

РАЗДЕЛЕНИЕ МЕДИ И НИКЕЛЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ФАЙНШТЕЙНА

© 2018 г. **О.В. Нечвоглов, С.В. Сергеева, К.В. Пикулин, Е.Н. Селиванов**

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 21.12.17 г., доработана 22.03.18 г., подписана в печать 26.03.18 г.

Обоснован способ переработки сульфидно-металлических расплавов, включающий их грануляцию и последующий электролиз гранул. Кристаллизация с высокой скоростью обеспечивает образование ультрадисперсной структуры и стабилизацию нестехиометрических высокотемпературных фаз, что ведет к увеличению реакционной способности гранул при последующей гидрометаллургической переработке. В растворе серной кислоты электролизом гранулированного медно-никелевого файнштейна, имеющего соотношение меди к никелю, равное 1 : 1, на катоде выделен порошок меди, а на аноде – серосульфидный ($\text{NiS}-\text{Cu}_9\text{S}_5-\text{Cu}_7\text{S}_4-\text{S}$) шлам. Оценено влияние плотности тока и продолжительности процесса на показатели электролиза и качество выделяемого медного порошка. Серосульфидный шлам (содержащий более 50 % серы) образует на поверхности гранул пассивирующий слой, препятствующий подводу реагентов и отводу продуктов реакций из зоны взаимодействия. При анодной плотности тока до 100 А/м^2 обеспечен перевод металлов в раствор и формирование на катоде медного порошка, отвечающего марке ПМС-1. Порошок представлен частицами дендритной и осколочной форм размером от 1 до 100 мкм. Качественный медный порошок образован при насыщении электролита по никелю до $28,0 \text{ г/дм}^3$. Анодный выход по току по сере равен 37 %, а катодный по меди – 92,8 %. Процесс рекомендован для разделения меди и никеля при переработке сульфидно-металлических сплавов. Содержание меди в растворе в ходе электролиза колебалось в пределах $0,4-2,0 \text{ г/дм}^3$.

Ключевые слова: файнштейн, грануляция, сульфиды, медь, никель, сера, электролиз, электрохимическое окисление, плотность тока, электролит.

Нечвоглов О.В. – канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории пирометаллургии цветных металлов Института металлургии УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101).
E-mail: nechvoglodov@mail.ru.

Сергеева С.В. – канд. техн. наук, науч. сотр. той же лаборатории. E-mail: lazarevasv@mail.ru.

Пикулин К.В. – мл. науч. сотр. той же лаборатории. E-mail: pikulin.imet@gmail.com.

Селиванов Е.Н. – докт. техн. наук, зав. лабораторией пирометаллургии цветных металлов Института металлургии УрО РАН. E-mail: pcmlab@mail.ru.

Для цитирования: Нечвоглов О.В., Сергеева С.В., Пикулин К.В., Селиванов Е.Н. Разделение меди и никеля при электролизе гранулированного файнштейна // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 5. С. 16–22.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-16-22.

Nechvoglod O.V., Sergeeva S.V., Pikulin K.V., Selivanov E.N.

Electrolysis of granulated copper-nickel matte

The paper justifies the method of processing sulfide-metal melts including their granulation and subsequent electrolysis of granules. High-speed crystallization ensures ultrafine structure formation and stabilizes non-stoichiometric high-temperature phases leading to an increase in the reactivity of granules during subsequent hydrometallurgical processing. Copper powder was isolated at the cathode, and sulfur-sulfide slime ($\text{NiS}-\text{Cu}_9\text{S}_5-\text{Cu}_7\text{S}_4-\text{S}$) was isolated at the anode in a sulfuric acid solution during the electrolysis of granular copper-nickel matte ($\text{Cu} : \text{Ni} = 1 : 1$). The influence of current density and process duration on electrolysis parameters and the quality of copper powder isolated was estimated. Sulfur sulfide slime (containing more than 50 % sulfur) forms a passivation layer on granule surfaces, which prevents reagent feeding and reaction product removal from the interaction zone. Anodic current density of up to 100 А/м^2 ensures metal conversion into a solution and copper powder (PMS-1 grade) formation at the cathode. Powder is represented by 1 to 100 μm particles of dendritic and fragmented shapes. High-quality copper powder isolation was achieved when saturating electrolyte with nickel to $28,0 \text{ g/dm}^3$. In this case, anode efficiency was 37 % with respect to sulfur, and cathode efficiency was 92,8 % for copper. The process is recommended for copper and nickel separation when processing sulfide-metal alloys. Copper content of in the solution during electrolysis ranged from $0,4$ to $2,0 \text{ g/dm}^3$.

