

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

**ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ**

**ЦВЕТНАЯ**

**МЕТАЛЛУРГИЯ**

**Том 31, № 3, 2025**

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 4 раза в год

**IZVESTIYA**

**NON-FERROUS**

**METALLURGY**

**Vol. 31, No. 3, 2025**

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

4 Issues per year

# ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

## Том 31, № 3 2025

Научно-технический журнал Основан в 1958 г. Выходит 4 раза в год <http://cvmet.misis.ru>

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней

Журнал включен в базы данных: Russian Science Citation Index (RSCI), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory, РИНЦ, БД/РЖ ВИНТИ

### Учредитель



ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»  
Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1  
<http://www.misis.ru>

### Главный редактор

**Евгений Александрович Левашов**  
д.т.н., чл.-корр. РАН, профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

### Заместитель главного редактора

**Владислава Анатольевна Игнаткина**  
д.т.н., профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

### Редакционная коллегия

**Е.В. Агеев** — д.т.н., ЮЗГУ, г. Курск  
**М.В. Ананьев** — д.х.н., АО «Гиредмет», г. Москва  
**Н.А. Белов** — д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва  
**Е.В. Богатырева** — д.т.н., НИТУ МИСИС, г. Москва  
**Г.М. Вольдман** — д.х.н., проф., РТУ (МИТХТ), г. Москва  
**Ф.В. Гречников** — д.т.н., акад. РАН, проф., СНИУ, г. Самара  
**Д.В. Гундеров** — д.ф.-м.н., ИФМК УНЦ РАН, г. Уфа  
**В.Б. Деев** — д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва  
**В.М. Денисов** — д.х.н., проф., СФУ, г. Красноярск  
**Д.В. Дробот** — д.х.н., проф., РТУ (МИТХТ), г. Москва  
**Ю.П. Зайков** — д.х.н., проф., член-корр. РАН, ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург  
**Р.Х. Залавудинов** — к.ф.-м.н., ИФХЭ РАН, г. Москва  
**С.В. Мамаichenков** — д.т.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург  
**З.А. Мансуров** — д.х.н., проф., Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан  
**Н.В. Немчинова** — д.т.н., проф., ИРНТУ, г. Иркутск  
**К.В. Никитин** — д.т.н., проф., СамГТУ, г. Самара  
**П.В. Поляков** — д.х.н., проф., СФУ, г. Красноярск  
**Е.С. Прусов** — к.т.н., доцент, ВлГУ, г. Владимир  
**В.Н. Рычков** — д.х.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург  
**Г.А. Салишев** — д.т.н., проф., НИУ «БелГУ», г. Белгород

**В.М. Сизяков** — д.т.н., проф., СПГУ, г. Санкт-Петербург  
**Б.Б. Страумал** — д.ф.-м.н., проф., ИФТТ РАН, г. Черноголовка  
**О.Ю. Ткачева** — д.х.н., ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург  
**Б.Б. Хина** — д.ф.-м.н., доц., ФТИ НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь  
**Д.В. Штанский** — д.ф.-м.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва  
**Abhilash** — Dr., Ph.D., CSIR — National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India  
**D.V. Louzguine** — Prof., Dr., Tohoku University, Sendai, Japan  
**D. Sadoway** — Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA  
**Stopic Srecko** — Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany  
**M. Verhaege** — Prof., Dr., University of Gent, Belgium  
**G. Xanthopoulou** — Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece  
**A.L. Yerokhin** — Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom  
**Yücel Onuralp** — Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey  
**M. Zinigrad** — Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel  
**A.I. Zouboulis** — Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

### Редакция журнала

Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1,  
НИТУ МИСИС  
Тел.: +7 (495) 638-45-35  
E-mail: [izv.vuz@misis.ru](mailto:izv.vuz@misis.ru)

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.  
Перерегистрация ПИ № ФС77-79229 от 25.09.2020 г.

Подписка: Агентство «Урал-пресс»

Ведущий редактор — О.В. Соснина  
Выпускающий редактор — А.А. Кудинова  
Дизайн и верстка — Е.А. Легкая

Подписано в печать 30.09.2025. Формат 60×90 1/8.  
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,5  
Заказ 23091. Цена свободная

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС  
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1. Тел./факс: +7 (499) 236-76-17



© НИТУ МИСИС, Москва, 2025  
© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2025



Статьи доступны под лицензией Creative Commons  
Attribution Non-Commercial No Derivatives

IZVESTIYA

# NON-FERROUS METALLURGY

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

Vol. 31, No. 3  
2025

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

4 Issues per year

<http://cvmet.misis.ru>

Journal is included into the List of the peer-reviewed scientific publications recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations

Abstracting/Indexing: Russian Science Citation Index (RSCI), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal)

## Founder



National University of Science and Technology "MISIS"

Address: 1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

<http://www.misis.ru>

## Editor-in-Chief

**Evgeny A. Levashov**

Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS,  
NUST MISIS, Moscow, Russia

## Deputy Editor

**Vladislava A. Ignatkina**

Prof., Dr. Sci., NUST MISIS, Moscow, Russia

## Editorial Board

**Abhilash** – Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India

**E.V. Ageev** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), SouthWest State University, Kursk, Russia

**M.V. Ananyev** – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (JSC "Giredmet"), Moscow, Russia

**N.A. Belov** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia

**E.V. Bogatyreva** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia

**V.B. Deev** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia

**V.M. Denisov** – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

**D.V. Drobot** – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Russian Technological University (MITHT), Moscow, Russia

**F.V. Grechnikov** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of RAS, Samara National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia

**D.V. Gunderov** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia

**B.B. Khina** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), The Physical-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

**D.V. Louzguine** – Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Sendai, Japan

**S.V. Mamyachenkov** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**Z.A. Mansurov** – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

**N.V. Nemchinova** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

**K.V. Nikitin** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Samara State Technical University, Samara, Russia

**P.V. Polyakov** – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

**E.S. Prusov** – Cand. Sci. (Eng.), Vladimir State University, Vladimir, Russia

**V.N. Rychkov** – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

**D. Sadoway** – Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA

**G.A. Salishchev** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Belgorod National Research University, Belgorod, Russia

**D.V. Shtansky** – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), NUST MISIS, Moscow, Russia

**V.M. Sizyakov** – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia

**Stopic Srecko** – Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany

**B.B. Straumal** – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow region

**O.Yu. Tkacheva** – Dr. Sci. (Chem.), Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia

**M. Verhaege** – Prof., Dr., University of Gent, Belgium

**G.M. Vol'dman** – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Russian Technological University (MITHT), Moscow, Russia

**G. Xanthopoulos** – Dr., National Center for Scientific Research "Demokritos", Agia Paraskevi, Attica, Greece

**A.L. Yerokhin** – Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom

**Onuralp Yücel** – Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey

**Yu.P. Zaikov** – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Corresponding Member of the RAS, Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia

**R.Kh. Zalavutdinov** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia

**M. Zinigrad** – Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel

**A.I. Zouboulis** – Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

## Editorial Staff

**Address:** NUST MISIS, 1 Bld, 4 Leninskiy Prosp.,  
Moscow 119049, Russia

**Phone:** +7 (495) 638-45-35

**E-mail:** [izv.vuz@misis.ru](mailto:izv.vuz@misis.ru)

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)

Re-registration PI No. ΦC77-79229 (25.09.2020)

**Subscription:** Ural-Press Agency

**Leading Editor** – O.V. Sosnina

**Executive Editor** – A.A. Kudinova

**Layout Designer** – E.A. Legkaya

Signed print 30.09.2025. Format 60×90 1/8.

Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 10,5

Order 23091. Free price

Printed in the printing house of the MISIS Publish House

1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia. Phone/fax: +7 (499) 236-76-17



© NUST MISIS, Moscow, 2025

© Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy, 2025



Articles are available under Creative Commons Attribution  
Non-Commercial No Derivatives

- 5 Кафедре металлургии цветных металлов УрФУ — 95 лет

### Металлургия цветных металлов

- 7 Холод С.И., Жуков В.П., Мамяченков С.В., Рогачев В.В.  
Влияние кинетики высокотемпературного окисления меди на электротехнические свойства расплава
- 16 Третьяк М.А., Каримов К.А., Шарипова У.Р., Крицкий А.В., Рогожников Д.А.  
Оптимизация процессов низкотемпературного серно-кислотного выщелачивания халькопирита и пирита
- 28 Луговицкая Т.Н., Анисимова О.С., Рогожников Д.А.  
Деструктивные превращения лигносульфонатов при автоклавном выщелачивании цинковых концентратов
- 37 Полыгалов С.Э., Лобанов В.Г., Седельникова Д.С., Колмачихина О.Б., Маковская О.Ю.  
Оценка перспективности переработки окисленных никелевых руд с использованием СВЧ-энергии
- 44 Дизер О.А., Головкин Д.И., Шкляев Ю.Е., Рогожников Д.А.  
Исследование азотно-кислотного растворения стибнита с добавлением винной кислоты

### Металлургия редких и благородных металлов

- 54 Мастюгин С.А., Тимофеев К.Л., Воинков Р.С., Волкова С.В.  
Обогащение медьэлектролитных шламов по технологии «аэрационное обезмеживание — флотация»
- 66 Самофеев А.М., Лобанов В.Г., Набиуллин Ф.М., Третьяков А.В.  
Комбинированная схема кондиционирования оборотных цианистых растворов
- 74 Хабибулина Р.Э., Колмачихина Э.Б., Лобанов В.Г., Колмачихина О.Б.  
Изучение поведения дихлоризоцианурата натрия в водных растворах

- 5 95 Years of the Department of Non-Ferrous Metallurgy at UrFU

### Metallurgy of non-ferrous metals

- 7 Kholod S.I., Zhukov V.P., Mamyachenkov S.V., Rogachev V.V.  
Influence of high-temperature oxidation kinetics of copper on the electrical properties of the melt
- 16 Tretiak M.A., Karimov K.A., Sharipova U.R., Kritskiy A.V., Rogozhnikov D.A.  
Optimization of low-temperature sulfuric acid leaching of chalcopyrite and pyrite
- 28 Lugovitskaya T.N., Anisimova O.S., Rogozhnikov D.A.  
Oxidative degradation of lignosulfonates during pressure leaching of zinc concentrates
- 37 Polygalov S.E., Lobanov V.G., Sedelnikova D.S., Kolmachikhina O.B., Makovskaya O.Yu.  
Assessment of the prospects for processing oxidized nickel ores using microwave energy
- 44 Dizer O.A., Golovkin D.I., Shklyayev Yu.E., Rogozhnikov D.A.  
Investigation of nitric acid dissolution of stibnite in the presence of tartaric acid

### Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 54 Mastyugin S.A., Timofeev K.L., Voinkov R.S., Volkova S.V.  
Processing of copper anode slimes by aeration leaching (decopperization) and flotation
- 66 Samofeev A.M., Lobanov V.G., Nabiullin F.M., Tretyakov A.V.  
Combined scheme for conditioning circulating cyanide solutions
- 74 Khabibulina R.E., Kolmachikhina E.B., Lobanov V.G., Kolmachikhina O.B.  
Investigation of the behavior of sodium dichloroisocyanurate in aqueous solutions

## Кафедре металлургии цветных металлов УрФУ – 95 лет

Кафедра металлургии цветных металлов основана в 1930 г. Василием Ивановичем Смирновым (1899–1972 гг.), который впоследствии стал профессором, доктором технических наук, академиком АН КазССР. За годы ее существования подготовлено более 2000 инженеров, бакалавров и магистров (в том числе более 100 для зарубежных стран), 140 кандидатов и 24 доктора технических наук.

Начиная с 1930-х гг. на кафедре проводились исследования, которые сформировались в крупное научное направление «Комплексное использование сырья». Основные работы посвящены металлургии меди, никеля, кобальта, цинка, благородных и редких металлов, и результаты многих работ успешно освоены промышленностью.

Профессор В.И. Смирнов возглавлял кафедру в течение 40 лет. Это был крупный ученый, инженер, педагог. Его научное наследие включает более 350 статей, около 40 монографий, учебников, пособий, брошюр, а также сотни инженеров и десятки кандидатов и докторов наук. Он с полным основанием был избран действительным членом АН КазССР и удостоен почетного звания «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР».

С 1971 по 1988 г. кафедру возглавлял ее выпускник (1944 г.) проф. И.Ф. Худяков — участник Великой Отечественной войны. В этот период были переоборудованы учебные и исследовательские лаборатории по пирометаллургии, внедрены инструментальные методы анализа, вычислительная техника, усилена исследовательская работа студентов и изобретательская активность сотрудников. Начались масштабные научно-исследовательские работы по переработке вторичного сырья. Выходят в свет монографии и учебники: «Гидрометаллургия меди» (Набойченко С.С., Смирнов В.И., 1974 г.), 2-е издание альтернативного курса «Металлургия меди, никеля, кобальта» (Худяков И.Ф., Тихонов А.И., Деев В.И., Набойченко С.С., 1977 г.), «Технология вторичных металлов» (Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Кляйн С.Э., 1981 г.), «Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов» (Каковский И.А., Набойченко С.С., 1986 г.), «Металлургия вторичных тяжелых цветных металлов» (Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Карелов С.В., 1987 г.).

Профессор И.Ф. Худяков в период 1968–1978 гг. был проректором института по научной работе и

удостоен высокого звания «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР» (1977 г.), а также стал лауреатом премии Совета Министров СССР (1985 г.).

С 1988 по 2018 г. кафедрой заведовал С.С. Набойченко — ее выпускник (1963 г.), докт. техн. наук, профессор, чл.-корр. РАН по специальности «Физико-химия и технология неорганических материалов» (2000 г.). Он — дважды лауреат премии Правительства Российской Федерации в области образования (2000 и 2005 гг.), заслуженный деятель науки и техники РФ (1992 г.), почетный работник науки и высшего образования (Монголия, 1988 г.), академик 8 общественно-научных международных и российских академий, член Американского общества инженеров-металлургов (с 1995 г.), почетный доктор Монгольского (1992 г.) и Оренбургского (1998 г.) технических университетов, лауреат премии РАН им. И.П. Бардина (2016 г.) и премии губернатора Свердловской обл. как победитель в номинации «За особые заслуги в развитии высшего образования Свердловской области» (2016 г.). Награжден орденами «За заслуги перед Отечеством» III и IV степеней, медалью «За научный вклад в образование России» (2013 г.), золотым знаком почета за заслуги перед УГМК (2015 г.). Также он был выбран председателем Совета ректоров вузов Свердловской обл. (1992–2013 гг.) и Уральского федерального округа (2001–2013 гг.), вице-президентом Российского союза ректоров (2005–2013 гг.) и ректором УПИ (УГТУ–УПИ) (1986–2007 гг.).

