#### ΜΕΤΑΛΛΥΡΓИЯ ΡΕΔΚИХ И БΛΑΓΟΡΟΔΗЫХ METAΛΛΟΒ / METALLURGY OF RARE AND PRECIOUS METALS

УДК 669.054.8

https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-54-65

Hаучная статья Research article



## Обогащение медеэлектролитных шламов по технологии «аэрационное обезмеживание — флотация»

**С.А.** Мастюгин<sup>1,3</sup>, К.Л. Тимофеев<sup>1,3</sup>, Р.С. Воинков<sup>1,3</sup>, С.В. Волкова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> АО «Уралэлектромедь»

Россия, 624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, Успенский пр-т, 1

<sup>2</sup> АО «Уралмеханобр»

Россия, 620144, г. Екатеринбург, ул. Хохрякова, 87

<sup>3</sup> Технический университет УГМК

Россия, 624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, Успенский пр-т, 3

⊠ Сергей Аркадьевич Мастюгин (S.Mastugin@uralcopper.com)

Аннотация: В условиях ухудшения качества сырья в медной подотрасли проблема сохранения параметров извлечения и себестоимости цветных и благородных металлов становится еще более важной. Поэтому приоритетной задачей для исследователей является разработка технологических приемов, позволяющих не только концентрировать целевые металлы в обогащенные продукты, но и извлекать ранее теряемые со шлаками и пылями ценные элементы-примеси. Одним из способов ее решения является создание технологических схем, сочетающих гидрометаллургические и обогатительные операции. Ранее проведенными исследованиями была показана эффективность применения автоклавных процессов и флотации для обезмеживания медеэлектролитного шлама и его обогащения по золоту, серебру и селену. Однако применение автоклавных процессов требует больших капитальных и текущих затрат. Поэтому был проведен цикл экспериментов по аэрационному обезмеживанию шлама с последующей флотацией и получены соответствующие результаты опытов. В настоящей работе было изучено влияние условий аэрационного выщелачивания (температуры, условий перемешивания, удельного расхода окислителя – воздуха и кислорода), дезинтеграции полученного продукта, а также параметров флотации на селективность разделения оксидной и халькогенидной фаз и качество получаемых при этом концентратов. По результатам экспериментов разработаны технологические операции, позволяющие обогащать медеэлектролитные шламы в 2-3 раза по содержанию драгоценных металлов без использования автоклавных процессов. Определены условия и аппаратурное оформление для глубокого обезмеживания шлама (менее 0,5-0,8 % остаточного содержания меди). Достигнут приемлемый уровень разделения халькогенидов драгоценных металлов и оксидных соединений свинца и сурьмы, что позволит в дальнейшем извлекать при переработке соответствующих концентратов товарные продукты. Приведены результаты анализа получаемых продуктов с использованием методов РЭМ и РСМА. Полученные данные являются вкладом в создание комплексной гидрометаллургической технологии переработки анодных шламов медного

**Ключевые слова:** медеэлектролитный шлам, аэрационное обезмеживание, флотационное обогащение, концентрат, хвосты флотации, драгоценные металлы, серебро, селен, теллур, свинец.

**Для цитирования:** Мастюгин С.А., Тимофеев К.Л., Воинков Р.С., Волкова С.В. Обогащение медеэлектролитных шламов по технологии «аэрационное обезмеживание — флотация». *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(3):54—65. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-54-65

## Processing of copper anode slimes by aeration leaching (decopperization) and flotation

S.A. Mastyugin<sup>1,3</sup>, K.L. Timofeev<sup>1,3</sup>, R.S. Voinkov<sup>1,3</sup>, S.V. Volkova<sup>2</sup>

- <sup>1</sup> JSC "Uralelectromed"
- 1 Uspenskiy Prosp., Sverdlovsk reg., Verkhnyaya Pyshma 624091, Russia
- <sup>2</sup> JSC "Uralmekhanobr"
- 87 Khokhryakova Str., Ekaterinburg 620144, Russia
- <sup>3</sup> Technical University of UMMC
- 3 Uspenskiy Prosp., Sverdlovsk reg., Verkhnyaya Pyshma 624091, Russia
- ⊠ Sergey A. Mastyugin (S.Mastugin@uralcopper.com)

Abstract: With the declining quality of feedstock in the copper industry, maintaining metal recovery rates and controlling production costs for non-ferrous and precious metals has become increasingly critical. A key research priority is therefore the development of processing strategies that not only concentrate target metals into flotation products but also recover valuable minor elements previously lost with slags and flue dust. One approach involves designing process flowsheets that integrate hydrometallurgical and beneficiation operations. Previous studies have demonstrated the effectiveness of combining autoclave leaching and flotation for decopperization of copper anode slimes and their concentration in gold, silver, and selenium. However, autoclave leaching requires significant capital and operating expenditures. For this reason, a series of tests was carried out on aeration leaching (decopperization) of copper anode slimes followed by flotation, vielding promising results. This study examined the influence of aeration leaching conditions (temperature, agitation, and specific oxidant consumption—air and oxygen), disintegration of the leached product, and flotation parameters on the selective separation of oxide and chalcogenide phases and the quality of the resulting concentrates. Based on the experimental results, process operations were developed that make it possible to concentrate precious metals in copper anode slimes two- to threefold without the use of autoclave leaching. Optimal conditions and equipment configurations were determined for deep decopperization of slimes (to less than 0.5–0.8 % residual copper). An acceptable degree of separation of precious-metal chalcogenides from lead and antimony oxides was achieved, enabling downstream recovery of marketable products from the respective concentrates. Analytical characterization of the products was performed using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The findings contribute to the development of an integrated hydrometallurgical technology for processing copper anode slimes..

Key words: copper anode slimes, aeration leaching (decopperization), flotation processing, bulk concentrate, final tails, precious metals, silver, selenium, tellurium, lead.