Keywords: copper-nickel matte, granulation, sulfides, copper, nickel, sulfur, electrolysis, electrochemical oxidation, current density, electrolyte.

Nechvoglod O.V. — Cand. Sci. (Tech.), research scientist of the laboratory of pyrometallurgy of non-ferrous metals, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IMET UB RUS) (620016, Russia, Yekaterinburg, Amundsen str., 101). E-mail: nechvoglodov@mail.ru.

Sergeeva S.V. — Cand. Sci. (Tech.), research scientist of the laboratory of pyrometallurgy of non-ferrous metals, IMET UB RUS. E-mail: lazarevasv@mail.ru.

Pikulin K.V. — research assistant of the laboratory of pyrometallurgy of non-ferrous metals, IMET UB RUS. E-mail: pikulin.imet@gmail.com.

Selivanov E.N. — Dr. Sci. (Tech.), head of the laboratory of pyrometallurgy of non-ferrous metals, IMET UB RUS. E-mail: pcmlab@mail.ru.

Citation: *Nechvoglod O.V., Sergeeva S.V., Pikulin K.V., Selivanov E.N. Razdelenie medi i nikelya pri elektrolize granulirovannogo fainштейna. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2018. No. 5. P. 16–22.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-16-22.

Введение

Актуальность методов переработки файнштейнов обоснована необходимостью совершенствования производства меди и никеля, вовлечения в процесс материалов различного химического состава и повышения технико-экономических показателей производства. Одним из способов разделения содержащихся в файнштейне металлов является электролиз предварительно гранулированного материала [1–3]. Охлаждение расплава сульфидов с высокой скоростью ведет к формированию ультрадисперсной структуры и стабилизации неравновесных фаз, отличающихся повышенной реакционной способностью при гидрометаллургической переработке [4–10]. Гранулированный материал имеет развитую реакционную поверхность, что повышает эффективность электролиза.

Гранулы медно-никелевого файнштейна обладают ультрадисперсной структурой [4–6], основными фазовыми составляющими которой являются нестехиометрические сульфиды меди и никеля. В условиях поляризации потенциал поверхности гранул увеличивается до значений, соответствующих началу электрохимических реакций. Электрохимическое растворение гранул медно-никелевого файнштейна сопровождается окислением сульфидных и металлических составляющих, переходом катионов меди и никеля в раствор и осаждением меди на катоде в виде порошка [7], а также образованием на аноде элементной серы.

Целью работы являлась оценка параметров и качества продуктов при электролизе гранулированного медно-никелевого (Cu/Ni ~ 1) файнштейна.

Методика экспериментов

Исходный образец готовили путем водной грануляции [2, 5] расплавленного (1200 °C) файн-

штейна. Гранулы файнштейна имели диаметр 0,5–5,0 мм и содержали, %: 39,1Cu, 36,4Ni, 2,1Fe, 0,65Co, 21,9S.

Электролизер (рис. 1) представлял собой ячейку из оргстекла с катодной и анодной камерами [3–7], подключенную к источнику питания Б5-21. Анодная камера имела токоподвод из пластины платинированного титана, закрепленный в жестком каркасе и изолированный фильтровальной тканью от остального объема ячейки. Гранулированный файнштейн помещали в прианодное пространство таким образом, чтобы гранулы, примыкающие к токоподводу, образовывали пористый слой. Катодная камера представляла собой пластину из нержавеющей стали, закрепленную в жестком каркасе и ограниченную фильтровальной тканью для предотвращения загрязнения объема электролита катодным осадком (порошком металла). Площади токоподводов катода и анода составляли по 0,012 м². Расчет анодной плотности тока выполнен исходя из гранулометрического состава файнштейна и определен как отношение силы тока к общей площади поверхности гранул. Принимая, что все гранулы имеют форму шара, общая площадь поверхности гранул составила 0,07 м².

