщелачивания.

Далее исследовали влияние исходных и окисленных образцов ЛС на показатели высокотемпературного автоклавного выщелачивания цинкового концентрата.

Предварительно были проведены опыты при отсутствии ЛС в пульпе выщелачивания (базовый вариант). Судя по резкому снижению скорости окисления минерала, блокирование поверхности сфалерита пленками расплавленной элементной серы происходит уже в первые 15–20 мин окислительной обработки, по достижении степени превращения минерала на уровне 35–40 %. При этом в нерастворимых остатках преобладали сфероидальные агрегаты размером свыше 0,25 мм, ядра которых образуют частицы невыщелоченного сфалерита, а внешняя оболочка — недостаточно раскристаллизованные, полигональные образования элементной серы. В целом за 2,0–2,5 ч выщелачивания без ЛС в раствор извлекали не более 50 % цинка.

Близкие показатели отмечали и при выщелачивании концентрата в присутствии ЛС№1. В исследуемом интервале его концентраций выход кинетических зависимостей на стабилизированный участок, связанный с эффектом блокирования серой поверхности сфалерита, проявляется при степени превращения минерала в диапазоне 55–65 %. В остатках выщелачивания, как и в базовом варианте, отмечали наличие серосульфидных гранул размером свыше 0,25 мм. Образование пленок элементной серы на поверхности сфалерита

Таблица 2. Физико-химические характеристики растворов исходных и окисленных ЛС

Table 2. Physicochemical characteristics of solutions of the initial and oxidized LS

Образец	$C_{\text{ЛС}}, \text{ г/дм}^3$	$\alpha_{\text{уд}} \cdot 10^5, \text{ мкСм/м}$		pH		$\sigma_{\text{ж-г}} \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$		ОВП, мВ	
		ЛС	ЛСО	ЛС	ЛСО	ЛС	ЛСО	ЛС	ЛСО
ЛС№1	0,01	7	12	4,4	5,4	80,0	78,1	280	185
	0,02	10	19	5,5	5,2	76,7	79,6	275	195
	0,04	14	34	6,0	5,1	75,2	72,6	240	215
	0,08	22	55	5,7	4,6	75,9	70,6	240	235
	0,16	39	104	5,6	4,2	75,2	68,2	220	245
	0,32	82	200	5,7	4,0	78,1	68,6	200	325
	0,64	130	379	5,8	3,5	75,2	69,1	200	385
ЛС№2	0,01	28	20	5,8	4,3	80,0	79,6	349	310
	0,02	37	26	6,6	4,3	82,3	81,0	280	300
	0,04	40	36	6,7	4,1	86,8	79,5	284	315
	0,08	44	65	6,8	3,9	88,2	79,6	264	320
	0,16	55	116	7,0	3,8	79,6	79,6	280	345
	0,32	70	320	7,3	3,7	79,6	72,3	279	345
	0,64	85	400	7,3	3,5	78,2	75,2	285	340

фиксировали и при ограниченных содержаниях ($<0,15 \text{ г/дм}^3$) в пульпе ЛС№2. Окисление сфалерита заметно интенсифицировалось по истечении 30–40 мин выщелачивания и было существенней в присутствии ЛС№2.

Учитывая то, что к моменту (100–140 мин) достижения степени превращения сфалерита в растворе должны преобладать окисленные формы ЛС, представлялось полезным оценить их функциональную активность. Извлечение цинка в раствор с ЛСОН№1 за 3 ч выщелачивания в сравнении с показателями, достигнутыми в присутствии неокисленного образца (при сопоставимых концентрациях $1,0 \text{ г/дм}^3$), уменьшилось на 9–10 % (абс.) и ограничивалось 62–63 %.

Лучшие результаты были достигнуты в присутствии высокомолекулярной разновидности ЛС№2. При его концентрациях $0,25–0,50 \text{ г/дм}^3$ за 2 ч выщелачивания в раствор было извлечено не менее 90–91 % цинка. По достижении указанной степени превращения отмечено снижение динамики выщелачивания, что было связано с доизвлечением цинка из вростков сфалерита, сконцентрированных в труднодоступных зернах пирита. При недостаточном содержании в пульпе ЛС№2 (менее

$0,15 \text{ г/дм}^3$) из-за блокирования поверхности сфалерита пленками серы степень окисления минерала составила 72–75 %. Это подтверждается формированием в кеке мелких частиц пустой породы, сферических частиц размером 15–25 мкм, состоящих из не выщелоченных сульфидов, покрытых элементарной серой (рис. 3, а), и серосульфидных гранул диаметром более 0,5 мм.