For citation: Mastyugin S.A., Timofeev K.L., Voinkov R.S., Volkova S.V. Processing of copper anode slimes by aeration leaching (decopperization) and flotation. *Izvestiya*. *Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(3):54–65. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-54-65

#### Введение

Шламы электролитического рафинирования меди — уникальный продукт для получения не только благородных металлов, но и халькогенов, которые в мировой практике извлекают, главным образом, из первичного медьсодержащего сырья [1-4]. Повсеместно используемая в мире классическая переработка шлама с получением серебряно-золотого сплава (Доре) позволяет разделять драгоценные и цветные металлы, а также селен и теллур. Селен при окислительном обжиге шлама переходит в газовую фазу в виде диоксида и далее восстанавливается из растворов мокрой газоочистки. При плавке огарка теллур переводят в содистые шлаки, которые перерабатывают с получением товарного теллура, а тяжелые цветные металлы-примеси (свинец,

сурьма и др.) — в силикатный или другие виды шлаков [1; 5—7].

Указанные процессы характеризуются значительным расходом топливно-энергетических ресурсов и не отличаются высокой эффективностью вследствие следующих обстоятельств:

- низкого уровня извлечения благородных металлов, селена и теллура из-за большого количества образующихся отходов шлаков, пылей, печных выломок, газов от обжиговых и плавильных агрегатов;
- негативного воздействия отходов (содержат вещества I—II классов опасности) на окружающую среду и связанных с этим значительных затрат (до 10 % себестоимости производства) на многостадийную очистку технологических газов;

 дополнительных потерь свинца, сурьмы, олова со шлаками и другими отходами.

Поэтому разработка новых и совершенствование существующих операций шламового производства, а также создание современной высокоэффективной технологии комплексной переработки медеэлектролитных шламов с максимальным извлечением ценных компонентов является по-прежнему актуальной.

Среди наиболее значимых зарубежных разработок, пилотных испытаний и, в ряде случаев, внедрения в производство гидрометаллургические технологии переработки анодного шлама рассматриваются в качестве перспективных и применяются на следующих предприятиях «Kennecott Utah Copper Magna» (США) [8], «Naoshima Smelter and Refinery» (Япония) [9], «Outokumpu Tehnology Оу» (Финляндия) [10] и «Юньнань смелтер» (Китай) [11]. Среди последних исследований можно отметить работы по выщелачиванию халькогенидов металлов из шламов в щелочных растворах [12; 13] и спеканию шлама для перевода примесей в растворимую форму [14], а также анализу комбинированных пиро- и гидрометаллургических технологий [15].

Основываясь на анализе достоинств и недостатков предлагаемых схем и отдельных операций [9], а также результатах исследований и лабораторных испытаний, нами была разработана технология обогащения шламов, включающая их автоклавное окислительное выщелачивание с последующим флотационным обогащением [16]. По результатам пилотных испытаний был получен флотоконцентрат с содержанием компонентов Au + Ag + Se более 80-85 %. Извлечение золота и серебра в богатый концентрат составило 96—98 %. Получаемый камерный продукт флотации (40 % Рв и 20 % Sb) по сути представляет собой богатый свинцово-сурьмяный концентрат. При всех достоинствах данной технологии процесс обезмеживания и подготовки шламов к флотации, проводимый в автоклавных условиях, требует высоких капитальных и операционных затрат.

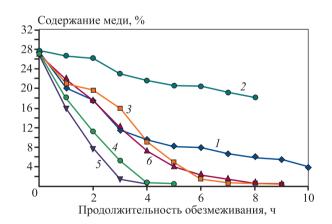
Цель работы состояла в оценке возможности замены автоклавного выщелачивания шлама на менее затратный вариант обработки продукта способом аэрационного обезмеживания с последующим флотационным обогащением обезмеженного шлама, а также анализе данного варианта в контексте предварительного этапа комплексной технологии переработки анодных шламов медного производства.

### Аэрационное обезмеживание: методика и полученные результаты

Аэрационную обработку шламовой суспензии проводили в реакторе типа «Бурбон» емкостью 50 дм<sup>3</sup> с установленными в нем диспергаторами<sup>1</sup>. Диспергация газов (воздух, кислород) позволяла обеспечить максимальную площадь контакта газовой фазы со шламовой пульпой за счет получения пузырьков газа размерами 0,05—0,30 мм. В одном из опытов был опробован в работе механоактиватор. Условия экспериментов приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлены результаты проведенных экспериментов:

- в опыте 2 был подключен механоактиватор, использование которого привело к блокированию процесса выщелачивания: находящаяся в составе шлама элементная медь, по всей вероятности, практически закрыла реакционную поверхность шлама;
- в опытах 1 и 2 не достигнуто требуемое содержание меди (менее 3 %) в твердой фазе обезмеживания, из чего можно сделать вывод, что использование воздуха в качестве окислителя для глубокого обезмеживания медеэлектролитного шлама неэффективно независимо от его расхода;



**Рис. 1.** Изменение содержания меди в шламе по времени в зависимости от условий опытов Нумерация кривых соответствует № опыта (см. табл. 1)

Fig. 1. Change in copper content in slimes over time under different test conditions

The numbering of the curves corresponds to the test number (see Table 1)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Эксперименты проводились на оборудовании и с привлечением сотрудников «БФК-Инжиниринг» (г. Москва).