На кафедре создана ведущая научная школа «Металлургия цветных металлов», цель которой — решение научных и технических проблем получения цветных металлов из рудного и техногенного сырья.

Основные направления исследований:

- гидрометаллургические процессы получения цветных металлов;
- пирометаллургические технологии, автогенные процессы;
- автоклавные процессы;
- сорбционные технологии.

На кафедре имеются аспирантура и докторантура по специальности 2.6.2 «Металлургия черных, цветных и редких металлов». За последние 10 лет в научной школе МЦМ обучалось 44 очных аспиранта и 8 соискателей, защищено 7 доктор-

ских и 30 кандидатских диссертаций. В настоящее время там обучаются 20 очных аспирантов и 3 соискателя.

Студенты и аспиранты кафедры ежегодно побеждают в российских и международных конкурсах, активно участвуют в научных конференциях.

На кафедре имеются гидро- и пирометаллургические учебные лаборатории, специализированные лаборатории автоклавных и сорбционных процессов, лаборатории переработки вторичного и техногенного сырья, физико-химических методов анализа, компьютерного моделирования, обогащения полезных ископаемых.

За время существования кафедры в центральных издательствах страны издано более 80 учебников и монографий, написано более 1000 статей. За создание комплекта учебников и пособий сотрудники кафедры (Набойченко С.С., Худяков И.Ф., Карелов С.В., Дорошкевич А.П., Агеев Н.Г. и Кляйн С.Э.) удостоены премии Правительства Российской Федерации в области образования. Сотрудниками

кафедры выполнено более 300 научно-исследовательских работ, получено свыше 170 авторских свидетельств СССР и патентов России. Кафедра участвовала в реализации более 10 государственных научно-технических программ.

Кафедра продолжает традиции, заложенные В.И. Смирновым, И.Ф. Худяковым и С.С. Набойченко: трудолюбие, ответственность, тесная связь с производством, развитие прогрессивных направлений науки. Укрепляются научные связи с университетами Казахстана, Киргизии, Монголии и Узбекистана.

В настоящее время Урал остается авторитетным регионом в производстве цветных металлов. Его сырьевые запасы, особенно техногенных отходов и вторсырья, значительны. Поэтому дальнейшую свою работу коллектив кафедры усматривает в подготовке научных кадров, проведении фундаментальных исследований и усилении деловых связей с предприятиями. Гордостью кафедры являются ее выпускники! С юбилеем, кафедра!

*Зав. кафедрой МЦМ УрФУ С.В. Мамяченков*

УДК 621.365.2:669.2/8

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-7-15>

Научная статья

Research article



## Влияние кинетики высокотемпературного окисления меди на электротехнические свойства расплава

С.И. Холод<sup>1,3</sup>, В.П. Жуков<sup>2</sup>, С.В. Мамяченков<sup>3</sup>, В.В. Рогачев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Технический университет УГМК

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

<sup>2</sup> АО «Уралмеханобр»

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

<sup>3</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

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

✉ Сергей Иванович Холод (hsi503@yandex.ru)

**Аннотация:** Кинетика высокотемпературного окисления меди различного химического состава кислородом газовой фазы протекает по параболическому закону окисления в температурном интервале 350–1050 °С. Для специалистов, занимающихся теорией и практикой огневого рафинирования, интересна кинетика высокотемпературного окисления меди в более широком температурном диапазоне 350–1160 °С, в пределах которого осуществляются окисление твердой меди и ее плавление, окисление жидкой меди кислородом воздуха, вводимого в расплав, растворимость в ней кислорода, процесс шлакообразования. Продолжительность высокотемпературного взаимодействия меди с кислородом оказывает большое влияние на технико-экономические показатели анодной плавки и электротехнические свойства меди. Поэтому исследование кинетики высокотемпературного окисления меди и влияния ее на электротехнические свойства металла имеет принципиальное значение для оптимальной организации огневого рафинирования. В температурном интервале 1100–1200 °С окисление меди осуществляется преимущественно за счет кислорода воздуха, вводимого в расплав. Образовавшийся оксид меди (I) перемещается из зоны непосредственного контакта с газообразным кислородом в глубину расплава с низкой концентрацией кислорода и диссоциирует на медь и кислород, что способствует повышению концентрации кислорода в расплаве. Переокисление меди и чрезмерное насыщение анодного металла газами приводят к переводу ее в шлак в виде оксидов, перерасходу материальных ресурсов и огнеупорных материалов и оказывают отрицательное влияние на электротехнические свойства металла. Для поиска оптимальных режимов окисления и оценки влияния кинетики окисления меди на электротехнические свойства расплава проведен сопоставимый анализ кинетических закономерностей окисления твердой и жидкой меди различного химического состава, полученной в одинаковых условиях эксперимента, методом дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТА) и путем поверхностного обдува воздушной смесью медного расплава. Проведенные исследования показали, что образцы меди окисляются практически с одинаковой скоростью и наличие примесей не влияет на этот процесс. Весь кислород, предназначенный для образования оксида меди (I), растворяется в нем до предела термодинамического ограничения (до 12 % Cu<sub>2</sub>O). Установлено, что наличие кислорода в расплаве больше 0,06 % отрицательно влияет на электротехнические свойства меди.

**Ключевые слова:** кинетика высокотемпературного окисления, черновая медь, анодная медь, огневое рафинирование меди, концентрация кислорода, электросопротивление расплава.

**Для цитирования:** Холод С.И., Жуков В.П., Мамяченков С.В., Рогачев В.В. Влияние кинетики высокотемпературного окисления меди на электротехнические свойства расплава. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(3):7–15.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-7-15>



# Influence of high-temperature oxidation kinetics of copper on the electrical properties of the melt

S.I. Kholod<sup>1,3</sup>, V.P. Zhukov<sup>2</sup>, S.V. Mamyachenkov<sup>3</sup>, V.V. Rogachev<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Technical University of UMMC

3 Uspenskiy Prosp., Sverdlovsk reg., Verkhnyaya Pyshma 624091, Russia

<sup>2</sup> JSC “Uralmekhanobr”

87 Khokhryakova Str., Ekaterinburg 620144, Russia

<sup>3</sup> Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Yeltsin

19 Mira Str., Ekaterinburg 620002, Russia

✉ Sergey I. Kholod (hsi503@yandex.ru)

**Abstract:** The kinetics of high-temperature oxidation of copper of various chemical compositions by gaseous oxygen follows a parabolic rate law within the temperature range of 350–1050 °C. For specialists engaged in the theory and practice of fire refining, of particular interest is the kinetics of copper oxidation over a broader temperature interval of 350–1160 °C. Within this range, the processes include oxidation of solid copper and its melting, oxidation of liquid copper by oxygen introduced into the melt, oxygen solubility in copper, and slag formation. The duration of high-temperature interaction between copper and oxygen has a considerable effect on both the technical and economic indicators of anode smelting and the electrical properties of copper. Therefore, investigating the kinetics of high-temperature oxidation of copper and its influence on the electrical properties of the metal is essential for the optimal organization of fire refining. In the temperature range of 1100–1200 °C, copper oxidation occurs predominantly due to oxygen introduced into the melt with air. The copper(I) oxide formed migrates from the zone of direct contact with gaseous oxygen into the depth of the melt with lower oxygen concentration, where it dissociates into copper and oxygen, thus increasing oxygen concentration in the melt. Overoxidation of copper and excessive saturation of the anode metal with gases lead to its transfer into slag in the form of oxides, to excessive consumption of resources and refractory materials, and to a deterioration of the electrical properties of the metal. To identify optimal oxidation modes and to assess the influence of copper oxidation kinetics on the electrical properties of the melt, a comparative analysis was conducted of the kinetic patterns of oxidation of solid and liquid copper of various chemical compositions under identical experimental conditions, using differential thermogravimetric analysis (DTA) and by surface blowing of the copper melt with an air mixture. The results show that copper samples oxidize at nearly the same rate and that the presence of impurities does not affect the process. All oxygen intended for copper (I) oxide formation dissolves in copper up to the thermodynamic limit (up to 12 % Cu<sub>2</sub>O). It was established that oxygen concentrations in the melt above 0.06% adversely affect the electrical properties of copper.

**Keywords:** kinetics of high-temperature oxidation, blister copper, anode copper, fire refining of copper, oxygen concentration, electrical resistivity of the melt.

**For citation:** Kholod S.I., Zhukov V.P., Mamyachenkov S.V., Rogachev V.V. Influence of high-temperature oxidation kinetics of copper on the electrical properties of the melt. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(3):7–15. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-7-15>

## Введение

Кинетика высокотемпературного окисления меди кислородом газовой фазы являлась объектом теоретических и практических исследований ученых второй половины XX в. В работах отечественных и зарубежных авторов подробно рассмотрены механизмы окисления меди различного химического состава. Установлен параболический закон окисления в температурном интервале 350–1050 °C, который условно делится на 3 участка: низкотемпературный (350–550 °C), промежуточный (550–850 °C) и высокотемпературный (850–1050 °C) [1]. Для специалистов, занимающихся тео-

рией и практикой огневого рафинирования, интересна кинетика окисления меди в более широком температурном диапазоне 350–1170 °C, в пределах которого осуществляются окисление твердой меди (окислительная атмосфера печи с коэффициентом избытка окислителя  $\alpha = 1,1\div 1,15$ ), ее плавление, окисление жидкой меди кислородом воздуха, вводимого в расплав, растворимость в ней кислорода, процесс шлакообразования.

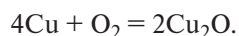
Продолжительность высокотемпературного взаимодействия меди с кислородом оказывает большое влияние на технико-экономические показатели



анодной плавки и электротехнические свойства металла. Поэтому исследование кинетики этого процесса и влияния ее на электротехнические свойства меди имеет принципиальное значение для оптимальной организации огневого рафинирования.

В работах [1; 2] показано, что наличие примесей в меди оказывает разное влияние на скорость ее окисления. В низкотемпературном и промежуточном интервалах оно имеет место, тогда как в высокотемпературном диапазоне скорости окисления меди различной чистоты практически одинаковы [1]. В общем случае кинетические закономерности процесса зависят от формирования оксидной пленки на поверхности твердой меди, причем в высокотемпературном интервале (600–1050 °C) — в основном за счет роста фазы оксида меди (I), ограниченной определенным значением парциального давления кислорода ( $P_{O_2}$ ).

При  $t = 1100\div 1200$  °C окисление меди осуществляется преимущественно за счет кислорода воздуха, вводимого в расплав:



Образовавшийся  $Cu_2O$  перемещается из зоны непосредственного контакта с газообразным кислородом в глубину расплава с низкой концентрацией кислорода. Направление реакции меняется на противоположное,  $Cu_2O$  растворяется в расплаве меди, что способствует повышению концентрации  $O_2$  в расплаве. В этом случае кинетические закономерности высокотемпературного окисления меди ограничены переводом меди в шлак при условии ее насыщения кислородом (1,4 %) до 12,4 %  $Cu_2O$ .

Переокисление меди и чрезмерное насыщение расплава кислородом, приводят к переводу ее в шлак в виде оксидов, что влечет за собой перерасход материальных ресурсов и огнеупорных материалов и оказывает отрицательное влияние на электротехнические свойства металла.

Целью настоящей работы являлось сопоставимый анализ кинетических закономерностей окисления твердой и жидкой меди различного химического состава, полученных в одинаковых условиях эксперимента, методом дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТА) и путем поверхностного обдува воздушной смесью медного расплава, а также оценка степени растворимости кислорода в жидкой меди и его влияния на электротехнические свойства расплава, в частности при его концентрации  $>0,08$  мас. %.

## Методика исследований

Сопоставление кинетических закономерностей окисления меди проводили с помощью дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТА) образцов различного химического состава в окислительной атмосфере на термоанализаторе марки NETZCH STA 449 F3 (Германия), сопряженном с Фурье-ИК-спектрометром Tensor 27 фирмы «Bruker» (США). Прибор фиксировал изменение массы навески ( $\Delta m_i$ ) и выделение (поглощение) теплоты (ДСК) при непрерывном нагреве со скоростью 10 °C/мин до температуры 1150 °C.

В качестве объектов исследования использовали твердые образцы меди: 49,5 мг чистой (99,98 % Cu) и 48,47 мг черновой (98,7 % Cu). Их помещали в тигель с внутренним диаметром 6 мм и высотой 4 мм. В ходе опытов рабочее пространство поверхности тигля продували воздухом с расходом 250 мл/мин. В опыте с чистой медью изменение массы навески ( $\Delta m_i$ ) относили к общей массе кислорода  $m_{[O]}$  оксидов меди системы Cu—O. Для черновой меди за величину  $\Delta m_i$  принимали интегральное количество кислорода, образующегося в системе Cu—Mei—O.

С целью оценки степени растворимости кислорода и влияния ее на электротехнические свойства меди проводили поверхностное окисление образцов расплава черновой и чистой (анодной) меди воздушной смесью. Эксперимент осуществляли в лабораторных условиях с использованием следующего оборудования:

- электропечи с карбидокремневыми нагревателями и блоком управления и контроля температуры  $\approx 1170$  °C;

- тигля с порционной загрузкой стружки черновой и анодной меди с площадью поверхности расплава  $S \approx 7539$  мм<sup>2</sup>;

- лабораторного компрессора производительностью 7 м<sup>3</sup>/ч и расходом дутья  $\approx 1,75\div 2,45$  м<sup>3</sup>/ч.

В качестве объектов исследования было выбрано по 3 образца черновой и анодной меди с различным химическим составом массой  $\approx 5000$  г. Плавку всех образцов вели под слоем древесного угля. После расплавления меди с поверхности тигля удаляли шлак и проводили ее окисление путем обдува воздушной смесью в течение  $\approx 12\div 18$  мин.

Степень растворимости кислорода оценивали путем периодического отбора проб (1 проба на 1 измерение) с последующим их анализом на приборе ELTRA CS-2000 (Германия) (углерод /сера),

анализаторе химического состава меди SPECTROLAB S (Германия) и анализаторе газов ELTRA ON-900 (Германия). Влияние кинетики окисления меди на ее электротехнические свойства исследовали путем измерения сопротивления расплава анодной меди [3].