Сопутствующее в ходе процесса выщелачивания окисление ЛС ухудшает их функциональные характеристики, что подтвердили опыты с использованием предварительно окисленного образца ЛС. Извлечение цинка в раствор за 2 ч выщелачивания в присутствии ЛСОН№2 в сравнении с показателями, достигнутыми в случае использования исходного образца ЛС№2, уменьшилось на 18–19 %. Недостаточность расклинивающего действия окисленных образцов сопровождалась образованием в кеке серосульфидных агрегатов размером 0,10–0,15 мм. Деструктивные превращения ЛС и снижение степени извлечения металлов были отмечены и в работах [11; 12].

В оптимизированных по качественному составу и количественным содержаниям ЛС условиях провели балансовые опыты (табл. 3). Как и ожи-

Таблица 3. Показатели автоклавного выщелачивания цинкового концентрата в присутствии различных образцов ЛС

Table 3. Parameters of zinc concentrate pressure leaching in the presence of various LS samples

Образцы ЛС	Условия опытов*		Содержание в растворе, г/дм ³				Извлечение, %			Грануло-образование
	С _{ЛС} , г/дм ³	τ, мин	Zn	Fe(II)	Fe _{общ}	H ₂ SO ₄	Zn	Fe**	H ₂ SO ₄	
—	0,00	180	51,0	2,3	2,7	70,9	54,0	16,0	50,2	Да
ЛС№1	0,25	180	61,5	2,9	3,2	58,5	65,1	18,9	58,9	Да
ЛС№1	1,00	180	67,8	3,3	3,5	54,7	71,8	20,8	61,6	Да
ЛСОН№1	1,00	180	58,6	3,1	3,5	62,9	62,1	20,8	55,8	Да
ЛС№2	0,10	120	68,5	3,3	4,0	45,3	72,5	23,8	68,2	Да
ЛС№2	0,25	120	85,5	5,4	6,4	20,1	90,5	38,1	85,9	Нет
ЛСОН№2	0,25	120	68,5	4,3	4,8	4,6	72,5	28,8	69,4	Да

* Режим: $T = 413\text{ K}$, $P_{O_2} = 0,5\text{ МПа}$, $[H_2SO_4] = 140\text{ г/дм}^3$.

** Из пирита (по результатам фазового анализа кеков).

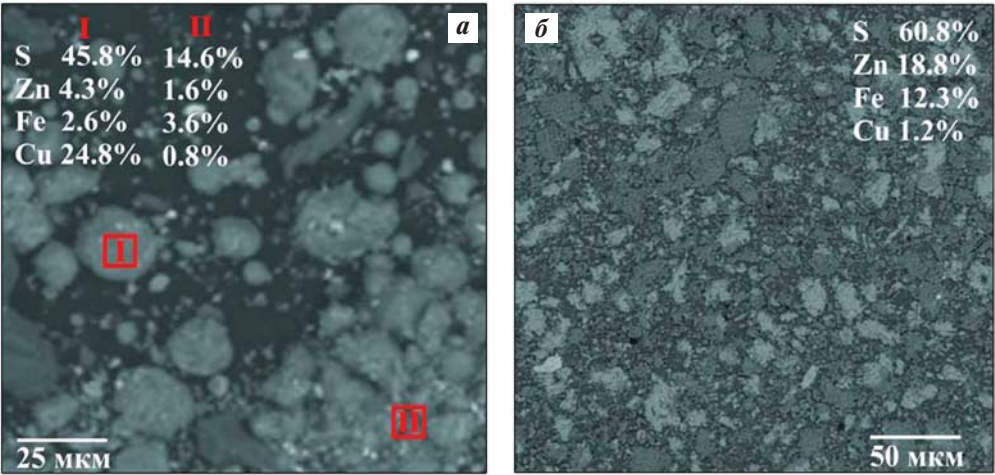


Рис. 3. СЭМ-изображения и результаты элементного анализа кека, полученного при выщелачивании в присутствии образцов ЛС№2 (а) и ЛСОН№2 (б)

Fig. 3. SEM images and elemental analysis of leach residues obtained with LSNo.2 (a) and LSONo.2 (b)

далось, лучший функциональный эффект при выщелачивании показал образец ЛС№2: за 2 ч выщелачивания в растворы было извлечено 90,5 % Zn и 38,1 % Fe. При этом степень нейтрализации кислоты достигла 85,9 %. В кеке, выход которого составил 39—41 %, при содержании в нем элементной серы 45—46 % серосульфидных гранул не обнаружено (рис. 3, б).