Таблица 1. Условия проведенных экспериментов по аэрационному обезмеживанию

Table 1. Experimental conditions for aeration leaching (decopperization)

Условия опыта	№ опыта							
условия опыта	1	2*	3	4	5	6		
Влажность шлама, %	25,8	25,8	31	31	26	26		
Содержание меди в шламе, %	27,7	27,7	27,1	27,1	27,0	27,0		
Масса шлама (по сухому весу), кг	3,9	3,4	4,2	4,2	3,9	9,4		
Начальная концентрация ${ m H_2SO_4}$ , г/дм $^3$	198,7	204	210	188	196,7	170		
Скорость перемешивания, об/мин	262	262	315	315	315	315		
Соотношение твердое : жидкое (Т : Ж)	1:10	1:10	1:10	1:10	1:10	1:5		
Температура процесса, °С	94-95	94-95	94-95	94-95	94-95	94-95		
Расход воздуха, л/мин	20	18-19	_	_	_	_		
Расход кислорода л/мин	_	_	8	10	20	32		
Расход газа, м <sup>3</sup> /т шлама	3073,6	2542,6	801,3	715,4	1229,5	1838,5		
Продолжительность обезмеживания, ч	10	8	7	5	4	9		
*Опыт с применением механоактивации.								

— применение кислорода в качестве окислителя (опыты 3-6) позволяет достигать заданного содержания меди в кеке обезмеживания;

— продолжительность операции обезмеживания с применением кислорода зависит от его расхода и соотношения T: X в пульпе.

По результатам укрупненно-лабораторных испытаний оптимальным является расход кислорода 715 м $^3$  (31,9 кг) на 1 т перерабатываемого шлама. Изменение соотношения Т : Ж с 1 : 10 до 1 : 5 (опыт 6) привело к увеличению продолжительности обезмеживания с 5 до 9 ч и значительному увеличению расхода кислорода (1839 м $^3$ /т).

На основании визуального осмотра и контроля керамических диспергаторов во время проведения экспериментов по обезмеживанию можно сделать вывод о том, что для диспергации газов необходимо применять материал на основе фторопласта типа ПТФЭ.

Известно, что в необезмеженном шламе медь в основном находится в элементном состоянии, меньшая его часть представлена халькогенидами — преимущественно селенидами и теллуридами меди—серебра. Ранее проведенными исследованиями установлено, что в раствор при выщелачивании в первую очередь переходит элементная медь, а халькогениды, для которых требуется больший окислительный потенциал, выщелачиваются в последнюю очередь. Поэтому медь до остаточного содержания в шламе 3—6 % может окисляться

воздухом, а для более глубокого обезмеживания шлама — до 0.5-1.0 % принято использовать кислород при высоком давлении, повышенную кислотность исходного раствора и окисление кислородом при эффективном контакте со шламовой пульпой. Установлено, что для обезмеживания шлама использование раствора, содержащего  $200 \text{ г/дм}^3$  серной кислоты, также позволяет снизить степень перехода теллура в раствор до 5-8 %, что при автоклавной обработке шлама может составить от 25 до 40 %.

Глубокое удаление меди из шлама при максимальном сохранении селена и теллура имеет значение для эффективного разделения халькогенидной и оксидной составляющих обезмеженного медеэлектролитного шлама при его флотационном обогащении.

### Флотационное обогащение: методика и полученные результаты

Фазовым анализом медеэлектролитных шламов установлено [1; 17], что золото в обезмеженном шламе главным образом находится в элементной форме, серебро — в виде селенида серебра, свинец и сурьма — в форме оксидов (сульфатов, антимонатов, арсенатов и др.). В мировой практике при обогащении сульфидных руд для разделения оксидных минералов и халькогенидов (сульфидов, селенидов, теллуридов) используются методы

Таблица 2. Химический состав проб исходного шлама после опытов 3-6

Table 2. Chemical composition of decopperized slime residues (Tests 3-6)

No	Содержание металлов, %						
опыта	опыта Au Ag		Pb	Sb			
3	0,57	13,44	4,59	14,50			
4	0,66	13,78	5,70	15,00			
5	0,66	16,13	7,00	15,02			
6	0,77	16,36	7,48	14,21			

флотации, основанные на свойствах различных минералов к смачиванию в водных средах с применением флотореагентов, регулирующих этот процесс.

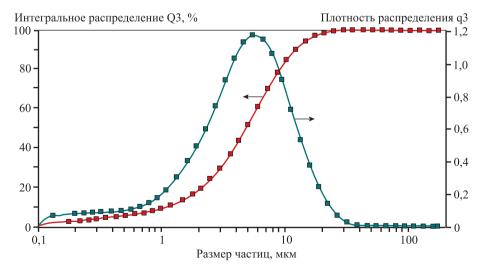
Для проведения экспериментов по обогащению обезмеженного шлама флотацией были отобраны пробы кеков после опытов 3-6. Анализ данных проб на содержание драгметаллов, свинца и сурьмы представлен в табл. 2.

Процесс коллективной флотации обезмеженного шлама проводили при рH=1,5 и соотношении T: X=1:10. Общий расход флотореагентов составлял 450-470 г/т аэрофлота и 50-65 г/т МиБК (метилизобутилкарбинола), длительность коллективного цикла 51-62 мин. Далее коллективный концентрат направляли в цикл доизмельчения на бисерной мельнице с последующими перечистными операциями. Первоначально проводили сравнительные эксперименты по флотационному

обогащению медеэлектролитного шлама с опыта обезмеживания 6 (без доизмельчения и с таковым). Для доизмельчения концентрата использовали бисерную мельницу объемом 2,0 л фирмы «Knelson-Deswik», работающую в циркуляционном режиме.