## Результаты и их обсуждение

Кривые ДТА, полученные за 120 мин при нагреве до  $t = 1150^\circ\text{C}$  образцов чистой и черновой меди, для наглядности разместили на одной координатной плоскости (рис. 1). В поле диаграмм отдельно показаны численные значения величин  $\Delta m_i$ ,  $\tau$  и  $t_i$  в наиболее характерных точках [4].

Кинетические зависимости изменения массы навески от времени окисления в температурном интервале  $300\text{--}1050^\circ\text{C}$  показывают их сложный временной закон, близкий к параболическому, что соответствует большинству проведенных исследований (рис. 1, кривая 2*a* — чистая медь, кривая 2*б* — черновая медь) [5].

Сложный механизм окисления объясняется термодинамически вероятными реакциями в системе медь—кислород: окисления меди до  $\text{Cu}_2\text{O}$

атомарным и молекулярным кислородом и «рекомбинационного восстановления»  $\text{CuO}$  до  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

При температуре  $\sim 650^\circ\text{C}$  и выше объемная диффузия катионов меди в кристаллической решетке  $\text{Cu}_2\text{O}$  начинает преобладать над зернограничной диффузией, и в результате коагуляции увеличиваются размер зерен  $\text{Cu}_2\text{O}$  в оксидном слое и их массовая доля, которая обеспечивает полное окисление меди до  $\text{Cu}_2\text{O}$  [6–15]. Скорость диффузии кислорода возрастает, что и наблюдается в виде увеличения массы навески и подтверждает параболический временной закон (см. рис. 1).

Сопоставление масс  $\text{Cu}_2\text{O}$ , образовавшихся при окислении чистой и черновой меди, показывает их достаточное сходство (3,55 и 3,01 мг соответственно). Это свидетельствует о том, что исследуемые образцы окисляются практически с одинаковой скоростью, и наличие примесей практически не влияет на этот процесс.

По изменению массы навески было рассчитано необходимое количество кислорода для образования оксида меди (I) при окислении чистой и черновой меди и установлено, что для получения 3,55 мг  $\text{Cu}_2\text{O}$  в первом случае требуется 0,267 мл кислорода, а во втором — 0,234 мл, что состав-

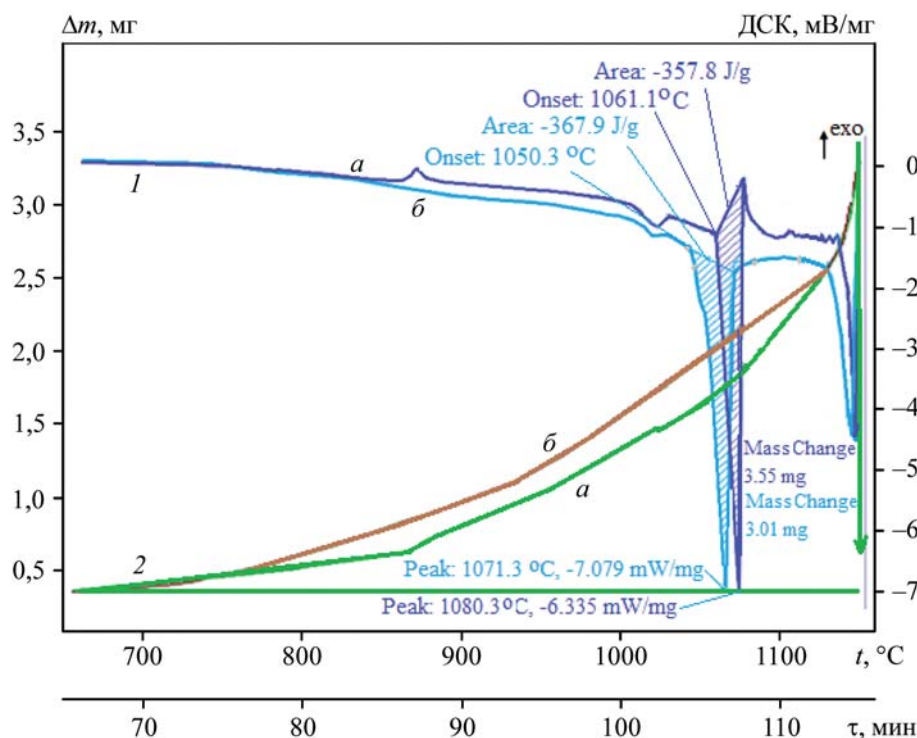


Рис. 1. Кривые ДТА окисления чистой (а) и черновой (б) меди

1 — ДСК, 2 — изменение массы навески, мг

Fig. 1. TG—DSC curves of copper oxidation: pure copper (a), blister copper (б)

1 — DSC signal, 2 — sample mass change, mg

ляет  $0,00355$  ат. % ( $8,8 \cdot 10^{-4}$  мас. %) и  $0,00301$  ат. % ( $7,5 \cdot 10^{-4}$  мас. %) соответственно.

Максимальная растворимость кислорода в меди (ат. %) при  $t = 750 \div 1030$  °C определяется по формуле [11; 12]

$$\lg[\%O]_{\max} = -\frac{6600}{t} + 3,41.$$

При  $t = 1030$  °C предельная концентрация кислорода в твердой меди составляет  $0,02215$  ат. % ( $0,0055$  мас. %). Данное обстоятельство свидетельствует о том, что при заданной температуре весь кислород, предназначенный для формирования оксида меди (I), растворяется в ней и на границе  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$  сплошной оксидный слой на поверхности меди не образуется.

В процессе огневого рафинирования в температурном интервале  $1100-1200$  °C окисление меди осуществляется преимущественно атомарным кислородом воздуха, вводимого в расплав [16]. Максимальная его растворимость в меди в заданном интервале определяется следующим образом:

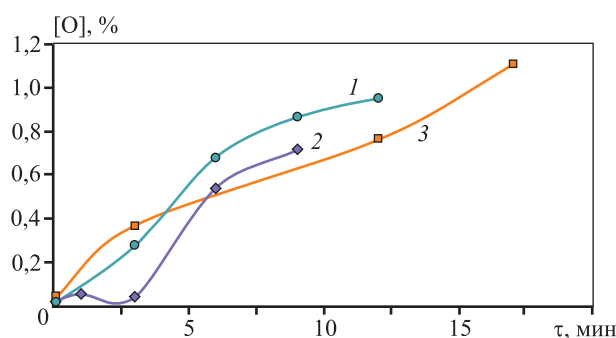
$$\lg[\%O]_{\max} = -\frac{9260}{t} + 7,15.$$

При  $t = 1170$  °C предельная концентрация кислорода в жидкой меди составляет  $5,4$  ат. % ( $1,41$  мас. %).

Для оценки степени растворимости кислорода и влияния ее на электротехнические свойства черновой меди использовали 3 образца со средневзвешенным химическим составом (табл. 1).

Кинетические кривые окисления черновой меди различного химического состава при  $t = 1170$  °C представлены на рис. 2.

Анализ эмпирических зависимостей (рис. 2) показывает сложный закон окисления образцов черновой меди различного химического состава. На начальном этапе (до 6 мин) наблюдается отклонение от линейного закона окисления. Это объясняется тем, что основная часть кислорода



**Рис. 2.** Эмпирическая зависимость концентрации кислорода в расплаве меди от продолжительности окисления

1–3 – образцы черновой меди различного химического состава (см. табл. 1)

**Fig. 2.** Empirical dependence of oxygen concentration in copper melt on oxidation time

1–3 – blister copper samples of different chemical compositions (see Table 1)

задействуется для окисления примесей (Zn, Fe, Ni, S) и перевода их в шлаковую и газовую фазы. Особенно сильно от линейности отклоняется кривая 2 (см. рис. 2). После продувки в течение 3 мин концентрация кислорода уменьшается с  $0,06$  до  $0,047$  %, а затем начинает расти. Такая закономерность объясняется достаточно высоким содержанием серы в образце черновой меди ( $0,23$  %) по сравнению с другими образцами ( $0,019$  и  $0,083$  %). Так как опыты проводились в изотермических условиях, то продувка в течение 1 мин позволила насытить расплав кислородом с  $0,02$  до  $0,06$  % и обеспечить окисление Zn и Fe, но этого времени не хватило для дегазации расплава меди до  $\text{SO}_2$ , и сера в виде растворенных пузырьков газа  $\text{SO}_2$  практически осталась в расплаве. Дальнейшая длительная продувка воздухом привела к удалению  $\text{SO}_2$  из расплава меди. Одновременно снизилось содержание кислорода с  $0,06$  до  $0,047$  % [17–22].

После окисления примесей, удаления шлака и дальнейшего окисления расплава (с 6-й мин) наблюдается практически линейный закон окисле-

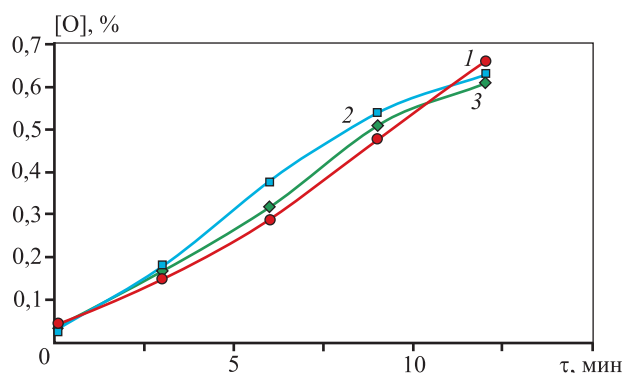
**Таблица 1. Средневзвешенный состав образцов черновой меди**

**Table 1. Average chemical composition of blister copper samples**

№ обр.	Содержание, %								
	Pb	Sn	As	Sb	Zn	Fe	Ni	O	S
1	0,03	0,001	0,048	0,076	0,0027	0,0017	0,115	0,28	0,083
2	0,041	0,001	0,045	0,077	0,0055	0,037	0,015	0,02	0,23
3	0,13	0,004	0,156	0,24	0,0039	0,0059	0,4	0,047	0,019

ния меди, при котором концентрация кислорода в расплаве в среднем растет со скоростью  $\Delta[\text{O}] = 0,07 \text{ \%}/\text{мин}$ . Это объясняется тем, что при заданной температуре весь кислород растворяется в меди, участвуя в образовании  $\text{Cu}_2\text{O}$ , и выступает в качестве активной примеси, приводящей к перекислению расплава.

Для оценки степени растворимости кислорода и влияния ее на электротехнические свойства анодной меди использовали 3 образца со средневзвешенным химическим составом (табл. 2). Кинетические кривые окисления анодной меди различного химического состава при  $t = 1170 \text{ }^\circ\text{C}$  представлены на рис. 3. Анализ его данных показывает линейный рост концентрации кислорода в расплаве — в среднем со скоростью  $\Delta[\text{O}] = 0,05 \text{ \%}/\text{мин}$ . Это объясняется тем, что расплавленная анодная медь практически не содержит примесей, а ее структура состоит из непрерывно разрушающихся и создающихся субтаксисов, способствующих увеличению ее «свободного объема» до 6 % и изме-



**Рис. 3.** Эмпирическая зависимость концентрации кислорода в расплаве меди от продолжительности окисления

1–3 – образцы анодной меди различного химического состава (см. табл. 2)

**Fig. 3.** Empirical dependence of oxygen concentration in copper melt on oxidation time

1–3 – anode copper samples of different chemical compositions (see Table 2)

нению межатомных расстояний на 1–2 %. Так как размер атома кислорода ( $r_{\text{O}} = 48 \cdot 10^{-12} \text{ м}$ ) меньше, чем у меди ( $r_{\text{Cu}} = 145 \cdot 10^{-12} \text{ м}$ ), то они, как правило, равномерно размещаются в междоузлиях, насыщая медь кислородом до его предельной концентрации.

Влияние кислорода на электротехнические свойства меди для твердого агрегатного состояния (бинарная система медь–кислород) достаточно подробно раскрыто в литературе. Экспериментально установлено, что зависимость удельного сопротивления меди от концентрации кислорода носит нелинейный характер [23]. Для получения формализованного описания этой зависимости ее оцифровали с помощью программы WebPlotDigitizer. Результаты показаны на рис. 4. Из графика следует, что незначительная концентрация кислорода (до 0,06 %) оказывает положительное влияние на электротехнические свойства меди, улучшая ее электропроводность [23]. Основная причина этого заключается в том, что кислород в меди может находиться не только в составе оксида меди (I), но и в ее твердом растворе и связан с вредными примесями в виде свободных металлов (например, никеля) путем перевода их в менее вредные оксиды [24–26].

Участок концентрации кислорода от 0,06 % и выше характеризуется линейным увеличением удельного сопротивления меди (рис. 4), и кислород выступает в качестве вредной примеси, ухудшающей ее электропроводность.

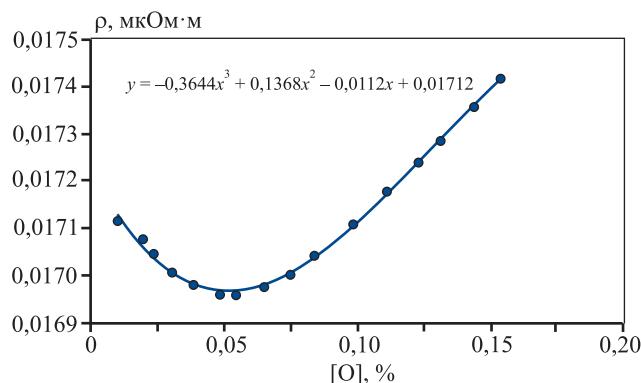
Влияние же кислорода на электропроводность жидкой меди различного химического состава изучено весьма ограниченно, а информация по данной тематике носит фрагментарный характер. Поэтому для оценки влияния кинетики окисления жидкой меди на ее электропроводность одновременно с отбором проб провели замеры электросопротивления образцов расплава анодной меди.