Перед пуском в электролизер заливали 1 дм³ электролита (100 г/дм³ H₂SO₄). Электролиз проведен при анодной плотности тока 100 А/м². Начальная масса файнштейна — 200 г. Эксперимент сопровождался постоянным перемешиванием электролита магнитной мешалкой «Biosan MMS-3000» (Латвия). Общая продолжительность эксперимента составила 48 ч. Отбор проб из электролита (аликвота — 5 мл) осуществляли через каждые 4 ч, а катодного осадка — через каждые 8 ч. Постоянный уровень электролита в ячейке поддержи-

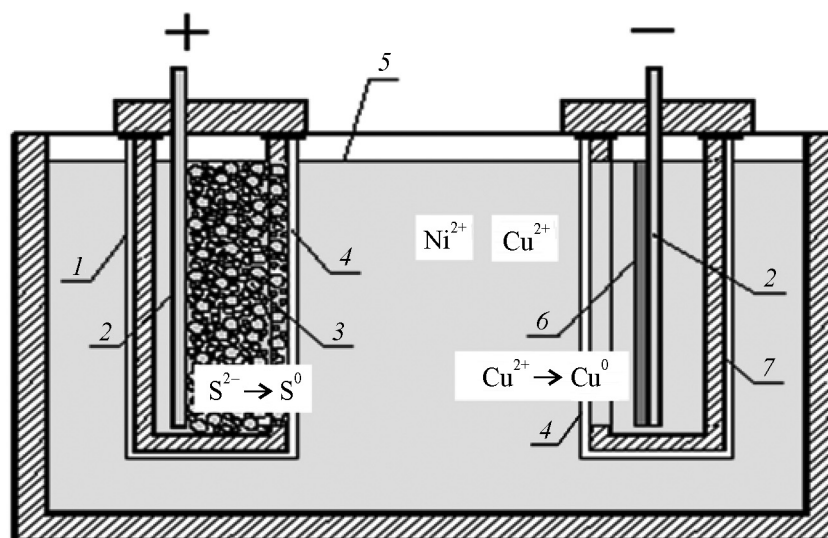


Рис. 1. Схема электролитической ячейки

1 – анодная камера, 2 – токоподводы, 3 – гранулированный файнштейн, 4 – ткань фильтровальная, 5 – уровень электролита, 6 – порошок катодной меди, 7 – катодная камера

вали добавками водного раствора серной кислоты (100 г/дм³).

По завершении эксперимента с использованием спектрометров «Spectroflame Modula S» (Германия), «Solar M6» (США), «S4 Explorer» (Германия) определяли массы и составы продуктов электролиза — анодного шлама, электролита, катодного осадка. Оценка крупности порошка выполнена методом динамической обработки изображений на анализаторе «Camsizer XT» (Германия). Структуру порошка оценивали методами сканирующей электронной микроскопии на приборе «Carl Zeiss EVO 40» (Германия).

Результаты эксперимента

В ходе электролиза файнштейна на аноде происходит [11, 12] переход сульфидной серы в элементное состояние ($S^{2-} \rightarrow S^0$), металлов — в ионную форму ($Ni^0 \rightarrow Ni^{2+}$ и $Cu^0 \rightarrow Cu^{2+}$), а также разложение воды ($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+$). Если окислению подвергать сульфиды металлов, то анодный выход по току (η_a) равен сумме этих показателей для серы (η_a^S) и кислорода ($\eta_a^{O_2}$):

$$\eta_a = \eta_a^S + \eta_a^{O_2} = 100 \%. \quad (1)$$

Значение η_a^S можно рассчитать по количеству масс меди и никеля в продуктах электролиза (катодный осадок и электролит), пересчитанных на количество серы в сульфидах и отнесенных к теоретически возможным по закону Фарадея.