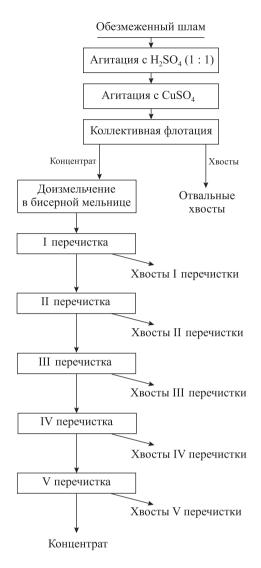
Использование бисерного измельчения шлама до крупности частиц 4—6 мкм ранее было обосновано необходимостью размола частиц-сфероидов селенида серебра со средним размером 8—10 мкм, содержащих оксидные соединения свинца, сурьмы и мышьяка [18—19]. Установленная крупность помола увеличивает переход данных соединений в камерный продукт флотации, тем самым повышая качество флотоконцентрата. В качестве примера на рис. 2 приведены данные гранулометрического анализа концентрата из опыта обезмеживания 6 после бисерного размола, выполненные на лазерном гранулометре HELOS Particle Size Analysis фирмы «Sympatec».

Сравнительные показатели обогащения медеэлектролитного шлама, обезмеженного по схеме
«аэрационное обезмеживание—флотация—доводка концентрата», с доизмельчением коллективного
концентрата и без него приведены в табл. 3. Анализируя ее данные, можно сделать вывод, что без
доизмельчения в концентрате II перечистки золота содержится меньше на 22,0 %, а серебра на 10—
16 % по сравнению с их содержанием в концентрате II перечистки после измельчения коллективного концентрата. Поэтому измельчение концентрата основной флотации перед проведением перечистных операций является обоснованным.



**Рис. 2.** Результаты гранулометрического анализа коллективного концентрата флотации обезмеженного шлама, полученного в опыте *6* (см. табл. 2)

**Fig. 2.** Particle size distribution of the bulk flotation concentrate of decopperized slime obtained in Test 6 (see Table 2)



**Рис. 3.** Схема проведения флотационных опытов в открытом цикле

Fig. 3. Flowsheet of open-circuit flotation tests

Схема проведения флотационных опытов в открытом цикле с доизмельчением концентрата и с 4-5 перечистками концентрата коллективной флотации приведена на рис. 3. В первую перечистку доизмельченного концентрата подавались аэрофлот и МиБК, за исключением пробы шламов из опыта 6. Самый высокий расход аэрофлота составлял  $230 \, \text{г/т}$ , МиБК  $-60 \, \text{г/т}$ , а время перечистной операции  $-38 \, \text{мин}$  на пробе шламов с опыта 5. Жидкое стекло с расходом  $300 \, \text{г/т}$  подавали во вторую, третью, четвертую и пятую перечистные операции.

Реагентные режимы флотации для проб шламов из опытов 3-6 (см. табл. 1) и продолжительность флотационных операций приведены в табл. 4.

# Таблица 3. Сравнительные показатели обогащения шлама из опыта 6 по схеме «флотация — доводка концентрата» без измельчения и с доизмельчением коллективного концентрата

Table 3. Comparative flotation results for anode slime from Test 6 according to the flowsheet "flotation – concentrate regrinding," with and without bulk concentrate regrinding

Продукт	Выход,	Массовая доля, %		Извлечение, %				
	%	Au	Ag	Au	Ag			
Без измельчения коллективного концентрата								
Концентрат	41,77	1,34	29,8	72,54	76,09			
Хвосты II перечистки	8,80	0,89	20,16	10,15	10,85			
Хвосты I перечистки	12,97	0,58	10,46	9,75	8,29			
Коллективный цикл	63,54	_	_	92,44	95,23			
Хвосты обогащения	36,46	0,16	2,14	7,56	4,77			
Исходный шлам	100,00	0,77	16,36	100,00	100,00			
С доизмельчением коллективного концентрата в бисерной мельнице								
Концентрат	25,76	1,71	35,61	60,14	59,50			
Хвосты II перечистки	5,34	0,97	21,78	7,09	7,54			
Хвосты I перечистки	30,31	0,58	14,09	24,06	27,70			
Коллективный цикл	61,41	_	_	91,29	97,74			
Хвосты обогащения	38,59	0,165	2,1	8,71	5,26			
Исходный шлам	100,00	0,73	15,42	100,00	100,00			

Технологические показатели флотационного обогащения обезмеженного медеэлектролитного шлама по схеме «флотация—перечистка концентрата» приведены в табл. 5.

Сводные результаты флотационного обогащения шлама приведены в табл. 6.

### Обсуждение полученных результатов

Полученные данные свидетельствуют, что за счет проведения гидрометаллургических операций — аэрационного выщелачивания и флотационной обработки, достигается обогащение медеэлектролитного шлама в 2,5—3,0 раза с увеличением содержания золота и серебра, а также получение хвостов флотации, представляющих собой богатый по свинцу и сурьме оксидный концентрат.

Таблица 4. Технологический и реагентный режимы обогащения образцов шлама (см. табл. 1) по схеме «основная флотация — ультратонкое измельчение концентрата основной флотации—перечистка концентрата основной флотации»

Table 4. Process and reagent regimes for flotation processing of copper anode slime samples (see Table 1) according to the flowsheet "bulk flotation – ultrafine regrinding of the bulk concentrate – cleaner flotation of the bulk concentrate"