Эмпирические зависимости сопротивления расплава от степени растворения кислорода в

**Таблица 2. Средневзвешенный состав образцов анодной меди**

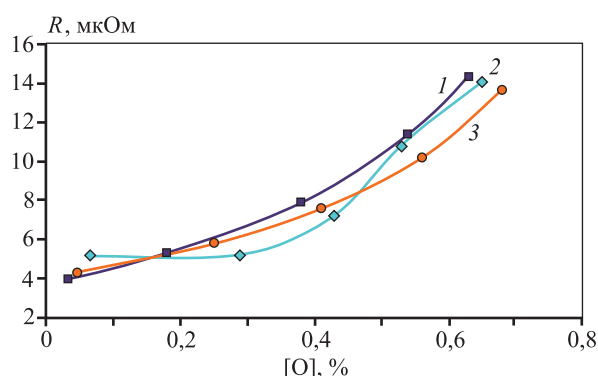
**Table 2. Average chemical composition of anode copper samples**

№ обр.	Содержание, %								
	Pb	Sn	As	Sb	Zn	Fe	Ni	O	S
1	0,081	0,0056	0,0055	0,099	0,0028	0,0016	0,09	0,018	0,0071
2	0,08	0,0056	0,0054	0,099	0,0049	0,0032	0,092	0,023	0,0086
3	0,081	0,0054	0,0054	0,099	0,0023	0,0015	0,088	0,024	0,0055



**Рис. 4.** Зависимость удельного сопротивления меди от содержания кислорода [23]

**Fig. 4.** Dependence of copper resistivity on oxygen concentration [23]



**Рис. 5.** Зависимость электросопротивления образцов (1–3) расплава меди различного химического состава (см. табл. 2) от содержания кислорода

**Fig. 5.** Dependence of the resistance of copper (1–3) melt samples of different chemical (see table 2) composition on the oxygen content

образцах анодной меди различного химического состава (рис. 5) сопоставимы с зависимостью удельного сопротивления меди от содержания кислорода в твердой меди на участке графика, где его больше 0,06 % (рис. 4). Анализ эмпирических кривых 1 и 3 (рис. 5) показывает идентичный рост сопротивления расплава от концентрации кислорода, который можно аппроксимировать экспоненциальной функцией. Данное обстоятельство свидетельствует о близких химических составах образцов анодной меди, содержащих минимальное количество примесей. Кривая 2 на рис. 5 показывает отсутствие роста сопротивления расплава при насыщении его кислородом на начальном участке от 0,066 до 0,3 %. Это свидетельствует о том, что данный образец анодной меди имеет завышенное содержание примесей. Весь растворя-

ющийся в меди кислород пошел на доокисление примесей (Pb, Zn, Fe, S), которые не были удалены в ходе анодной плавки, что и наблюдалось в процессе окисления расплава в виде образовавшегося шлака. После удаления шлака и дальнейшего растворения кислорода зафиксирован рост сопротивления расплава.

Заканчивая эти рассуждения, уместно поставить вопрос о практическом применении результатов исследований, которые показали кинетические закономерности окисления твердой и жидкой меди различного химического состава и влияние растворимости кислорода на электротехнические свойства расплава.

Учитывая основное условие огневого рафинирования в соответствии с диаграммой состояния Cu–Cu<sub>2</sub>O, которое констатирует необходимость поддержания концентрации кислорода в меди выше, чем равновесная концентрация для реакций окисления примесей (0,4–0,8 % при температуре до 1170 °С), целесообразно анализировать кинетические закономерности растворения кислорода в жидкой меди на этапе окисления с целью оценки процесса перевода примесей в шлак и предотвращения ее переокисления. А влияние кинетики растворения кислорода на электропроводность жидкой меди уместно оценивать после максимального удаления примесей, тем самым обеспечивая расчет и контроль остаточной концентрации кислорода в расплаве меди путем измерения электросопротивления расплава [3].

## Заключение

Методами ДТА и поверхностного обдува воздушной смесью медного расплава исследованы макрокинетические закономерности процесса окисления образцов чистой и черновой меди различного химического состава. Выявлено, что все они окисляются практически с одинаковой скоростью и наличие примесей не влияет на процесс окисления меди.

Весь кислород, предназначенный для образования оксида меди (I), растворяется в меди до предела термодинамического ограничения (до 12 % Cu<sub>2</sub>O). Показано влияние растворимости кислорода в расплаве меди на его электротехнические свойства. Установлено, что повышение концентрации кислорода в расплаве больше 0,08 % отрицательно влияет на электротехнические свойства меди.



## Список литературы/References

- Белоусов В.В., Климашин А.А. Высокотемпературное окисление меди. *Успехи химии*. 2013;3:3–6. Belousov V.V., Klimashin A.A. High-temperature oxidation of copper. *Uspekhi khimii*. 2013;3:3–6. (In Russ.).
- Белоусов А.А., Пастухов Е.А., Алешина С.Н. Влияние температуры, парциального давления кислорода на кинетику окисления жидкой меди. *Расплавы*. 2003;2:3–6. Belousov A.A., Pastukhov E.A., Aleshina S.N. Effect of temperature, partial pressure of oxygen on the kinetics of oxidation of liquid copper. *Rasplavy*. 2003;2:3–6. (In Russ.).
- Лисиенко В.Г., Холод С.И., Чесноков Ю.Н., Рогачев В.В., Киселев В.В. Устройство для производства анодной меди: Патент 2779418 (РФ). 2022.
- Жуков В.П., Холод С.И., Демин А.И., Меньшиков В.А. Исследование кинетики окисления меди методом дифференциально-термографического анализа. В сб.: *Современные тенденции в области теории и практики добычи и переработки минерального и техногенного сырья* (06–07 ноября 2024) г. Екатеринбург: АО «Уралмеханобр», 2024. С. 284–287.
- Ферапонтов Ю.А., Путин С.Б., Ферапонтова Л.Л., Путин П.Ю. Исследование кинетики топохимических процессов неизотермическом режиме дериватографическим методом. *Вестник ТГТУ*. 2009;15(14):826–834. Ferapontov Yu.A., Putin S.B., Ferapontova L.L., Putin P.Yu. Study of kinetics of topochemical processes in non-isothermal mode by derivatographic method. *Vestnik of TSTU*. 2009;15(14):826–834. (In Russ.).
- Иванич Л., Кочовски Б. Исследование кинетики переноса кислорода в меди. *Цветные металлы*. 1997;9:24–25. Ivanic L., Kochovski B. Study of oxygen transfer kinetics in copper. *Tsvetnye metally*. 1997;9:24–25. (In Russ.).
- Сафаров Д. Д. Кинетика окисления сплавов на основе меди газовой фазой переменного состава: Дис. канд. хим. наук. Свердловск: ИМЕТ УрО РАН, 1983.
- Martin T., Utigard T. The kinetics and mechanism of molten copper oxidation by top blowing of oxygen. *Journal of Metals*. 2005;2:58–62.
- Barton R.G., Brimacombe J.K.. Influence of surface tension-driven flow of the kinetics of oxygen absorption in molten copper. *Metallurgical Transactions A*. 1977;8 B:417–427.
- Лямкин С.А., Танутров И.Н., Свиридова М.Н. Кинетика окисления расплавленной меди кислородом газовой фазы. *Расплавы*. 2013; 2: 83 — 89.
- Lyamkin S.A., Tanutrov I.N., Sviridova M.N. Kinetics of oxidation of molten copper by gas phase oxygen. *Rasplavy*. 2013;2:83–89. (In Russ.).
- Gerlach J., Schneider N., Wuth W. Oxygen absorption during blowing of molten Cu. *Journal of Metals*. 1972;25(11):1246–1251.
- Аветисян А.А., Чатилян А.А., Харатян С.Л. Кинетические особенности начальных стадий высокотемпературного окисления меди. *Химический журнал Армении*. 2013;3:407–415. Avetissyan A.A., Chatilyan A.A., Kharatyan S.L. Kinetic features of the initial stages of high-temperature oxidation of copper. *Khimicheskii zhurnal Armenii*. 2013;3:407–415. (In Russ.).
- Ловшенко Г. Ф., Хина Б. Б. Макрокинетическая математическая модель внутреннего окисления сплавов на основе меди при отжиге механически легированных композиций системы Cu–Al–CuO. *Вестник Белорусско-Российского университета*. 2006;4(13):119–127. Lovshenko G. F., Khina B. B. Macrokinetic mathematical model of internal oxidation of copper-based alloys during annealing of mechanically alloyed compositions of the Cu–Al–CuO system. *Vestnik Belorussko-Rossiiskogo universiteta*. 2006;4(13):119–127.
- Warrczok A., Thorstein A. Reaction rate between carbon dioxide and graphite. *Steel Research International*. 2000;71(8):277–280.
- Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
- Брюквин В.А., Задиранов А.Н., Леонтьев В.Г., Цыбин О.И. Взаимодействие расплавов металлической меди с паровоздушными газовыми смесями применительно к задачам технологии их рафинирования от примесей. *Цветные металлы*. 2003;5:34–36. Bryukvin V.A., Zadiranov A.N., Leontyev V.G., Tsybin O.I. Interaction of metallic copper melts with steam-air gas mixtures as applied to the tasks of their refining technology from impurities. *Tsvetnye metally*. 2003;5:34–36. (In Russ.).
- Davenport W.G., King M., Schlesinger M., Biswas A.K. Extractive metallurgy of copper. Oxford: Elsevier Science Ltd., 2002;452.
- Biswas A.K., Davenport W.G. Extractive metallurgy of copper. Oxford: Pergamon, 1996. 441 p.
- Gerlach J., Herfort P. The rate of oxygen uptake by molten copper. *Journal of Metals*. 1968;22(11):1068–1090.
- Gerlach J., Schneider N., Wuth W. Oxygen absorption during blowing of molten Cu. *Journal of Metals*. 1972;25(11):1246–1251.
- Frohne O., Rottmann G. Wuth W. Processing speeds in the pyrometallurgical refining of Cu by the top-blowing process. *Journal of Metals*. 1973;27(11):1112–1117.



22. Вольхин А.И., Елисеев Е.И., Жуков В.П., Смирнов Б.Н. Анодная и катодная медь. Челябинск: Юж.-Ур. кн. изд-во, 2001. 431 с.
23. Аглицкий В.А. Рафинирование меди. М.: Металлургия, 1971. 184 с.
24. Coursol P., Valencia C.N., Mackey V.P., Bell S., Davis B. Minimization of copper losses in copper smelting slag during electric furnace treatment. *Journal of Metals*. 2012;64(11):1305–1313.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-012-0454-6>
25. Namil Um, Seon-Oh Park, Cheol-Woo Yoon, Tae-Wan Jeon. A pretreatment method for effective utilization of copper product manufacturing waste. *Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(4):105–109.
26. Задиранов А.Н., Мещеряков А.В., Малькова М.Ю., Нурмагомедов Т.Н., Дегтярев С.В., Григорьевская И.И., Грушева Т.Г., Ерошенко В.О. Обеспечение эффективности рафинирования расплава медных ломов паровоздушной смесью на основе математического моделирования и экспериментальных исследований. *Металлург*. 2023;3:101–107.  
Zadiranov A.N., Meshcheryakov A.V., Malkova M.Yu., Nurmagomedov T.N., Degtyarev S.V., Grigorievskaya I.I., Grusheva T.G., Eroshenko V.O. Ensuring the efficiency of refining copper scrap melt with a steam-air mixture based on mathematical modeling and experimental studies. *Metallurgist*. 2023;3:101–107.  
[https://doi.org/10.52351/00260827\\_2023\\_03\\_101](https://doi.org/10.52351/00260827_2023_03_101)

## Информация об авторах

**Сергей Иванович Холод** — вед. инженер кафедры литейного производства и упрочняющих технологий, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ); зам. заведующего кафедрой металлургии, Технический университет УГМК.

E-mail: hsi503@yandex.ru

**Владимир Петрович Жуков** — д.т.н., профессор, вед. науч. сотрудник, АО «Уралмеханобр».

E-mail: zhukov\_vp@umbr.ru

**Сергей Владимирович Мамяченков** — д.т.н., профессор, зав. кафедрой металлургии цветных металлов, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0002-4458-3792>

E-mail: s.v.mamiachenkov@urfu.ru

**Владимир Васильевич Рогачев** — к.т.н., доцент кафедры металлургии железа и сплавов, УрФУ.

E-mail: v.v.rogachev@urfu.ru

## Information about the authors

**Sergey I. Kholod** — Leading Engineer, Department of foundry and hardening technologies, Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Eltsin (UrFU); Deputy Head of the Department of metallurgy, Technical University of UMMC.

E-mail: hsi503@yandex.ru

**Vladimir P. Zhukov** — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Leading Researcher, JSC “Uralmekhanobr”

E-mail: zhukov\_vp@umbr.ru

**Sergey V. Mamyachenkov** — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of non-ferrous metallurgy, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0002-4458-3792>

E-mail: s.v.mamiachenkov@urfu.ru

**Vladimir V. Rogachev** — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of metallurgy of iron and alloys, UrFU.

E-mail: v.v.rogachev@urfu.ru

## Вклад авторов

**С.И. Холод** — проведение исследований, написание статьи, участие в обсуждении результатов.

**В.П. Жуков** — определение цели работы, проведение исследований, участие в обсуждении результатов.

**С.В. Мамяченков** — написание статьи, участие в обсуждении результатов.

**В.В. Рогачев** — проведение исследований, участие в обсуждении результатов.

## Contribution of the authors

**S.I. Kholod** — conducted investigations, wrote the manuscript, participated in the discussion of results.

**V.P. Zhukov** — defined the research objectives, conducted investigations, participated in the discussion of results.

**S.V. Mamyachenkov** — wrote the manuscript, participated in the discussion of results.

**V.V. Rogachev** — conducted investigations, participated in the discussion of results.

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

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

УДК 66.083.3

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

Научная статья

Research article



## Оптимизация процессов низкотемпературного серно-кислотного выщелачивания халькопирита и пирита

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

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

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

**Аннотация:** В работе представлены результаты исследования процессов окислительного выщелачивания халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ) и пирита ( $\text{FeS}_2$ ) в серно-кислой среде при низких температурах с добавлением ионов меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Методом ортогонального планирования эксперимента установлены оптимальные условия процесса, обеспечивающие максимальную степень деструкции сульфидной матрицы и извлечение ценных металлов. Эксперименты проводились при постоянной температуре 100 °С. Исследовались следующие параметры: парциальное давление кислорода (0,2–0,75 МПа), концентрации серной кислоты (10–50 г/дм<sup>3</sup>), ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (2–10 г/дм<sup>3</sup>) и  $\text{Cu}^{2+}$  (1–3 г/дм<sup>3</sup>), а также продолжительность процесса (60–240 мин). Состав исходных минералов и продуктов выщелачивания анализировали методами рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, рентгенофазового анализа и атомно-абсорбционной спектрометрии. Установлено, что максимальное извлечение меди из халькопирита (55 %) достигается при следующих условиях: парциальном давлении  $\text{O}_2$  – 0,25 МПа, исходных концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 50 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{Cu}^{2+}$  – 1 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{Fe}^{3+}$  – 2,5 г/дм<sup>3</sup>, продолжительности процесса – 240 мин. Максимальная степень окисления пирита составила 56 % при парциальном давлении кислорода 0,75 МПа, исходных концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 50 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{Cu}^{2+}$  – 2 г/дм<sup>3</sup> и  $\text{Fe}^{3+}$  – 10 г/дм<sup>3</sup>. Установлено, что продолжительность и давление кислорода оказывают наиболее значимое влияние на степень разложения халькопирита и пирита ( $p < 0,05$ ). Выявлены особенности взаимодействия ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ : избыток  $\text{Fe}^{3+}$  (>10 г/дм<sup>3</sup>) приводит к гидролизу и снижению эффективности выщелачивания халькопирита, тогда как  $\text{Cu}^{2+}$  способствует частичному образованию вторичных сульфидов меди. Выведены уравнения регрессии ( $R^2 = 0,98$  для халькопирита и  $R^2 = 0,96$  для пирита), адекватно описывающие процесс.