На катоде возможны реакции восстановления металлов и водорода. Полагая, что никель в ходе электролиза не восстанавливается и остается в растворе, катодный выход по току равен сумме этих показателей для меди и водорода:

$$\eta_k = \eta_k^{Cu} + \eta_k^{H_2} = 100 \%. \quad (2)$$

Значение η_k^{Cu} определяется по массе выделившейся на катоде меди, отнесенной к теоретически возможной по закону Фарадея при известном количестве электричества, пропущенного через электролитическую ячейку.

Из гистограммы эксперимента, включающего загрузку и выгрузку материалов (рис. 2), следует,

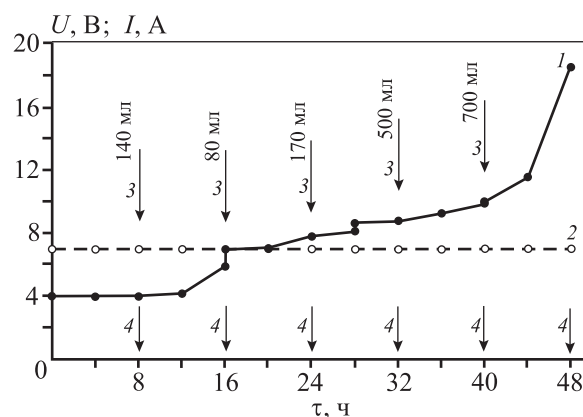


Рис. 2. Гистограмма электролиза файнштейна

1 – напряжение, 2 – сила тока, 3 – добавки раствора серной кислоты, 4 – выгрузка меди

Таблица 1
Показатели электролиза файнштейна

τ, ч	Содержание в электролите, г/дм ³		Масса катодного осадка, г	Содержание в катодном осадке, %					Извлечение из файнштейна в раствор, %	
	Ni	Cu		Ni	Fe	S	Co	Cu	Ni	Cu
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	12,3	1,5	28,9	0,01	0,002	0,15	0,000	99,8	13,7	39,6
16	28,0	2,0	48,8	0,03	0,001	0,09	0,000	99,9	27,5	66,8
24	56,5	0,7	60,6	0,64	0,014	0,07	0,008	99,3	40,2	82,3
32	75,8	0,7	65,7	3,62	0,103	0,08	0,081	96,1	43,2	88,8
40	39,2	0,4	67,6	0,27	0,038	0,14	0,002	99,6	43,2	91,4
48	80,3	0,4	68,3	1,14	0,104	0,06	0,012	98,7	43,3	92,3

что в начальный период (до 12 ч) напряжение на ванне практически не изменяется, но затем оно увеличивается. После 28 ч эксперимента повышается интенсивность газообразования на электродах и практически прекращается выделение катодного осадка. Таким образом, по изменению электрохимических параметров процесс электролиза можно разделить на три периода: 0—12 ч — статичный; 12—28 ч — замедленный; свыше 32 ч — интенсивное выделение кислорода и водорода.

По завершении электролиза файнштейна получен раствор, содержащий, г/дм³: 80,3Ni, 0,4Cu, 9,3Fe, 3,5Co, 57,0S. Изменение концентраций элементов в ходе эксперимента (табл. 1) указывает на накопление никеля в электролите. Содержание меди в электролите в период электролиза колеблется в пределах 0,4—2,0 г/дм³. Уменьшение количества меди в электролите в конце эксперимента и практически полное прекращение ее осаждения на катоде вызваны прекращением растворения сульфида меди на аноде.

Образовавшийся на аноде серосульфидный шлам после электролиза (масса 71 г) содержал, %: 8,0Cu, 24,1Ni, 1,3Fe, 52,0S, 0,5Co. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 3), основными составляющими шлама являются элементная сера и сульфиды — NiS, Cu₉S₅ и Cu₇S₄.