		Расход реагентов, г/т					Продолжи-		
Операция	рН пульпы	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1)	CuSO <sub>4</sub>	Аэрофлот натриево-бутиловый	МиБК	Жидкое стекло	тельность, мин		
Проба шлама из опыта <i>3</i>									
Агитация		25335	66,7	_	_	_	_		
Коллективная флотация	1,49	_	_	450	50	_	52		
Доизмельчение коллект. к-та	_	_	_	_	_	_	12		
I перечистка коллект. к-та	1,57	_	_	50	10	_	22		
II перечистка коллект. к-та	1,6	_	_	_	_	300	21		
III перечистка коллект. к-та	1,6	_	_	_	_	300	14		
IV перечистка коллект. к-та	1,7	_	_	_	_	300	13		
V перечистка коллект. к-та	1,7	_		_	_	300	10		
		Проба	а шлама	из опыта <i>4</i>					
Агитация	_	22520	66,7	_		_	_		
Коллективная флотация	1,49	_	_	450	50	_	52		
Доизмельчение коллект. к-та	_	_	-	_	_	_	12		
Агитация	_	16890	_	_	_	_	_		
I перечистка коллект. к-та	1,55	_	_	120	30	_	18		
II перечистка коллект. к-та	1,62	_	_	_	_	300	13		
III перечистка коллект. к-та	1,6	_	_	_	_	300	11		
IV перечистка коллект. к-та	1,7	_	_	_	_	300	10		
V перечистка коллект. к-та	1,7	_	_	_	_	_	10		
		Проба	шлама	из опыта 5					
Агитация	_	22520	66,7	_	_	_	_		
Коллективная флотация	1,5	_	_	450	50	_	52		
Доизмельчение коллект. к-та	_	_	_	_	_	_	12		
Агитация	_	19705	_	_	_	_	_		
I перечистка коллект. к-та	1,64	_	_	230	60	_	38		
II перечистка коллект. к-та	1,57	_	_	100	10	300	24		
III перечистка коллект. к-та	1,6	_	_	_	_	300	20		
IV перечистка коллект. к-та	1,7	_	_	_	_	300	17		
V перечистка коллект. к-та	1,7	_	_	_	_	300	10		
		Проба	шлама	из опыта б					
Агитация	_	33780	66,7	_	_	_	_		
Коллективная флотация	1,5	_	_	470	65	_	61		
Доизмельчение коллект. к-та	_	_	_	_	_	_	12		
Агитация	_	7037	_	_	_	_	_		
I перечистка коллект. к-та	1,7	_	_	_	_	_	18		
II перечистка коллект. к-та	1,6	_	_	_	_	300	15		
III перечистка коллект. к-та	1,6	_	_	_	_	300	13		
IV перечистка коллект. к-та	1,7	_	_	_	_	300	11		
Агитация	_	33780	66,7	_	_	_	_		
Коллективная флотация	1,5	_	_	450	50	_	52		
Агитация	_	28150	66,7	_	_	_	_		
Коллективная флотация	1,5	_	_	450	50	_	52		
I перечистка коллект. к-та	1,7	_	_	_	_	300	15		
II перечистка коллект. к-та	1,7	_	_	_	_	_	8		

Таблица 5. Технологические показатели флотационного обогащения шлама

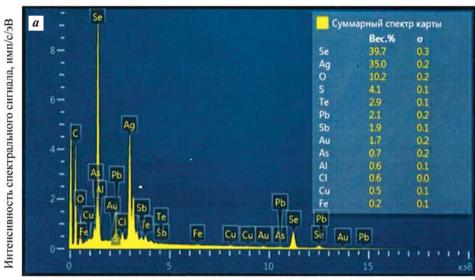
Table 5. Technological performance indicators of slime flotation processing