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

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

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

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

M.A. Tretiak, K.A. Karimov, U.R. Sharipova, A.V. Kritskiy, D.A. Rogozhnikov

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

✉ Maksim A. Tretiak (m.a.tretiak@urfu.ru)

**Abstract:** This study presents the results of oxidative leaching of chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) and pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) in a sulfuric acid medium at low temperature in the presence of copper ( $\text{Cu}^{2+}$ ) and iron ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ions. Using orthogonal experimental design, the optimal conditions were identified to maximize sulfide matrix decomposition and valuable metal recovery. Experiments were conducted at a constant temperature

of 100 °C. The parameters investigated included partial oxygen pressure (0.2–0.75 MPa), concentrations of sulfuric acid (10–50 g/dm<sup>3</sup>), Fe<sup>3+</sup> ions (2–10 g/dm<sup>3</sup>), Cu<sup>2+</sup> ions (1–3 g/dm<sup>3</sup>), and leaching time (60–240 min). The composition of the feed minerals and leach products was analyzed by X-ray fluorescence (XRF) analysis, X-ray diffraction (XRD) analysis, and atomic absorption spectrometry (AAS). Maximum copper recovery from chalcopyrite (55 %) was achieved under the following conditions: O<sub>2</sub> partial pressure of 0.25 MPa, initial concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 50 g/dm<sup>3</sup>, Cu<sup>2+</sup> – 1 g/dm<sup>3</sup>, Fe<sup>3+</sup> – 2.5 g/dm<sup>3</sup>, and leaching time – 240 min. The maximum degree of pyrite oxidation (56 %) was obtained at an O<sub>2</sub> partial pressure of 0.75 MPa, initial concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 50 g/dm<sup>3</sup>, Cu<sup>2+</sup> – 2 g/dm<sup>3</sup>, and Fe<sup>3+</sup> – 10 g/dm<sup>3</sup>. The results showed that leaching time and oxygen pressure have the greatest effect on chalcopyrite and pyrite decomposition ( $p < 0.05$ ). The interaction between Fe<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions was also established: excess Fe<sup>3+</sup> (>10 g/dm<sup>3</sup>) leads to hydrolysis and decreases chalcopyrite leaching efficiency, whereas Cu<sup>2+</sup> promotes partial formation of secondary copper sulfides. Regression equations ( $R^2 = 0.98$  for chalcopyrite and  $R^2 = 0.96$  for pyrite) were derived, providing an adequate description of the process.

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

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

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

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

## Введение

Сульфидные минералы, в частности халькопирит (CuFeS<sub>2</sub>) и пирит (FeS<sub>2</sub>), представляют значительный интерес для современной гидрометаллургии как основные источники получения цветных и благородных металлов. Однако их переработка сопряжена с существенными технологическими трудностями, обусловленными высокой химической устойчивостью сульфидной матрицы. Традиционные методы пирометаллургической переработки характеризуются значительными энергозатратами и образованием токсичных газовых выбросов, что обуславливает необходимость разработки более экологичных и экономически эффективных гидрометаллургических технологий [1–3].

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

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

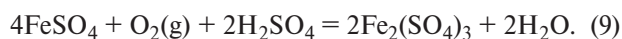
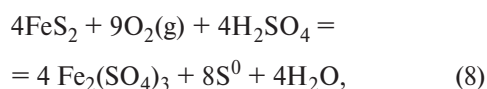
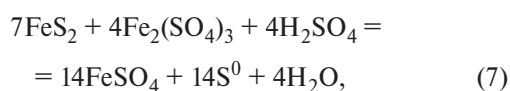
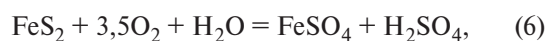
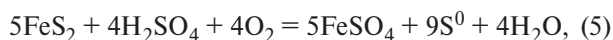
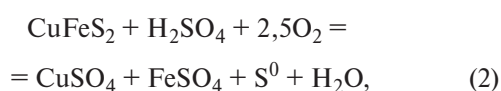
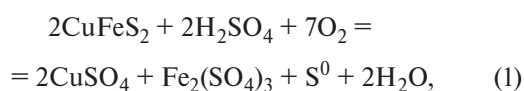
ми автоклавными процессами [15]. Однако в ходе окислительного выщелачивания сульфидных минералов образование элементной серы приводит к формированию пассивирующих слоев на поверхности частиц, что вызывает существенное замедление реакции.

Современные подходы к решению данной проблемы включают комплекс технологических решений, основанных на сочетании различных методов интенсификации. Наиболее популярными методами являются предварительная механохимическая активация в мельницах, позволяющая формировать дефектную кристаллическую структуру, а также применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) и каталитических добавок (ионов Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>), которые способствуют дестабилизации серных пленок за счет изменения их морфологии и увеличения пористости пассивирующего слоя [16–18]. В работах [19–21] было обнаружено, что введение серебра при выщелачивании халькопирита растворами сульфата железа (III) приводит к существенной интенсификации процесса. Наблюдалось сокращение продолжительности выщелачивания при одновременном повышении степени извлечения меди в раствор. Низкая скорость окисления халькопирита железом (III) объясняется образованием пассивирующего слоя элементной серы, создающего барьер для доступа реагентов к поверхности. Это подтверждается в исследованиях [22; 23], где приведены результаты окисления сульфидных концентратов, включающих халькопирит, сфалерит и арсенопирит, растворами, содержащими железо (III), в присутствии пирита. Авторами исследована кинетика и

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

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

При автоклавном серно-кислотном выщелачивании окисление  $\text{CuFeS}_2$  и  $\text{FeS}_2$  описывается следующими основными реакциями:



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

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

## Материалы и методы исследования

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

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

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

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

## Химический состав сульфидных минералов

Chemical composition of sulfide minerals

Минерал	Содержание, мас. %			
	Cu	Fe	S	Прочее
$\text{CuFeS}_2$	33,4	32,0	34,1	0,5
$\text{FeS}_2$	—	44,1	50,8	5,1

рали рабочую фракцию крупностью 80 % класса  $\leq 40$  мкм.

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

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

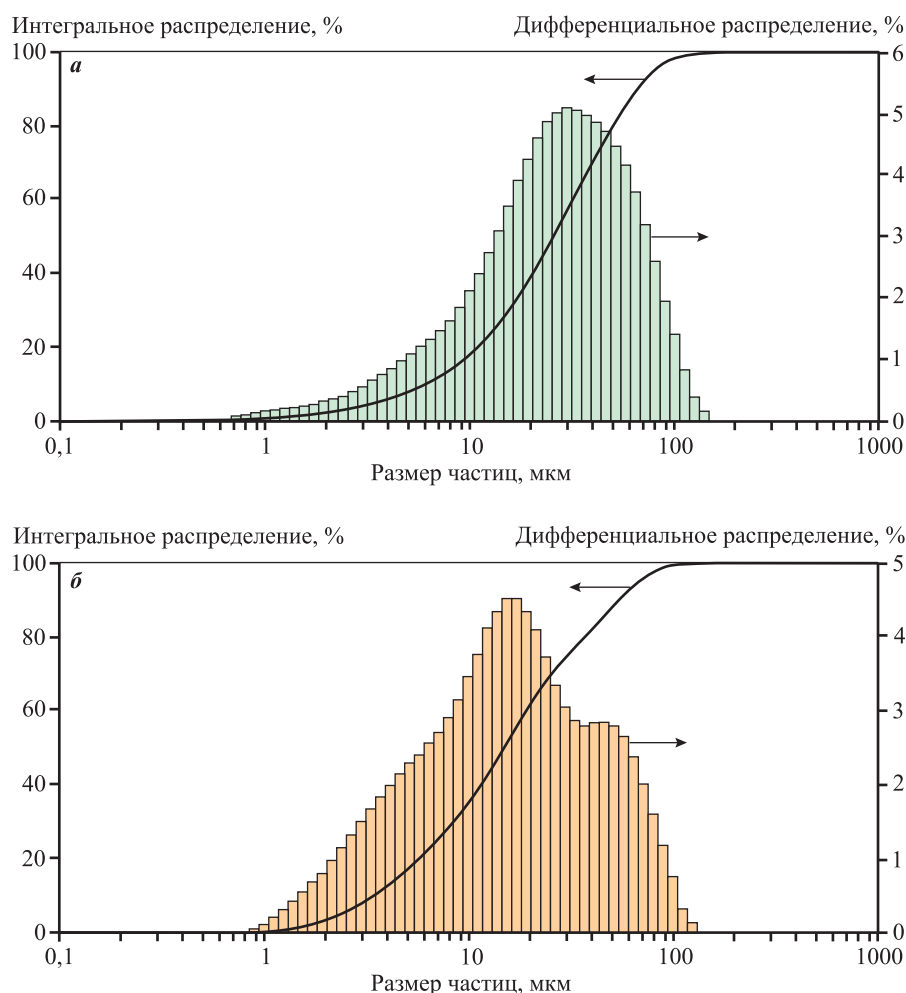


Рис. 1. Результаты гранулометрического анализа халькопирита (а) и пирита (б)

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

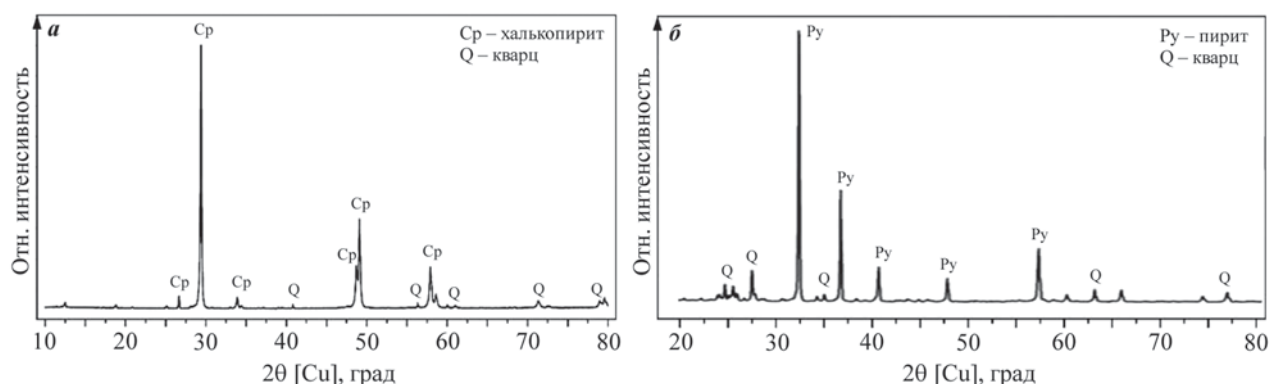


Рис. 2. Дифрактограммы проб халькопирита (а) и пирита (б)

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



Рентгенофазовый анализ проб  $\text{CuFeS}_2$  и  $\text{FeS}_2$  показал присутствие незначительных пиков диоксида кремния, количество которого в халькопирите не более 0,5 %, а в пирите — 5,1 %.

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

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

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

Перед проведением эксперимента готовили навеску сульфидного минерала (20 г), взвешенную на аналитических весах, и раствор (600 см<sup>3</sup>), содержащий  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Cu(II)}$  заданных концентраций. После загрузки пульпы реактор герметизировали, запускали мешалку и нагревали пульпу до  $100^\circ\text{C}$ . В ходе экспериментов скорость вращения мешалки поддерживали на уровне 800 об/мин. При достижении заданной температуры подавали реакционный газ (кислород) и фиксировали начало эксперимента. По его окончании подачу кислорода прекращали, автоклав охлаждали до  $70^\circ\text{C}$ .

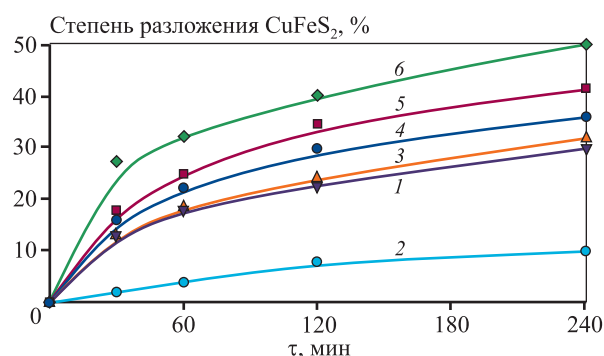
Пульпу фильтровали, кек промывали и сушили до постоянной массы. Из жидких и твердых продуктов формировали пробы для анализа.

Экспериментальные исследования проводили по плану ортогонального эксперимента 2-го порядка, включающему 5 варьируемых факторов при фиксированной температуре процесса  $100 \pm 1^\circ\text{C}$ , что исключает плавление элементарной серы. Данный температурный режим был выбран в качестве постоянного параметра для всех опытов.