Осаждение меди происходит с большей интенсивностью в начальный период электролиза, а через 32 ч практически прекращается. Осаждаемый порошок меди содержит примеси Ni, Fe, Co и S, количество которых возрастает по ходу электролиза. Повышенное содержание серы можно пояснить сложностью отмывки дисперсного порошка меди

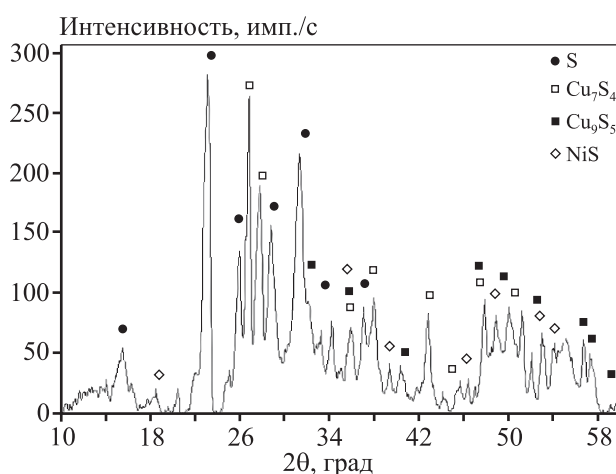


Рис. 3. Рентгенограмма анодного серосульфидного шлама

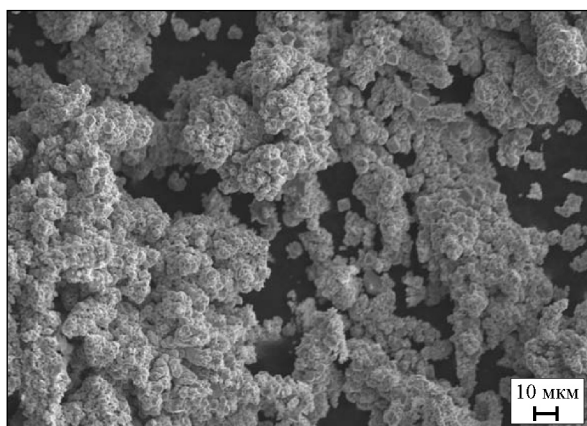
от электролита. Содержание примесей в осадках меди соответствует [13] марке порошка меди ПМС-1 по ГОСТ 4960-75. Порошок меди представлен кристаллами размером около 1 мкм, сросшимися в дендриты крупностью до 100 мкм (рис. 4).

Через 24 ч электролиза напряжение на электродах увеличивается, повышается потенциал на поверхности гранул, что свидетельствует о пассивации растворяемого материала. При этом на аноде начинает выделяться кислород, а на катоде — водород. Используя известные методы [14] отделения элементной серы из серосульфидных материалов, представляется возможным выделить обогащенный по никелю продукт, представляющий собой смесь высших сульфидов никеля и меди. Дальнейшая переработка такого материала возможна по известным технологиям обжига с последующими плавкой на металл и электролизом [1, 5, 9, 10, 12]

Таблица 2

Материальный баланс электролиза гранулированного файнштейна

Материал	Масса, г	Объем, дм ³	Масса, г				
			Cu	Ni	Fe	Co	S
Поступило:							
электролит		1,0					35,2
файнштейн	200,0		78,2	72,9	4,18	1,30	43,8
добавки электролита		0,39					12,7
Итого	200,0	1,39	78,2	72,9	4,18	1,30	91,7
Получено:							
катодный осадок	61,9		61,4	0,35	0,01	0,01	0,1
электролит	47,9	1,0	5,1	62,4	2,83	1,07	47,9
серосульфидный шлам	67,1		11,7	10,1	1,34	0,22	43,7
разложение и испарение воды (газ)		0,39					
Итого	176,9	1,39	78,2	72,85	4,18	1,30	91,7

**Рис. 4.** Микрофотография катодного порошка меди

или автоклавным выщелачиванием [15–23] с разделением всех целевых металлов. Материальный баланс процесса (табл. 2) составлен на статичный и замедленный периоды (28 ч). Для этого временного интервала анодный выход по току по сере составил 37 %, а катодный по меди — 92 %.