E.	D ~	Массовая доля металла в продукте, % / извлечение металла в продукт, %					
Продукт	Выход, %	Au	Ag	Pb	Sb		
		Проба шлама 1	из опыта <i>3</i>				
Концентрат	22,59	1,36 / 54,23	35,97 / 60,45	1,63 / 8,03	2,9 / 4,52		
Хвосты V перечистки	7,35	1,22 / 15,83	31,29 / 17,11	3,2 / 5,13	5,3 / 2,69		
Хвосты IV перечистки	4,17	0,97 / 7,14	22,7 / 7,04	5,4 / 4,90	7,8 / 2,24		
Хвосты III перечистки	3,50	0,73 / 4,51	14,98 / 3,90	5,7 / 4,35	13,5 /3,26		
Хвосты II перечистки	6,80	0,57 /6,84	11,94 / 6,04	6,1 / 9,04	14,2 / 6,66		
Хвосты I перечистки	16,91	0,166 / 4,96	2,44 /3,07	6,7 / 24,7	21,1/24,61		
Коллективный цикл	61,32	93,51 (извл.)	97,61 (извл.)	_	_		
Отвальные хвосты	38,68	0,095 / 6,49	0,83 / 2,39	5,2 / 43,85	21,0 / 56,02		
Исходный шлам	100,00	0,57 / 100,00	13,44 / 100,00	4,59 / 100,00	14,50 / 100,00		
		Проба шлама 1	из опыта <i>4</i>				
Концентрат	21,67	1,69 / 55,15	36,31 / 57,12	3,00 / 11,41	2,90 / 4,19		
Хвосты V перечистки	5,18	1,23 / 9,60	31,95 / 12,01	2,9 / 2,64	4,4 / 1,52		
Хвосты IV перечистки	3,04	1,06 / 4,85	24,94 / 5,50	4,9 / 2,62	7,5 / 1,52		
Хвосты III перечистки	4,38	0,90 / 5,94	19,90 / 6,33	6,1 / 4,69	11,5 / 3,36		
Хвосты II перечистки	8,49	0,70 / 8,95	14,63 / 9,02	6,1 / 9,09	15,2 / 8,60		
Хвосты I перечистки	17,13	0,311 / 8,02	5,27 / 6,55	6,5 / 19,55	20,2 / 23,06		
Коллективный цикл	59,89	92,51 (извл.)	96,53 (извл.)	_	_		
Отвальные хвосты	40,11	0,124 / 7,49	1,19 / 3,47	7,1 / 50,00	21,6 / 57,75		
Исходный шлам	100,00	0,66 / 100,00	13,78 / 100,00	5,70 / 100,00	15,00 / 100,00		
		Проба шлама 1	из опыта 5				
Концентрат	30,75	1,35 / 63,04	36,29 / 69,19	1,68 / 7,38	2,9 / 5,94		
Хвосты V перечистки	1,34	1,01 / 2,06	23,22 / 1,93	6,6 / 1,26	7,8 / 0,70		
Хвосты IV перечистки	3,38	1,24 / 6,36	28,68 / 6,01	4,3 / 2,08	7,1 / 1,60		
Хвосты III перечистки	6,27	1,02 / 9,71	24,31 / 9,45	6,2 / 5,56	10,6 / 4,43		
Хвосты II перечистки	8,33	0,6 / 7,59	14,4 / 7,44	15,5 / 18,45	15,3 / 8,49		
Хвосты I перечистки	19,25	0,152 / 4,44	2,89 / 3,45	8,9 / 24,49	21,2 / 27,16		
Коллективный цикл	69,32	93,20 (извл.)	97,47 (извл.)	_	_		
Отвальные хвосты	30,68	0,146 / 6,80	1,33 / 2,53	9,3 / 40,78	25,3 / 51,68		
Исходный шлам	100,00	0,66 / 100,00	16,13 / 100,00	7,00 / 100,00	15,02 / 100,00		
		Проба шлама і	из опыта б				
Концентрат	64,80	1,09 / 90,85	23,78 / 94,58	_	_		
Отвальные хвосты	35,20	0,202 / 9,15	2,51 / 5,42	_	_		
Исходный шлам	100,00	0,78 / 100,00	16,29 / 100,00	_	_		
Концентрат	41,77	1,34 / 72,54	29,8 / 76,09	_	_		
Хвосты II перечистки	8,80	0,89 / 10,15	20,16 / 10,85	_	_		
Хвосты I перечистки	12,97	0,58 / 9,75	10,46 / 8,29	_	_		
Коллективный цикл	63,54	92,44 (извл.)	95,23 (извл.)	_	_		
Отвальные хвосты	36,46	0,16 / 7,56	2,14 / 4,77	_	_		
Исходный шлам	100,00	0,77 / 100,00	16,36 / 100,00	_	_		
Концентрат	23,34	1,77 / 56,54	36,9 / 55,86	2,6 / 8,12	2,3 / 3,78		
Хвосты IV перечистки	0,94	1,02 / 1,31	20,94 / 1,28	7,1 / 0,89	7,7 / 0,51		
Хвосты III перечистки	1,48	1,13 / 2,29	24,57 / 2,36	6,6 / 1,31	8,4 / 0,87		
Хвосты II перечистки	5,34	0,97 / 7,09	21,78 / 7,54	7,1 / 5,07	10,5 / 3,95		
Хвосты I перечистки	30,31	0,58 / 24,06	14,09 / 27,70	10,3 / 41,76	12,7 / 27,08		
Коллективный цикл	61,41	<b>91,29</b> (извл.)	<b>97,74</b> (извл.)	10,0 / 11,70	12,7 / 27,00		
Отвальные хвосты	38,59	91,29 (извл.) 0,165 / 8,71	<b>97,74</b> (извл.) 2,1 / 5,26	- 8,3 / 42,85	23,5 / 63,81		
Исходный шлам	100,00	0,73 / 100,00	15,42 / 100,00	7,48 / 100,00	14,21 / 100,00		

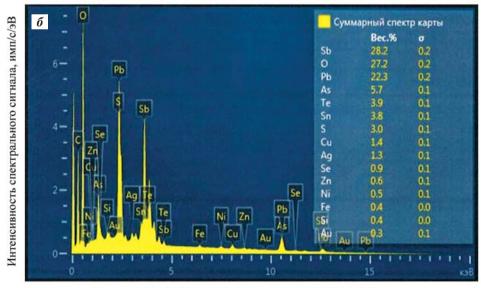
#### Таблица 6. Результаты флотации обезмеженного шлама

Table 6. Flotation results for decopperized slime

№ опыта	Содержание металлов в коллективном концентрате, %		Извлечение металлов в коллективный концентрат, %		Содержание металлов в хвостах обогащения, %			
	Au	Ag	$\Sigma Pb + Sb$	Au	Ag	Au	Ag	$\Sigma Pb + Sb$
3	1,36	35,97	4,53	93,51	97,61	0,095	0,83	26,2
4	1,69	36,31	5,90	92,51	96,53	0,124	1,19	28,7
5	1,35	36,29	4,58	93,20	97,47	0,146	1,33	34,6
6	1,09	23,70	4,90	91,29	97,75	0,165	2,1	31,8



Энергия рентгеновского излучения, кэВ



Энергия рентгеновского излучения, кэВ

**Рис. 4.** Результаты полуколичественного химического анализа концентрата флотации после перечисток (a) и отвальных хвостов обогащения ( $\delta$ )

**Fig. 4.** Results of semi-quantitative chemical analysis of (a) the flotation concentrate after cleaner flotation and  $(\delta)$  the final flotation tails

Концентрат после перечисток и отвальные хвосты исследовали на растровом электронном микроскопе марки EVO MA-15 с EDX-приставкой X-Max (Carl Zeiss, Германия). Результаты представлены на рис. 4.

Полученный концентрат драгоценных металлов и халькогенов требует доводки и дальнейшего разделения золота, серебра и селена. Его основа трудновскрываемый селенид серебра, и разделение данных компонентов требует применения особых, возможно эксклюзивных, технологических операций. Извлечению сурьмы, свинца и других цветных металлов — компонентов, содержащихся в медеэлектролитных шламах, был посвящен ряд публикаций [20; 21]. Для переработки хвостов флотации, представленных оксидными соединениями свинца и сурьмы, может быть применена разработанная комплексная технология: на 1-й стадии проводится выщелачивание сульфата свинца традиционными комплексонами, на 2-й — электролиз сурьмяно-свинцового анода в щелочно-глицератном растворе с получением товарной сурьмы, а также выведением свинца из электролита в концентрат в виде его сульфида [22]. Также могут быть использованы комплексные пиро- гидрометаллургические технологии выделения сурьмы и свинца, разработанные и реализуемые в АО «Уралэлектромедь» [23], или другие известные методы [24].