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

## Результаты и их обсуждение

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



**Рис. 3.** Степень разложения  $\text{CuFeS}_2$  в зависимости от продолжительности эксперимента ( $P_{\text{O}_2} = 0,475$  МПа)

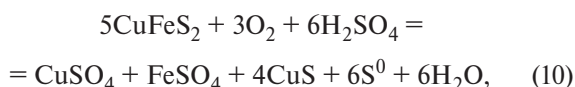
Концентрации, г/дм<sup>3</sup>: 1 –  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5$ ,  $t = 110^\circ\text{C}$ , [25]; 2 –  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0$ ; 3 –  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 50$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0$ ; 4 –  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 20$ ; 5 –  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 50$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 20$ ; 6 –  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 50$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 3$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2$

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

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

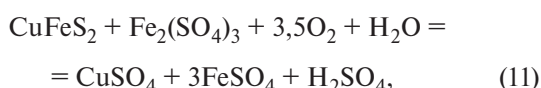


Как видно из рис. 3, при отсутствии в системе серной кислоты и ионов железа (III) окисление халькопирита не превышает 8 % за 240 мин выщелачивания. В слабокислой среде ( $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5 \text{ г/дм}^3$ ) [25] происходит образование ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и ковеллина по реакции



что повышает окисление  $\text{CuFeS}_2$  до 27 %.

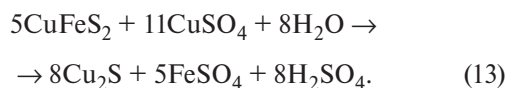
В случае исходных параметров  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0$  и  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 20 \text{ г/дм}^3$  наличие ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в соответствии со стехиометрической реакцией (3) приводит к образованию сульфата железа (II) и элементарной серы. Малые концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $4,3 \text{ г/дм}^3$ ) и  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3,5 \text{ г/дм}^3$ ) в конечном растворе свидетельствуют о частичном окислении сульфидной серы до сульфат-иона по реакции



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

При избытке концентрации серной кислоты ( $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 50 \text{ г/дм}^3$ ), а также наличии ионов  $\text{Fe}^{3+}$  удастся увеличить степень растворения халькопирита до 35 %.

Введение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  способствует большему образованию вторичных сульфидов меди ( $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ), а также позволяет уменьшить изначальную концентрацию  $[\text{Fe}^{3+}]_0$  до значений  $<10 \text{ г/дм}^3$  в связи с образованием и последующим окислением сульфата железа (II) по реакциям (9) и (12), (13):



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

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

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

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

По результатам экспериментов была построена трехмерная диаграмма зависимости растворения халькопирита от парциального давления кислорода и длительности эксперимента при  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 31 \text{ г/дм}^3$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2 \text{ г/дм}^3$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 6,25 \text{ г/дм}^3$  (рис. 5, а).

Как было показано ранее, продолжительность процесса имеет наибольшее положительное влияние при растворении халькопирита. При  $P_{\text{O}_2} = 0,6 \pm 0,8 \text{ МПа}$ ,  $\tau = 180 \text{ мин}$  степень извлечения меди составила 50–55 %. Снижение времени эксперимента до 60 мин привело к резкому падению извлечения меди до 35–40 %.

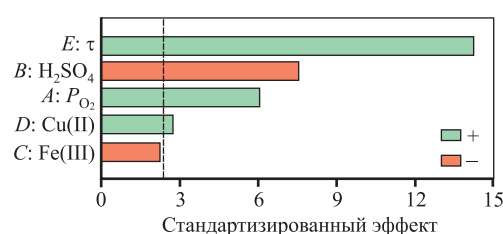


Рис. 4. Диаграмма Парето для окисления халькопирита

Fig. 4. Pareto chart for chalcopyrite oxidation

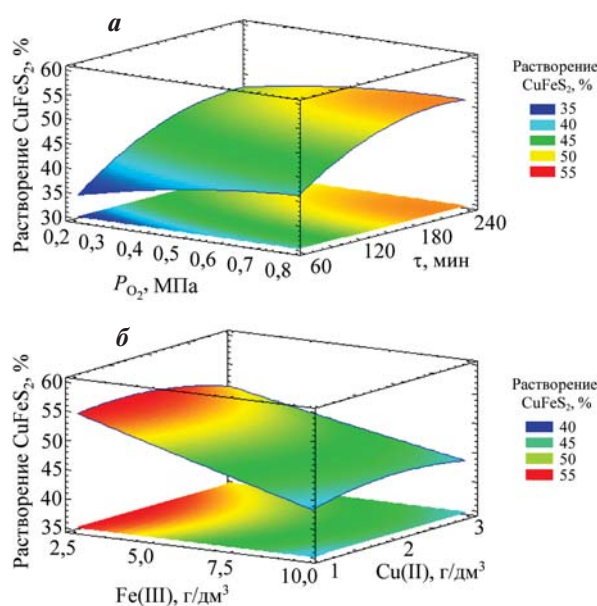


Рис. 5. Зависимость растворения халькопирита от парциального давления кислорода и продолжительности опыта (а), а также от исходных концентраций ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (б)

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

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

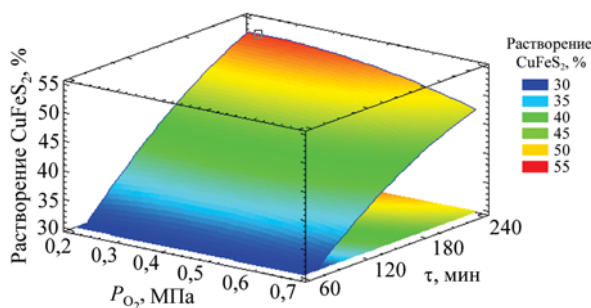
Обнаружено, что с повышением исходной концентрации  $[\text{Fe}^{3+}]_0$  с 2,5 до  $10 \text{ г/дм}^3$  понижается степень извлечения меди в раствор с 55 до 44 %. Это может быть связано с накоплением этих ионов в растворе, которое способствует окислению  $\text{CuFeS}_2$  с образованием элементарной серы по реакции (3) и пассивацией ею частиц минерала [26; 27].

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

По результатам полученных данных выведено уравнение регрессии:

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

где  $P_{\text{O}_2}$  — парциальное давление кислорода, МПа;  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ,  $C_{\text{Fe(III)}}$  и  $C_{\text{Cu(II)}}$  — исходные концентрации серной кислоты, ионов железа и меди,  $\text{г/дм}^3$ ;  $\tau$  — продолжительность опыта, мин.



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

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

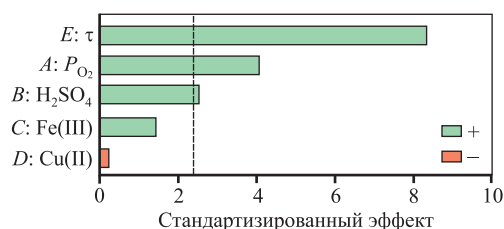
**Fig. 6.** Dependence of chalcopyrite dissolution on partial oxygen pressure and leaching time

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

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

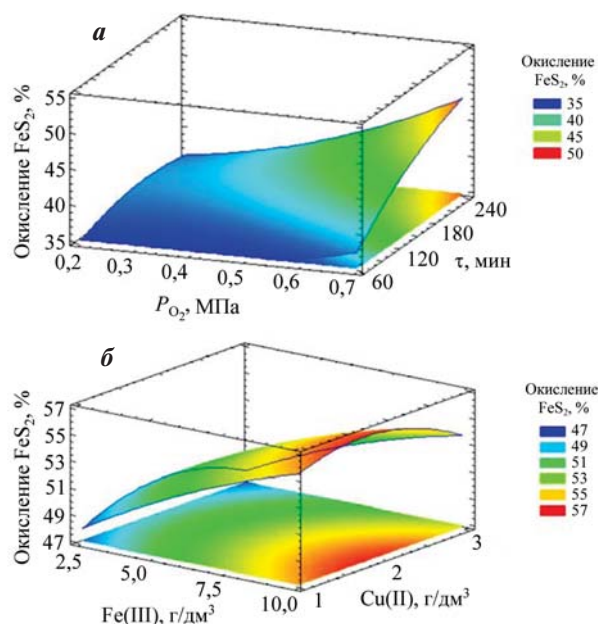
Для определения статистически значимых параметров и оценки их влияния на вскрытие пирита приведена диаграмма Парето (см. рис. 7).

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



**Рис. 7.** Диаграмма Парето для окисления пирита

**Fig. 7.** Pareto chart for pyrite oxidation



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

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

б:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 50 \text{ г/дм}^3$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0,475 \text{ МПа}$ ,  $\tau = 240 \text{ мин}$

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

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

б:  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 50 \text{ г/дм}^3$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0,475 \text{ МПа}$ ,  $\tau = 240 \text{ мин}$

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

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

График зависимости выщелачивания железа из пирита от парциального давления кислорода и продолжительности процесса приведен на рис. 8. При парциальном давлении кислорода ниже 0,5 МПа и продолжительностью обработки 60–120 мин степень окисления минерала не превышает 35–40 %. Значительное ее увеличение до 50 % достигается при повышении  $P_{O_2}$  до 0,75 МПа и времени обработки до 240 мин. При этом установлена нелинейная зависимость эффективности окисления от кислотности среды: рост концентрации серной кислоты от 10 до 35 г/дм<sup>3</sup> способствует увеличению степени разложения.

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

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

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

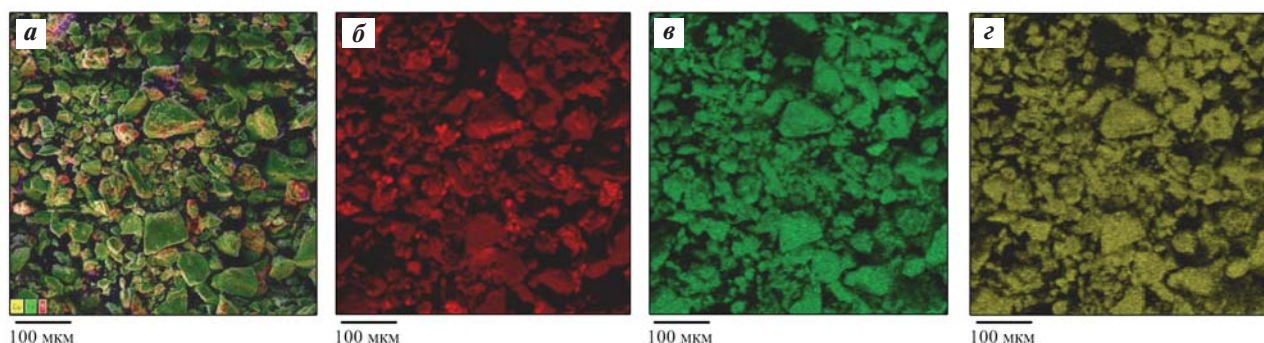
По результатам полученных данных выведено следующее уравнение регрессии:

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

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

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

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



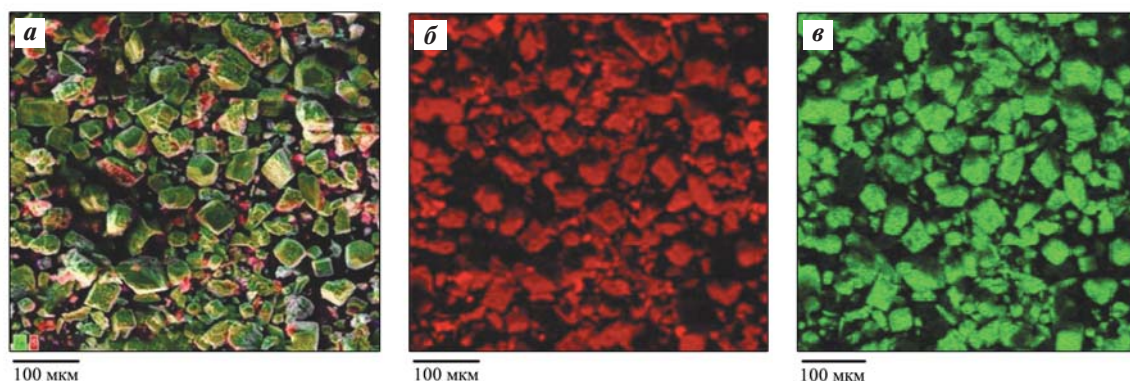
**Рис. 9.** СЭМ-изображения частиц кека окисления халькопирита и результаты ЭДС-картирования

*a* — общий вид, *б* — сера, *в* — железо, *г* — медь

**Fig. 9.** SEM images of chalcopyrite oxidation residue and EDS mapping

*a* — general view, *б* — sulfur, *в* — iron, *г* — copper





**Рис. 10.** СЭМ-изображения частиц кека окисления пирита и результаты ЭДС-картирования

*a* – общий вид, *б* – сера, *в* – железо

**Fig. 10.** SEM images of pyrite oxidation residue and EDS mapping

*a* – general view, *б* – sulphur, *в* – iron

ет о локальном накоплении элементной серы на халькопирите.

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

## Заключение

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

Исследование влияния интенсифицирующих добавок выявило, что варьирование концентраций

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

## Список литературы/References

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

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

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

## Информация об авторах

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

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

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

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

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

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

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

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

E-mail: ursharipova@urfu.ru

## Information about the authors

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

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

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

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

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

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

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

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

E-mail: ursharipova@urfu.ru



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

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

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

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

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

E-mail: darogozhnikov@urfu.ru

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

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

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

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

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

E-mail: darogozhnikov@urfu.ru

## Вклад авторов

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

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

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

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

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

## Contribution of the authors

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

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

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

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

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

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

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

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  $\text{SO}_2$ , поскольку сера в концентрате превращается в элементную  $\text{S}^0$ , 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-пирротиновых 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].

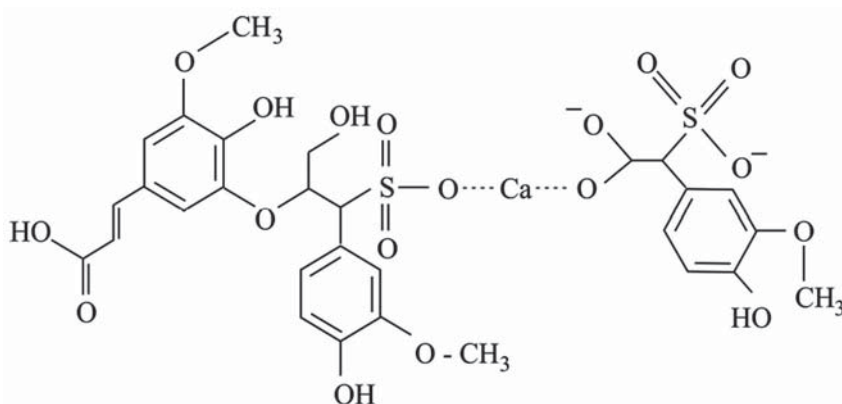


Рис. 1. Фрагмент макромолекулы лигносульфонатов [16]

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  $-74 \text{ мкм}$

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 <sub>3</sub> H	12,11	12,3
OCH <sub>3</sub>	9,6	9,2
OH <sub>phen</sub>	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/м<sup>2</sup>) 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  $1 \text{ дм}^3$  (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/дм<sup>3</sup>.