Таким образом, испытания различных образцов ЛС в режиме автоклавного выщелачивания согласуются с прогнозными оценками, полученными ранее по результатам физико-химических исследований лигносульфонатов и подтверждают высокую функциональную эффективность их высокомолекулярной разновидности (ЛС№2). Неудовлетворительные функциональные характери-

стики низкомолекулярных ЛС, а также продуктов их окисления связаны с недостаточным расклинивающим эффектом на межфазной границе раздела сфалерит/сера.

Закключение

Исследование физико-химических свойств ЛС, используемых для удаления пленок элементной серы с поверхности сфалерита при автоклавном выщелачивании сульфидного цинк-содержащего сырья, не только представляет теоретический интерес, но и является основой для оптимизации процессов окисления и последующих технологических операций переработки растворов и кеков.

Изучено влияние ЛС различного состава, в том числе активированных предварительным окислением молекулярным кислородом, на показатели автоклавного серно-кислотного выщелачивания цинкового концентрата Белоусовского ГОК в следующих условиях: $T = 415 \text{ K}$, $P_{\text{O}_2} = 0,5 \text{ МПа}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 140 \text{ г/дм}^3$, $\text{Re} = 104$, $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{ZnS} = 1,0$.

Установлено, что более эффективным для удаления пленок элементной серы с поверхности сфалерита, а также для интенсивного и количественного перевода в растворы цинка являются высокомолекулярные образцы ЛС (46300 Да). При концентрациях ЛС №2 более $0,15 \text{ г/дм}^3$ обеспечивается устойчивое (без образования серосульфидных агрегатов) развитие процессов. За 120 мин выщелачивания в растворы извлекается 90,5 % цинка и до 38 % железа. В кеках, выход которых составил 39–41 %, сохранилось не менее 45 % элементной серы.

Показано, что эффективность ЛС зависит не только от особенностей их молекулярно-массового состава, но и от сопутствующего химического превращения в условиях автоклавного выщелачивания. Продукты окисления ЛС в сравнении с их неокисленными аналогами характеризуются меньшей эффективностью в части удаления пленок элементной серы с поверхности сфалерита: извлечение цинка снизилось на 10–12 (абс. %) и не превышало 72–75 %.

Список литературы/References

- Jorjani E., Ghahreman A. Challenges with elemental sulfur removal during the leaching of copper and zinc sulfides, and from the residues: A review. *Hydrometallurgy*. 2017;(171):333–343. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.06.011>
- Kolmachikhina E.B., Lugovitskaya T.N., Tretiak M.A., Rogozhnikov D.A. Surfactants and their mixtures under conditions of autoclave sulfuric acid leaching of zinc concentrate: Surfactant selection and laboratory tests. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2023;33(11):3529–3543. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(23\)66352-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66352-6)
- Wang Y., Wang H., Li X., Zheng C. Study on the improvement of the zinc pressure leaching process. *Hydrometallurgy*. 2020;(195):105400. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105400>
- Qiang L., Cun-xiong L., Zhi-hui G., Chang-wen L., Qi-liang W. Study on pre-oxidation of silver concentrate and leaching behaviour of Zn, Cu and In during oxygen-pressure leaching. *Hydrometallurgy*. 2024;(228):106358. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106358>
- Collins M. J. Autoclave leaching. *Treatise on Process Metallurgy*. 2025;(2B): 373–388. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-40294-4.00030-X>
- Tong L., Dreisinger D. Interfacial properties of liquid sulfur in the pressure leaching of nickel concentrate. *Minerals Engineering*. 2009;22(5):456–461. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.12.003>
- Dizer O., Rogozhnikov D., Karimov K., Kuzas E., Suntsov A. Nitric acid dissolution of tennantite, chalcopyrite and sphalerite in the presence of Fe (III) ions and FeS_2 . *Materials*. 2022;15(4):1545. <https://doi.org/10.3390/ma15041545>
- Xi J., Liao Y., Ji G., Liu Q., Wu Y. Mineralogical characteristics and oxygen pressure acid leaching of low-grade polymetallic complex chalcopyrite. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2022;8(4):1628–1638. <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00594-w>
- Ai C., Wang S., Liu C., Li T. Experimental study on the influence of surfactants on ore surface wettability. *ACS Omega*. 2023;9(1):1056–1068. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c07218>
- Lugovitskaya T., Rogozhnikov D. Surface phenomena with the participation of sulfite lignin under pressure leaching of sulfide materials. *Langmuir*. 2023;39(16):5738–5751. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c03481>
- Jiang T., Jiao G., Wang P., Zhu D., Liu Z., Liu Z. Lignosulphonates in zinc pressure leaching: Decomposition behaviour and effect of lignosulphonates' characteristics on leaching performance. *Journal of Cleaner Production*. 2024;(435):140355. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.140355>
- Yang S., Li Y., Yang Y., Liu R., Zhao Y. Behavior of calcium lignosulfonate under oxygen pressure acid leaching condition. *Hydrometallurgy*. 2024;(227):106317. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106317>
- Lugovitskaya T.N., Rogozhnikov D.A. Construction of lignosulphonate-containing polymersomes and prospects for their use for elemental sulfur encapsulation. *Journal of Molecular Liquids*. 2024;(400):124612. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124612>
- Yang D., Qiu X., Pang Y., Zhou M. Physicochemical properties of calcium lignosulfonate with different molecular weights as dispersant in aqueous suspension. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2008;(29(9)): 1296–1303. <https://doi.org/10.1080/01932690701866534>
- Fink F., Emmerling F., Falkenhagen J. Identification and classification of technical lignins by means of principle component analysis and k-Nearest neighbor algorithm. *Chemistry-Methods*. 2021;(1(8)):354–361. <https://doi.org/10.1002/cmt.202100028>
- Shen W., Zhu H., Cheng X., Li X. Synthesis of mesoporous niobium phosphosilicate with high catalytic activity