#### Выводы

- 1. Разработаны технологические операции (аэрационное обезмеживание с последующей флотацией), позволяющие обогащать медеэлектролитные шламы без применения дорогостоящих автоклавных процессов.
- **2.** Определены условия и аппаратурное оформление для глубокого обезмеживания шлама (менее 0,5—0,8 % остаточного содержания меди).
- 3. Способ аэрационного удаления меди из шлама с использованием кислорода в растворе серной кислоты (200 г/дм<sup>3</sup>) подходит для глубокого обезмеживания при снижении нежелательного перехода теллура в раствор, что в значительной степени сокращает количество образующихся шлаков и пылей, и, следовательно, потери золота и серебра при плавке сырья на сплав Доре.
- **4.** Достигнут приемлемый уровень разделения халькогенидов драгоценных металлов и оксидных соединений свинца и сурьмы, что позволит в дальнейшем получать при переработке соответствующих концентратов товарные продукты.

**5.** Полученные результаты являются вкладом в создание комплексной гидрометаллургической технологии переработки анодных шламов медного производства.

#### Список литературы/References

- Hait J., Jana R.K., Sanyal S.K. Processing of copper electrorefining anode slime: a review. *Mineral Processing* and Extractive Metallurgy. 2009;118(4):240—252. https://doi.org/10.1179/174328509x431463
- Cooper W.C. The treatment of copper refinery anode slimes. *JOM*. 1990;8:45—49. https://doi.org/10.1007/BF03221054
- 3. Мейерович А.С., Меретуков М.А. Техника и технология переработки электролитных шламов за рубежом: Обзорная информация. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1988. 52 с.
- 4. Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов (Зарубежный опыт). М.: Металлургия, 1990. 416 с.
- Wei Dong Xing, Seong Ho SohnMan Seung Lee. A
  Review on the recovery of noble metals from anode slimes.

   *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2019;
  2:1—14.
  - https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1575211
- 6. Лобанов В.Г., Полыгалов С.Э., Мамяченков С.В., Хмелев Н.Б., Мельник Ф.Ф. К проблеме интенсификации обезмеживания медеэлектролитного шлама. *Цветные металлы.* 2023;12: 35—40.

https://doi.org/ 10.17580/tsm.2023.12.02

- Lobanov V.G., Polygalov S.E., Mamyachenkov S.V., Khmelev N.B., Melnik F.F. On the problem of intensifying the demineralization of copper electrolyte sludge. *Tsvetnye metally.* 2023;12:35—40. (In Russ.).
- https://doi.org/ 10.17580/tsm.2023.12.02
- 7. Грейвер Т.Н., Зайцева И.Г., Косовер В.М. Селен и теллур. М.: Металлургия, 1977. 296 с.
- 8. Hoffman J.E., Sutcliff K.E., Wells B.A., George D.B. Hydrometallurgical processing of kennecott refinery slimes. In: *COPPER 95 COBRE 95: Electrorefining and Hydrometallurgy of Copper.* Canada. Montreal: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 1995. Vol. 3. P. 41—57.
- 9. Komori K., Ito S., Okada S., Iwahori S. Hydrometallurgical process of precious metals in naoshima smelter and refinery. *Processing of Copper*. 2010;4:1403—1411.
- 10. Jarvinen O., Virtanen H. A new hydrometallurgical process for treating copper anode slimes. In: *Proc. of COBRE 2003*. Chili: Santiago, 2003. P. 221–232.
- 11. Chuanyan Lei, Peihua Zhu. Recovery of precious metals from copper anode slime by combined metallurgy and

- beneficiation. In: *Mineral processing and extractive metallurgy:* Proc. of Int. Conf. China: Kunming, 1984. P. 699—705.
- 12. Dong Li, XueyiGuo, Zhipeng Xu, Runze Xu, Qiming Feng. Metal values separation from residue generated in alkali fusion-leaching of copper anode slime. *Hydrometallurgy*. 2016;165(2):290—294. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.021
- 13. Yasin K., Guldem K., Servet T. An investigation of copper and selenium recovery from copper anode slimes. *International Journal of Mineral Processing*. 2013;124(11):75—82.
  - https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.04.006
- 14. Dong Li, XueyiGuo, Zhipeng Xu, Qinghua Tian, Qiming Feng. Leaching behavior of metals from copper anode slime using analkali fusion-leaching process. *Hydrometallurgy*. 2015;157(10):9—12.
- Chen A., Peng Z., Hwang J-Y., Ma Y., Liu X., Chen X. Recovery of silver and gold from copper anode slimes. *JOM*. 2015;67(2):493—502. https://doi.org/10.1007/s11837-014-1114-9
- 16. Ласточкина М.А., Грейвер Т.Н., Вергизова Т.В., Мастюгин С.А., Ашихин В.В., Краюхин С.А., Крестьянинов А.Т. Способ переработки свинцовистых шламов электрорафинирования меди (варианты): Патент 2451759 (РФ). 2012.
- 17. Chen T.T., Dutrizac J.E. Mineralogical characterization of anode slimes. *Canadian Metallurgy Quarterly*. 1993;32(4):267—279.
- 18. Yanliang Zeng, Chunfa Liao, Fupeng Liu, Xun Zhou. Occurrence behaviors of As/Sb/Bi in copper anode slime and their separation by compound leaching followed by stepwise precipitation. ACS Omega. 2023;8: 10022—10029.
- 19. Мастюгин С.А., Ласточкина М.А., Набойченко С.С., Воинков Р.С. Использование приемов дезинтегра-