После загрузки концентрата, исходных/окисленных образцов ЛС (эвакуированных предварительно в стеклянных ампулах) и раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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,  $\text{S}_{\text{общ}}$ ,  $\text{S}^0$ . Развитие процессов окисления в присутствии ЛС контролировали по извлечению в раствор цинка ( $\epsilon_{\text{Zn}}$ , %) и железа ( $\epsilon_{\text{Fe}}$ , %), а также по степени нейтрализации кислоты ( $\epsilon_{\text{к-та}}$ , %) и превращения серы сульфидов в элементную ( $\epsilon_{\text{S}}$ , %). 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  $1640 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям не сопряженных и сопряженных с бензольным кольцом карбонильных групп ( $\text{C}=\text{O}$ ), и одновременно уменьшается интенсивность пиков



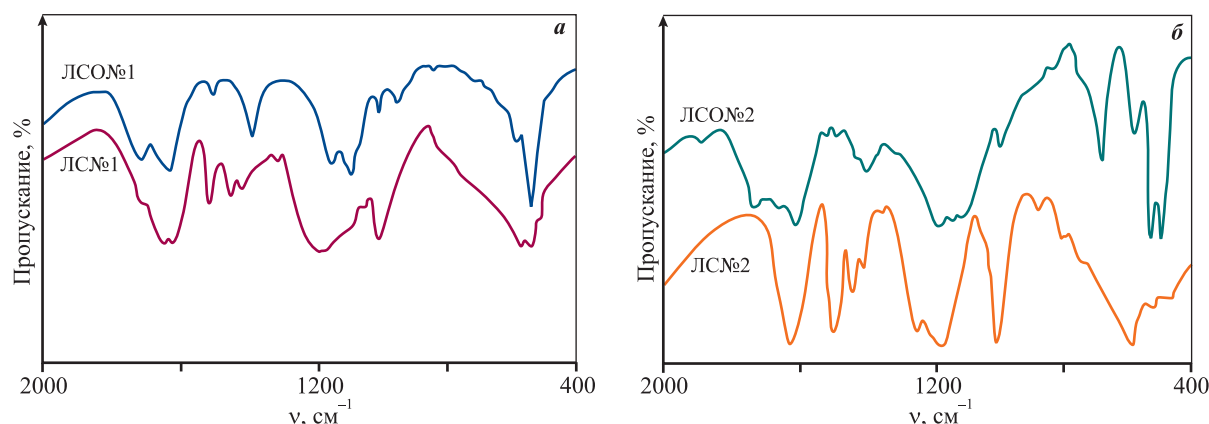


Рис. 2. ИК-спектры исходных и окисленных образцов лигносульфонатов ЛС№1 (а) и ЛС№2 (б)

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/дм<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup>, в то время как для ЛСO№2 — в более концентрированных растворах (свыше 0,16 г/дм<sup>3</sup>).

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 ЛСO№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  $0,10–0,15 \text{ мм}$ . 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 <sup>3</sup>				Извлечение, %			Гранулообразование
	С <sub>ЛС</sub> , г/дм <sup>3</sup>	τ, мин	Zn	Fe(II)	Fe <sub>общ</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Zn	Fe**	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
—	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).

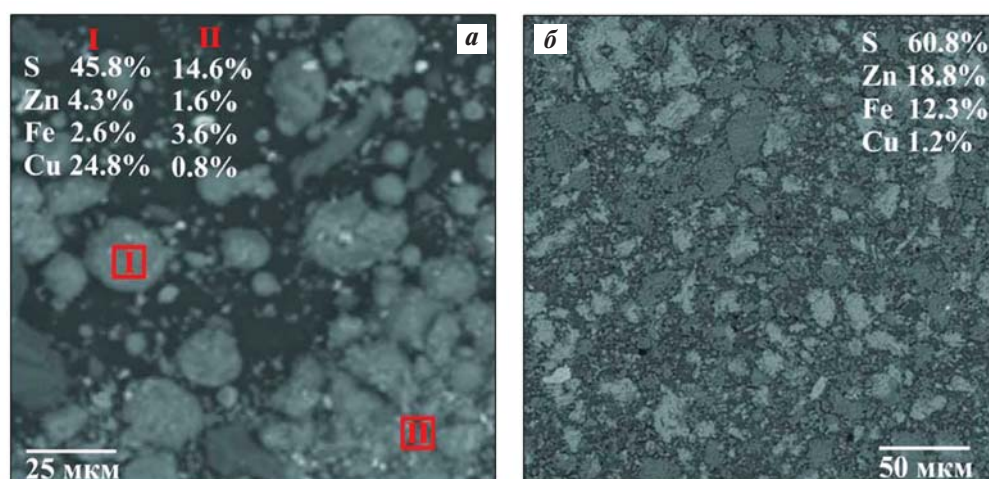


Рис. 3. СЭМ-изображения и результаты элементного анализа кека, полученного при выщелачивании в присутствии образцов ЛС№2 (а) и ЛСОН№2 (б)

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  $\text{FeS}_2$ . *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., Луговицкая 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 Луговицкая** — 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. Луговицкая** — 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



УДК 546.74:66.081

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-37-43>

Научная статья

Research article



## Оценка перспективности переработки окисленных никелевых руд с использованием СВЧ-энергии

С.Э. Польшгалов, В.Г. Лобанов, Д.С. Седельникова, О.Б. Колмачихина, О.Ю. Маковская

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

✉ Сергей Эдуардович Польшгалов (sergey.polygalov@urfu.ru)

**Аннотация:** Урал обладает запасами никеля на уровне 1,5 млн т. Месторождения находятся в промышленно развитом регионе — на территории Челябинской, Свердловской и Оренбургской областей. Однако в настоящее время их не разрабатывают, и металлический никель на Урале не производят, так как металлургические предприятия полностью остановлены. Причиной является то, что запасы никеля представлены окисленными никелевыми рудами (ОНР), которые являются сложным сырьем с низким содержанием никеля и кобальта, переработка которого по существующим технологиям нерентабельна. Осложняет задачу и то, что на сегодняшний день не существует метода обогащения ОНР с получением концентрата, поэтому все технологии предусматривают переработку всей массы руды, что ведет к значительным расходам на реагенты и энергетическим затратам. В то же время не прекращается поиск новых технологических подходов, ориентированных на применение альтернативных вариантов извлечения никеля и кобальта из ОНР уральских месторождений. Одним из подобных методов является применение СВЧ-энергии для вскрытия никелевых минералов и интенсификации перевода в раствор никеля и кобальта. В настоящей работе оценено влияние воздействия СВЧ-энергии на извлечение никеля из окисленных никелевых руд Уральского региона. Приводятся данные по сравнению показателей классического серно-кислотного выщелачивания и процесса с наложением СВЧ-энергии. Выполнен комплекс тестовых исследований, цель которых — оценить перспективность применения СВЧ-энергии для переработки ОНР. Сравнение технологических параметров обоих подходов выявило преимущество атмосферного серно-кислотного выщелачивания ОНР с наложением СВЧ-энергии, в ходе которого было достигнуто извлечение никеля в раствор до 95 % за небольшой промежуток времени. На основании полученных результатов данное направление выбрано как наиболее перспективное для практической реализации.

**Ключевые слова:** СВЧ-энергия, окисленные никелевые руды, выщелачивание, серная кислота, никель.

**Для цитирования:** Польшгалов С.Э., Лобанов В.Г., Седельникова Д.С., Колмачихина О.Б., Маковская О.Ю. Оценка перспективности переработки окисленных никелевых руд с использованием СВЧ-энергии. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(3):37–43. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-37-43>

## Assessment of the prospects for processing oxidized nickel ores using microwave energy

S.E. Polygalov, V.G. Lobanov, D.S. Sedelnikova, O.B. Kolmachikhina, O.Yu. Makovskaya

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

✉ Sergei E. Polygalov (sergey.polygalov@urfu.ru)

**Abstract:** The Ural region holds an estimated 1.5 million tons of nickel reserves, located in the industrially developed Chelyabinsk, Sverdlovsk, and Orenburg regions. At present, however, these deposits are not being exploited, and metallic nickel is not produced in the Urals, as metallurgical facilities have been completely shut down. The reserves are represented by oxidized nickel ores (ONO) — a complex raw material with low nickel and cobalt contents, whose processing by existing technologies is economically unfeasible. The challenge is compounded by



the absence of a beneficiation method for ONO that yields a concentrate; therefore, all current technologies require processing the entire ore mass, which results in high reagent consumption and substantial energy costs. Research is ongoing to develop new technological approaches, including alternative methods for extracting nickel and cobalt from ONO in the Ural deposits. One promising option is the use of microwave (MW) energy to unlock nickel-bearing minerals and accelerate the dissolution of nickel and cobalt. This study evaluates the effect of microwave energy on nickel recovery from oxidized nickel ores of the Ural region. Comparative data are presented for conventional sulfuric acid leaching and for the process with microwave energy applied. A series of test studies was carried out to assess the feasibility of using microwave energy for ONO processing. The comparison of technological parameters demonstrated the advantage of atmospheric sulfuric acid leaching with microwave energy, which achieved nickel recovery of up to 95 % in a relatively short time. These results identify this approach as the most promising for practical implementation.

**Keywords:** microwave energy, oxidized nickel ores, leaching, sulfuric acid, nickel.

**For citation:** Polygalov S.E., Lobanov V.G., Sedelnikova D.S., Kolmachikhina O.B., Makovskaya O.Yu. Assessment of the prospects for processing oxidized nickel ores using microwave energy. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(3):37–43.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-37-43>

## Введение

В мировой и отечественной практике никель извлекают из сульфидных и окисленных руд. Сульфидные руды подвергают флотационному обогащению, флотоконцентрат перерабатывают пирометаллургическим способом [1]. В окисленных (латеритных) рудах сосредоточено 60–70 % мировых запасов никеля. Эти руды не поддаются обогащению традиционными методами, а извлечение никеля из исходной руды сопряжено с повышенными удельными затратами. Поэтому поиск рациональных технологий переработки окисленных никелевых руд (ОНР) остается чрезвычайно актуальным [2–4]. За рубежом переработка латеритных руд ведется, как правило, гидрометаллургическими или комбинированными методами [5–8].

Реализованные на практике гидрометаллургические технологии переработки ОНР основаны на процессах прямого выщелачивания никеля и кобальта раствором серной кислоты в двух вариантах:

— обработку сырья растворами серной кислоты проводят в режиме кучного выщелачивания (КВ) [9–12];

— выщелачивание осуществляют в автоклавных условиях (НРАЛ) [13; 14].

В некоторых вариантах кучное выщелачивание применяют в сочетании с автоклавным, что может снизить удельные затраты. Автоклавному выщелачиванию в растворах КВ подвергается исходная руда, а кучному выщелачиванию — кек автоклавной стадии.

Основные проблемы гидрометаллургической технологии переработки ОНР Уральского региона вызваны малым содержанием ценных компонентов (никеля и кобальта). Особенности фазового состава руд являются причиной высокого удель-

ного расхода реагентов, низкого извлечения целевых металлов и образования большого количества твердых отходов, которые необходимо складировать. Все эти факторы делают предлагаемые традиционные гидрометаллургические технологии нерентабельными и не позволяют адаптировать технологические схемы, применяемые за рубежом, к отечественным рудам.

Известно, что основная масса никеля в составе ОНР изоморфно замещает железо в труднорастворимых силикатах [14]. Для интенсификации гетерофазных превращений используют повышенные температуры, давление и интенсивное перемешивание.

Наибольшие перспективы в ускорении гидрометаллургических взаимодействий при оптимальных реагентных режимах в системе жидкое—твердое связаны с интенсификацией массообмена. Для ускорения гетерофазных процессов предлагаются разнообразные приемы, в том числе воздействие на реакционную систему колебаний различной частоты, включая звуковые диапазоны, в том числе ультразвук, ток промышленной частоты, высокие и сверхвысокие частоты.

СВЧ-энергия широко используется в различных сферах промышленности — нефтехимии, сельском хозяйстве, пищевой отрасли, сушке древесины, медицине и многих других. При этом указанное воздействие направлено исключительно с целью ускоренного нагрева того или иного материала. Только в нефтехимии и каталитической химии предусматривается использование СВЧ-потоков для интенсификации массообменных процессов.

Цель настоящей работы — оценка возможности интенсификации кислотного выщелачивания

никеля из окисленной руды путем воздействия на реакционную массу СВЧ-энергии и сравнение полученных результатов с показателями выщелачивания никеля традиционными методами.

## Методы исследования и полученные результаты

Объектом исследований служила частная проба окисленной никелевой руды Уральского региона. Ее усреднили и отобрали лабораторную пробу, которую измельчили до крупности менее 0,074 мм. По результатам фазового анализа установлено, что основными минералами представленной руды являются гидрогетит ( $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ), силикат никеля ( $\text{NiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ). Помимо указанных основных фаз в пробах присутствуют глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), гидроксиды марганца, соединения кальция и др. Глинозем и кремнезем составляют основу глинообразующих минералов. По результатам химического анализа в руде содержится, мас. %: Ni — 0,92, Co — 0,064 и Fe — 39,32.

Для проведения исследований по обработке ОНР СВЧ-излучением была смонтирована лабораторная установка на базе доступной бытовой СВЧ-печи инверторного типа, которая позволяет выдавать установленную мощность СВЧ-энергии постоянно на всем протяжении ее работы. Это дает возможность более корректно оценивать удельный расход энергии и минимизировать перегрев пульпы.

Смесь ОНР с кислым раствором помещали в термостойкий лабораторный стакан, который устанавливали внутри СВЧ-печи непосредственно над волноводом, для чего печь располагали вертикально. Для оценки влияния СВЧ-излучения необходимо было создать условия, чтобы весь поток СВЧ-энергии, излучаемой магнетроном, был направлен на реакционную массу. Стакан оборачивали экранирующим кожухом из алюминиевой фольги. Указанные методические особенности позволили корректно оценить удельный расход энергии, оптимальную толщину слоя обрабатываемого материала (т.е. глубину проникновения СВЧ-энергии) и итоговую эффективность данного приема.