В результате электролиза гранулированного файнштейна получены никелевый электролит, содержащий, г/дм³: 80,3Ni, 0,38Cu, 9,28Fe, 3,51Co, 57,0S, катодный осадок в виде медного порошка с содержанием до 0,8 % примесей и серосульфидный шлам, %: 24,1Cu, 1,3Ni, 1,28Fe, 52,0S, 0,51Co. Анодный шлам образован фазами труднорастворимых сульфидов и элементной серой. Извлечение меди в порошок составило 92,3 %. В серосульфидном шламе отношение Ni/Cu достигло 0,3 против 1,0 в исходном файнштейне.

Выводы

1. Подтверждена возможность электролиза гранулированного медно-никелевого файнштейна. Предложен метод разделения меди и никеля файнштейна с получением медного порошка переводом никеля в раствор электролита и концентрированием серы в шламе в элементном виде.

2. Определены качественные характеристики катодного медного порошка как соответствующего марке ПМС-1 по ГОСТ 4960-75.

3. Определены пределы накопления примесей в электролите (Ni, Fe, Co). Так, качественный катодный металл (порошок) может быть выделен при концентрации никеля в электролите 28,0 г/дм³.

4. Серосульфидный шлам, образованный труднорастворимыми сульфидами и элементной серой, предполагается перерабатывать известными методами.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме № 0396-2015-0082 (регистрационный номер АААА-А16-116022610056-0).

Литература

1. Чижиков Д.М., Гуляницкая З.Ф., Плигинская Л.В., Субботина Е.А. Электрометаллургия медно-никелевых сульфидных сплавов в водных растворах. М.: Наука, 1977.
2. Nechvoglod O.V., Selivanov E.N., Mamyachenkov S.V. The electrolysis of granulated copper-nickel matte // Metals and materials processing in clean environment. Aqueous,

- low temperatures and electrochemical processing: Fray Intern. Symp. (Cancun, 27 Nov. — 1 Dec. 2011). Wilmington: FLOGEN Technologies Inc., 2012. Vol. 6. P. 601—620.
3. *Selivanov E.N., Nechvoglod O.V., Lobanov V.G.* The effect of the nickel sulphide alloys structure on their electrochemical oxidation parameters // 15th IFAC Symp. on control, optimization and automation in mining, minerals and metal processing proceedings (San-Francisco, 25—28 Aug. 2013). Wilmington: FLOGEN Technologies Inc., 2013. P. 259—262.
 4. *Фокеева И.Г., Цымбулов Л.Б., Ерцева Л.Н., Нафталъ М.Н., Фомичев В.Б.* Выбор оптимального режима охлаждения фанштейна с повышенным содержанием меди // Цвет. металлы. 2005. No. 7. С. 42—45.
 5. *Selivanov E.N., Nechvoglod O.V., Udova L.Yu., Lobanov V.G., Mamyachenkov S.V.* Electrochemical oxidation of copper-nickel metal-sulfide alloys // Metall. Nonferr. Met. 2009. Vol. 6. P. 577—581.
 6. *Ерцева Л.Н., Цемехман Л.Ш., Цымбулов Л.Б., Фомичев В.Б.* О строении твердых штейнов никелевого производства // Цвет. металлы. 2008. No. 3. С. 21—23.
 7. *Нафталъ М.Н., Шестакова Р.Д., Петров А.Ф.* Особенности технологии выщелачивания высокомедистого фанштейна // Цвет. металлы. 2000. No. 6. С. 44—49.
 8. *Ремень Т. Ф., Рябко А.Г., Кострицын В.Н., Иванова А.Ф.* Способы переработки медно-никелевых фанштейнов // Цвет. металлургия (Бюл. ЦИИН). Сер. Пр-во тяжелых цветных металлов. 1982. Вып. 7. С. 1—36.
 9. *Nechvoglod O.V., Selivanov E.N., Mamyachenkov S.V.* Effect of structure on the electrochemical oxidation rate of copper and nickel sulfides // Defect Diffus. Forum. 2012. Vol. 326—328. P. 383—387.
 10. *Травничек М.И., Масляницкий И.Н.* Изменение структуры медно-никелевых фанштейнов в зависимости от режима их охлаждения // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 1970. No. 1. С. 31—34.
 11. *Ayers M.D.* Production of powders, strip and other metal products from refined molted: Pat. 3502446 (USA). 1967.
 12. *Tsantrizos P.G., Francois A., Ehtezarian M.* Method and apparatus for production metal powders: Pat. 08515425 (USA). 1995.
 13. *Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е.* Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. М.: Руда и металлы, 2008.
 14. *Каковский И.А., Набойченко С.С.* Кинетика окисления и растворения халькогенидов цветных металлов. М.: Наука, 1986.
 15. *Peters E.* Direct leaching of sulfides: chemistry and application // Metall. Trans. B. 1976. Vol. 7B. P. 505—517.
 16. *Ghali E., Maruejous A., Deroo D.* Electrodisolution de la millerite en milieu chlorhydrique // J. Appl. Electrochem. 1980. Vol. 10. P. 709—719.
 17. *Price D.C., Davenport W.G.* Anodic reactions of Ni_3S_2 , $\beta\text{-NiS}$ and nickel matte // J. Appl. Electrochem. 1982. Vol. 12. P. 281—290.
 18. *Watling H.R.* The bioleaching of nickel-copper sulfides // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 91. Iss. 1—4. P. 70—88.
 19. *Durga I.K., Srinivasa S.R., Reddy A.E., Chandu V., Gopi M., Kim H.* Achieving copper sulfide leaf like nanostructure electrode for high performance super capacitor and quantum-dot sensitized solar cells // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 435. P. 666—675.
 20. *Набойченко С.С.* Порошки цветных металлов. М.: Металлургия, 1997.
 21. *Кляйн С.Э., Селиванов Е.Н., Воронов В.В., Нечвоглов О.В., Набойченко С.С.* Способ извлечения элементной серы из серосодержащих материалов: Пат. 2427529 (РФ). 2011.
 22. *Frank K.C., Michael S.M., Venkoba R., Timothy G.R., William G.D.* Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group metals. 2-nd ed. Oxford: Elsevier, 2011.
 23. *Schlesinger M.E., Matthew J.K., Kathryn C.S., Davenport G.W.* Extractive metallurgy of copper. 2-nd ed. Oxford: Elsevier, 2011.