- ции при переработке медеэлектролитных шламов. *Цветные металлы.* 2014;(11):35—40.
- Mastyugin S.A., Lastochkina M.A., Naboychenko S.S., Voinkov R.S. Use of disintegration techniques in processing copper electrolyte sludge. *Tsvetnye metally*. 2014;(11):35—40. (In Russ.).
- Угорец М.З., Глазкова Т.И. Гидрометаллургическое извлечение свинца и сурьмы из медеэлектролитных шламов. В кн.: Комплексное использование сырья цветной металлургии. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. С. 63—66.
- 21. Хломанских Ю.Б., Черкасов Г.Ф., Савин В.М., Лобанов Е.Н. О выводе Sb, As и Ві при переработке медеэлектролитных шламов. *Цветные металлы*. 1970;(7):30—31. Khlomanskikh Yu.B., Cherkasov G.F., Savin V.M., Lobanov E.N. On the removal of Sb, As and Bi during the processing of copper electrolyte sludge. *Tsvetnye metally*. 1970;(7):30—31. (In Russ.).
- 22. Воинков Р.С. Комплексная переработка хвостов флотации медеэлектролитных шламов: Автореф. дис. канд. техн. наук. Екатеринбург: УрФУ, 2015.
- 23. Тимофеев К.Л., Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И., Воинков Р.С., Шунин В.А., Сергейченко С.В., Кокшин А.А. Освоение производства олова и сурьмы в АО «Уралэлектромедь». В сб.: Современные технологи производства цветных металлов: Материалы междунар. науч. конф., посвященной 80-летию С.С. Набойченко (24 марта 2022 г.). Екатеринбург: УрФУ, 2022. С. 159—165.
- 24. Baole Li, Juhai Deng, Wenlong Jiang, Guozheng Zha, Bin Yang Removal of arsenic, lead and bismuth from copper anode slime by a one-step sustainable vacuum carbothermal reduction process. *Separation and Purification Technology*. 2023;310:123059.

https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.123059

#### Информация об авторах

Сергей Аркадьевич Мастюгин — д.т.н., гл. технолог технического отдела Инженерно-производственного управления АО «Уралэлектромедь»; доцент кафедры металлургии Технического университета УГМК. https://orcid.org/0009-0007-7417-6876

E-mail: S.Mastugin@uralcopper.com

**Константин Леонидович Тимофеев** — д.т.н., начальник технического отдела Инженерно-производственного управления АО «Уралэлектромедь»; доцент кафедры металлургии Технического университета УГМК. https://orcid.org/0000-0002-9525-6476

E-mail: K.Timofeev@uralcopper.com

**Роман Сергеевич Воинков** — к.т.н., начальник Исследовательского центра АО «Уралэлектромедь»; доцент кафедры металлургии Технического университета УГМК. https://orcid.org/0000-0001-6697-1596

E-mail: R.Voinkov@uralcopper.com

**Светлана Владимировна Волкова** — ст. науч. сотрудник лаборатории обогащения руд цветных металлов и техногенного сырья, AO «Уралмеханобр».

https://orcid.org/0009-0008-7545-0125

E-mail: volkova sv@umbr.ru

#### Information about the authors

**Sergey A. Mastyugin** – Dr. Sci. (Eng.), Chief Technologist of Technical department of engineering and production management of JSC "Uralelectromed"; Associate Professor of the Department of metallurgy, Technical University UMMC. https://orcid.org/0009-0007-7417-6876

E-mail: S.Mastugin@uralcopper.com

**Konstantin L. Timofeev** – Dr. Sci. (Eng.), Head of Department of JSC "Uralelectromed"; Associate Professor of the Department of metallurgy, Technical University UMMC. https://orcid.org/0000-0002-9525-6476

E-mail: K.Timofeev@uralcopper.com

**Roman S. Voinkov** — Cand. Sci. (Eng.), Head of the Research Center of JSC "Uralelectromed"; Associate Professor of the Department of metallurgy, Technical University UMMC. https://orcid.org/0000-0001-6697-1596

E-mail: R.Voinkov@uralcopper.com

**Svetlana V. Volkova** – Senior Researcher of the Laboratory for the enrichment of non-ferrous metal ores and man-made raw materials, JSC "Uralmekhanobr".

https://orcid.org/0009-0008-7545-0125

E-mail: volkova sv@umbr.ru

#### Вклад авторов

- **С.А. Мастюгин** определение цели работы и условий проведения экспериментов, участие в проведении всех испытаний, написание статьи.
- **К.Л. Тимофеев** определение общей задачи работ, обеспечение выполнения договорных обязательств между организациями и проведение укрупненных испытаний, участие в обсуждении результатов, редактирование статьи.
- Р.С. Воинков подготовка исходных образцов, участие в проведении испытаний по обезмеживанию шламов (в АО «Уралэлектромедь»), проведение химических анализов, участие в обсуждении результатов испытаний, редактирование статьи.
- **С.В. Волкова** проведение экспериментов (в АО «Уралмеханобр») по флотационному обогащению обезмеженного шлама, включая бисерное измельчение, проведение анализов, в том числе на электронном микроскопе.

#### Contribution of the authors

- **S.A. Mastyugin** defined the research objectives and experimental conditions, participated in all tests, prepared the manuscript.
- **K.L. Timofeev** defined the overall research tasks, ensured fulfillment of contractual obligations between organizations, carried out pilot-scale tests, participated in the discussion of results, revisd the manuscript.
- **R.S. Voinkov** prepared initial samples, participated in decopperization tests of slimes (at JSC Uralelektromed), performed chemical analyses, contributed to the discussion of experimental results, revised the manuscript.
- **S.V. Volkova** conducted flotation experiments (at JSC "Uralmekhanobr") on decopperized slime, including bead milling, performed analyses, including scanning electron microscopy.

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