- in the conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural in water solvent. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2024;(18(6)):1994–2004.
<http://dx.doi.org/10.1002/bbb.2677>
17. Ge Y., Li D., Li Z. Effects of lignosulfonate structure on the surface activity and wettability to a hydrophobic powder. *BioResources*. 2014;(9(4)):7119–7127.
18. Rana D., Neale G., Hornof V. Surface tension of mixed surfactant systems: lignosulfonate and sodium dodecyl sulfate. *Colloid and Polymer Science*. 2002;(280):775–778.
<https://doi.org/10.1007/s00396-002-0687-y>
19. Chong A.S., Manan M.A., Idris A.K. Readiness of lignosulfonate adsorption onto montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021;(628):127318.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127318>
20. Болатбаев К.Н., Луговницкая Т.Н., Колосов А.В., Набойченко С.С. Закономерности поведения различных лигносульфонатов в растворах. *Журнал прикладной химии*. 2010;83(9):1453–1457.
21. Shi Z., Xu G., Deng J., Dong M., Murugadoss V., Liu C., Guo Z. Structural characterization of lignin from *D. sinicus* by FTIR and NMR techniques. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2019;(12(3)):235–243.
<https://doi.org/10.1080/17518253.2019.1627428>
22. Karpukhina E.A., Volkov D.S., Proskurnin M.A. Quantification of lignosulfonates and humic components in mixtures by ATR FTIR spectroscopy. *Agronomy*. 2023; 13(4):1141.
<https://doi.org/10.3390/agronomy13041141>
23. Xu F., Yu J., Tesso T., Dowell F., Wang D. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: a mini-review. *Applied Energy*. 2013; (104):801–809.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.12.019>

Информация об авторах

Татьяна Николаевна Луговницкая — к.т.н., доцент-исследователь кафедры металлургии цветных металлов (МЦМ), Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ).
<https://orcid.org/0000-0002-8286-0711>
E-mail: t.n.lugovitskaia@urfu.ru

Ольга Сергеевна Анисимова — к.т.н., доцент кафедры МЦМ, УрФУ.
<https://orcid.org/0000-0002-5090-437X>
E-mail: o.s.anisimova@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

Information about the authors

Tatyana N. Lugovitskaya — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor-Researcher, Department of the metallurgy of non-ferrous metals (NFM), Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU).
<https://orcid.org/0000-0002-8286-0711>
E-mail: t.n.lugovitskaia@urfu.ru

Olga S. Anisimova — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of NFM, UrFU.
<https://orcid.org/0000-0002-5090-437X>
E-mail: o.s.anisimova@urfu.ru

Denis A. Rogozhnikov — Dr. Sci. (Eng.), Head of the 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/0000-0002-5940-040X>
E-mail: darogozhnikov@urfu.ru

Вклад авторов

Т.Н. Луговницкая — проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов, оформление статьи.

О.С. Анисимова — определение цели работы, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

Д.А. Рогожников — литературно-патентный поиск по теме, участие в написании статьи.

Contribution of the authors

T.N. Lugovitskaya — conducted the experiments; took part in the discussion of the results; manuscript preparation.

O.S. Anisimova — defined the study objective; took part in the discussion of the results; writing of the manuscript.

D.A. Rogozhnikov — literature and patent search; contribution to manuscript writing.

Статья поступила в редакцию 12.05.2025, доработана 28.05.2025, подписана в печать 02.06.2025

The article was submitted 12.05.2025, revised 28.05.2025, accepted for publication 02.06.2025