Reference

1. *Chizhikov D.M., Gulyanitskaya Z.F., Pliginskaya L.V., Subbotina E.A.* Elektrometallurgiya medno-nikelevykh sul'fidnykh splavov v vodnykh rastvorakh [Electrometallurgy of copper-nickel sulphide alloys in aqueous solutions. Moscow: Nauka, 1977.
2. *Nechvoglod O.V., Selivanov E.N., Mamyachenkov S.V.* The electrolysis of granulated copper-nickel matte. In: *Metals and materials processing in clean environment. Aqueous, low temperatures and electrochemical processing: Fray Intern. Symp. (Cancun, 27 Nov. — 1 Dec. 2011).* Wilmington: FLOGEN Technologies Inc., 2012. Vol. 6. P. 601—620.
3. *Selivanov E.N., Nechvoglod O.V., Lobanov V.G.* The effect of the nickel sulphide alloys structure on their electrochemical oxidation parameters. In: *15th IFAC Symp. on control, optimization and automation in mining, minerals and metal processing proceedings (San-Francisco, 25—28 Aug. 2013).* Wilmington: FLOGEN Technologies Inc., 2013. P. 259—262.
4. *Fokeeva I.G., Tsymbulov L.B., Ertseva L.N., Naftal M.N., Fomichev V.B.* Vybora optimal'nogo rezhima okhlazhdeniya fainштейна s povyshennym soderzhaniem medi

- [Choice of the optimal cooling regime for a finshtein with an increased copper content.]. *Tsvetnye metally*. 2005. No. 7. P. 42—45.
5. Selivanov E.N., Nechvoglod O.V., Udoeva L.Yu., Lobanov V.G., Mamyachenkov S.V. Electrochemical oxidation of copper-nickel metal-sulfide alloys. *Metall. Nonferr. Met.* 2009. Vol. 6. P. 577—581.
 6. Ertseva L.N., Tsemekhan L.Sh., Tsybulov L.B., Fomichev V.B. O stroenii tverdykh shteynov nikelovogo proizvodstva [On the structure of solid mattes of nickel production]. *Tsvetnye metally*. 2008. No. 3. P. 21—23.
 7. Naftal M.N., Shestakova R.D., Petrov A.F. Osobennosti tekhnologii vyshchelachivaniya vysokomedistogo fainshteina [Features of the leaching technology of high-mediated filesteina]. *Tsvetnye metally*. 2000. No. 6. P. 44—49.
 8. Remen T.F., Ryabko A.G., Kostitsyn V.N., Ivanova A.F. Sposoby pererabotki medno-nikelevykh fainshteynov [Methods of processing copper-nickel fivessteins]. *Tsvetnaya metallurgiya. Ser. Proizvodstvo tyazhelykh tsvetnykh metallov*. 1982. Iss. 7. P. 1—36.
 9. Nechvoglod O.V., Selivanov E.N., Mamyachenkov S.V. Effect of structure on the electrochemical oxidation rate of copper and nickel sulfides. *Defect Diffus. Forum*. 2012. Vol. 326—328. P. 383—387.
 10. Travnichuk M.I., Maslyanitskii I.N. Izmenenie struktury medno-nikelevykh fainshteynov v zavisimosti ot rezhima ikh okhlazhdeniya [Changing the structure of copper-nickel fiveshteynov depending on the mode of their cooling]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 1970. No. 1. P. 31—34.
 11. Ayers M.D. Production of powders, strip and other metal products from refined molted: Pat. 3502446 (USA). 1967.
 12. Tsantrizos P.G., Francois A., Ehtezarian M. Method and apparatus for production metal powders: Pat. 08515425 (USA). 1995.
 13. Chanturiya V.A., Vigdergauz V.E. Elektrokhimiya sul'fidov. Teoriya i praktika flotatsii [Theory and practice of flotation]. Moscow: Ruda i metally, 2008.
 14. Kakovskii I.A., Naboichenko S.S. Kinetika okisleniya i rastvoreniya khal'kogenidov tsvetnykh metallov [Kinetics of oxidation and dissolution of non-ferrous metal chalcogenides]. Moscow: Nauka, 1986.
 15. Peters E. Direct leaching of sulfides: chemistry and application. *Metall. Trans. B*. 1976. Vol. 7B. P. 505—517.
 16. Ghali E., Maruejouis A., Deroo D. Electrodeposition de la millérite en milieu chlorhydrique. *J. Appl. Electrochem*. 1980. Vol. 10. P. 709—719.
 17. Price D.C., Davenport W.G. Anodic reactions of Ni_3S_2 , β -NiS and nickel matte. *J. Appl. Electrochem*. 1982. Vol. 12. P. 281—290.
 18. Watling H.R. The bioleaching of nickel-copper sulfides. *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 91. Iss. 1—4. P. 70—88.
 19. Durga I.K., Srinivasa S.R., Reddy A.E., Chandu V., Gopi M., Kim H. Achieving copper sulfide leaf like nanostructure electrode for high performance super capacitor and quantum-dot sensitized solar cells. *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 435. P. 666—675.
 20. Naboichenko S.S. Poroshki tsvetnykh metallov [Powders of non-ferrous metals]. Moscow: Metallurgiya, 1997.
 21. Klyain S.E., Selivanov E.N., Voronov V.V., Nechvoglod O.V., Naboichenko S.S. Sposob izvlecheniya elementnoi sery iz sernosoderzhashchikh materialov [Method for recovery of elemental sulfur from sulfur-containing materials]: Pat. 2427529 (RF). 2011.
 22. Frank K.C., Michael S.M., Venkoba R., Timothy G.R., William G.D. Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group metals. 2-nd ed. Oxford: Elsevier, 2011.
 23. Schlesinger M.E., Matthew J.K., Kathryn C.S., Davenport G.W. Extractive metallurgy of copper. 2-nd ed. Oxford: Elsevier, 2011.