Схема лабораторной установки представлена на рис. 1.

В экспериментах использовали достаточно концентрированные растворы серной кислоты (от 80 г/дм<sup>3</sup>), которые нагревались за счет интенсивно-

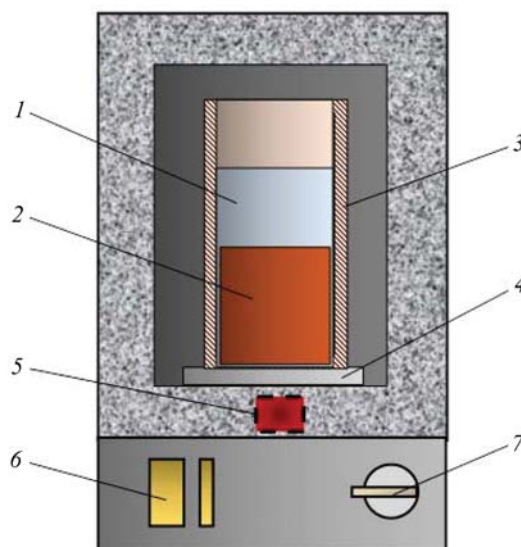


Рис. 1. Схема лабораторной установки

1 — реакционный стакан, 2 — пульпа, 3 — экранирующий кожух, 4 — подставка под реакционный стакан из СВЧ-прозрачного материала, 5 — магнетрон, 6 — датчик времени, 7 — регулятор управления

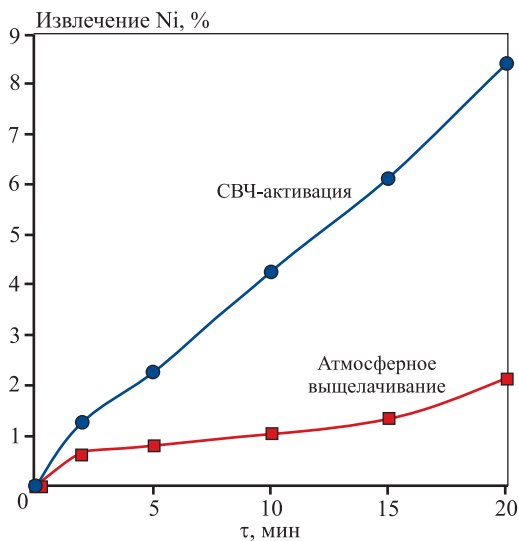
Fig. 1. Schematic of the laboratory setup

1 — reaction beaker, 2 — pulp, 3 — aluminum foil shield, 4 — support for the reaction beaker made of microwave-transparent material, 5 — magnetron, 6 — timer, 7 — power controller

го воздействия СВЧ-излучения. С целью защиты магнетрона от термического и химического воздействий реакционной массы на выходное окно волновода магнетрона накладывали дополнительный экран из радиопрозрачного материала — слюды и асбеста.

На первом этапе исследований для изучения влияния СВЧ-энергии на скорость выщелачивания никеля провели сравнительные опыты при одних и тех же условиях: Ж : Т = 5 : 1, интенсивность перемешивания 400 об/мин, температура не более 75 °С, концентрация серной кислоты 200 г/см<sup>3</sup>. Параллельно навески ОНР одинаковой массы выщелачивали в лабораторном стакане на нагревательной платформе и в установке с наложением СВЧ-энергии. СВЧ-активация протекала с выходной мощностью излучения 180 Вт. Продолжительность экспериментов в обоих случаях составляла 20 мин.

Через определенные промежутки времени отбирали пробы продуктивного раствора и анализировали на содержание никеля методом атомно-абсорбционного анализа на аппарате ANALYTIK JENA (Германия). По полученным результатам оценивали извлечение никеля в раствор (рис. 2).



**Рис. 2.** Сравнение динамики выщелачивания никеля из ОНР

**Fig. 2.** Nickel recovery as a function of time under microwave-assisted and atmospheric leaching of ONO

Как и предполагалось, воздействие СВЧ-энергии существенно интенсифицирует перевод никеля в раствор по сравнению с традиционным высокотемпературным выщелачиванием. Скорость перехода никеля в раствор с применением СВЧ-активации возрастает приблизительно в 4 раза. Оценка предельного извлечения никеля в данной серии экспериментов не проводилась, но выявленная закономерность дает основание утверждать, что при СВЧ-активации конечный результат будет достигнут значительно быстрее.

Для практической реализации обсуждаемого способа и выбора конструктивных особенностей реактора представляет интерес оценить глубину проникновения СВЧ-потока в гетерофазную систему — пульпу, состоящую из раствора серной кислоты и измельченной руды в соотношении Ж : Т = 1 : 1. В реакционный сосуд загружали пульпу разного объема, что позволяло варьировать высоту уровня материала в стакане. На реакционный сосуд устанавливали стакан, в который заливали определенный объем дистиллированной воды. При включенной СВЧ-печи степень нагрева воды позволяла оценить долю СВЧ-энергии, не поглощенную пульпой. Плотность пульпы с указанным Ж : Т = 1 : 1 позволила минимизировать отстаивание твердого в течение опыта, что позволило корректно оценить глубину проникновения потока СВЧ-энергии через реакционную массу.

Для расчета поглощенной энергии использовали разницу температур среды до и после опыта.

Энергетические расчеты проводили с использованием уравнения

$$E = \frac{mC\Delta t}{\tau},$$

где  $E$  — мощность энергии, Вт/с;  $m$  — масса воды, г;  $C = 4,18$  Дж/г — теплоемкость воды;  $\Delta t$  — разница температур, °С;  $\tau$  — время, с.

Количество СВЧ-энергии, потребленной реакционной массой при разной толщине ее слоя представлено в таблице.

Полученные результаты показывают, что для весьма плотной пульпы поток СВЧ-энергии полностью поглощается при толщине реакционной массы 4–6 см. Несомненно, что при иных значениях мощности СВЧ-потока, плотности пульпы, а также при ее перемешивании этот параметр будет отличаться. Глубину проникновения СВЧ-энергии в реакционную массу, в которой происходит нагрев и интенсифицируется химическое превращение, принято называть СВЧ эффективная глубина или толщина. Именно в такой зоне можно ожидать нагрева, возникновения скин-эффекта и интенсивного растворения целевых компонентов.

На следующем этапе определяли скорость выщелачивания никеля при различном удельном расходе серной кислоты. Поскольку дополнительной целью данного эксперимента являлась оценка предельно достигаемого результата, опыты проводили при максимальной мощности магнетрона (900 Вт) и заведомо избыточном расходе кислоты.

Выщелачивающий раствор готовили добавлением требуемой массы кислоты в воду и разбавлением до одинакового объема. Масса навесок руды составляла 30 г, объем раствора — 60 мл. При указанной мощности энергетического воздействия реакционная масса быстро упаривается с получением плотного спека, и это принципиально меняет характер протекающих процессов. Во избе-

#### Количество СВЧ-энергии, поглощенной реакционной массой при разной высоте слоя пульпы

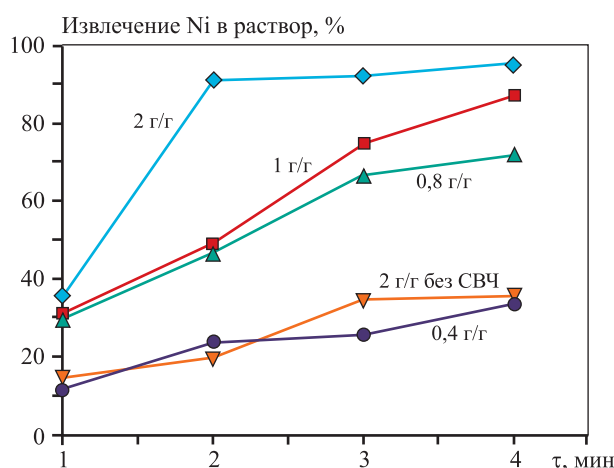
Microwave energy absorbed by the reaction mass at different pulp layer heights

Высота слоя пульпы, мм	Поглощенная энергия, Дж	Потери энергии, %
10	253,6	71,8
20	612,3	32,0
40	891,4	1,0
60	895,1	0,5

жание указанного явления длительность опыта составляла 4 мин. Контроль температуры реакционной массы в ходе опыта при СВЧ-активации по понятным причинам невозможен. Измерение этого параметра сразу после опытов показывает, что в стационарных условиях температура быстро достигает 95–100 °C.

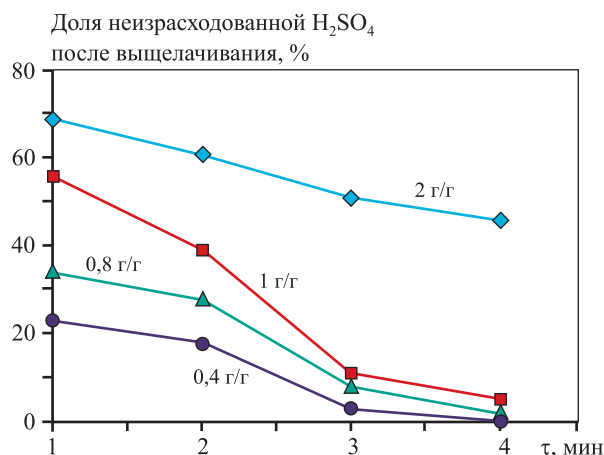
В условиях ожидаемой высокой скорости взаимодействия минеральных соединений никеля и серной кислоты важнейшим фактором является ее концентрация в выщелачивающем растворе. С целью корректного сравнения результатов опытов при одинаковом объеме или эффективной толщине реакционной массы 4 см и при различной концентрации кислоты удельный расход реагента варьировался от 0,4 до 2,0 г на 1 г никелевой руды.

Навески окисленной никелевой руды перемешивали с раствором серной кислоты и подвергали воздействию СВЧ-энергии в течение заданного времени, например 1 мин, после чего пульпу извлекали из СВЧ-печи, разбавляли водой, фильтровали и в полученном фильтрате анализировали концентрации никеля и оставшейся серной кислоты. При том же расходе  $H_2SO_4$  проводили выщелачивание в течение иной длительности. Другими словами, каждая точка на кривых рис. 3 и 4 — результаты отдельного опыта. Для сравнения при расходе серной кислоты 2 г/г руды проводили опыты с нагревом пульпы до 95 °C без СВЧ-активации. По результатам опытов рассчитывали извлечение



**Рис. 3.** Зависимость извлечения Ni в раствор при выщелачивании с наложением СВЧ-энергии при различном расходе серной кислоты (г/г руды)

**Fig. 3.** Dependence of nickel recovery on sulfuric acid consumption under microwave-assisted leaching of ONO (g/g ore)



**Рис. 4.** Зависимость расхода серной кислоты при СВЧ-выщелачивания ОНР (г/г руды)

**Fig. 4.** Dependence of sulfuric acid consumption on time under microwave-assisted leaching of ONO (g/g ore)

никеля в раствор и долю серной кислоты, израсходованной на целевой процесс.

Полученные результаты свидетельствуют, что при избытке (равно — при высокой концентрации) серной кислоты скорость выщелачивания при воздействии СВЧ-энергии по сравнению с традиционными методами многократно увеличивается.

Выполненные эксперименты не имели целью оценить расходные коэффициенты и дать экономическую оценку обсуждаемого подхода к переработке минерального сырья, но полученные результаты доказывают что при определенных условиях близкое к 100 % извлечение никеля может быть достигнуто за весьма короткое время. При организации противоточного выщелачивания, широко применяемого в гидрометаллургии, подобный способ позволяет достичь требуемого извлечения целевых металлов с высокой скоростью. В целом усматривается перспективность применения СВЧ-энергии в повышении эффективности переработки металлургического сырья.

Изучение особенностей выщелачивания окисленной никелевой руды при СВЧ-активации с противотоком жидкой и твердой фаз является направлением дальнейших исследований

## Выводы

1. Предложена оригинальная методика исследований процессов выщелачивания металлов из минерального сырья с использованием СВЧ-энергии.
2. Установлено, что эффективная глубина проникновения потока СВЧ-энергии через плотную



гетерофазную систему «измельченная руда — выщелачивающий раствор» при  $J : T = 1 : 1$  не превышает 40 мм.

3. Проведение атмосферного серно-кислотного выщелачивания ОНР с наложением СВЧ-энергии позволяет многократно ускорить данный процесс, при этом максимально достигаемое извлечение никеля в раствор достигает 95 %.

## Список литературы/References

1. Peiyu Zhang, Qiang Guo, Guangye Wei, Long Meng, Linxin Han, Jingkui Qu, Tao Qi. Extraction of metals from saprolitic laterite ore through pressure hydrochloric-acid selective leaching. *Hydrometallurgy*. 2015; (157):149–158. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.08.007>
2. Fatahi Mohammadreza, Noaparast Mohammad, Shafaei Seyyed Ziaeddin. Nickel extraction from low grade laterite by agitation leaching at atmospheric pressure. *International Journal of Mining Science and Technology*. 2014;4:543–548. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2014.05.019>
3. Jian-ming Gao, Mei Zhang, Min Guo. Innovative methodology for comprehensive utilization of saprolite laterite ore: Recovery of metal-doped nickel ferrite and magnesium hydroxide. *Hydrometallurgy*. 2015;(158):27–34. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.027>
4. Pickles C.A. Microwave heating behavior of nickeliferrous limonitic laterite ores. *Minerals Engineering*. 2004;6: 775–784. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.01.007>
5. Reid J., Barnett S. Nickel laterite hydrometallurgical processing update. In: *Nickel-Cobalt-8. Technical Sessions Proceedings «Alta Metallurgical Services»*. Perth, W. Australia, 2002. 27 p.
6. Berezowsky R.M. Laterite: new life of limonite. *Minerals Industry International*. 1997;1034:46–55.
7. Urbain D., Dutierque J. P., Palanque Ph., Rey P. Economic comparison between the sulphuric acid leach process and other processes for oxidized nickel ores. In: *Proceedings-nickel metallurgy. Vol. I: Extraction and refining of nickel*. 1986. P. 578–596.
8. Motteram G., Ryan M., Berezowsky R.M., Raudsepp R., Murrin M. Nickel-Cobalt Project: Project Development Overview. In: *Proc. of Nickel-Cobalt Pressure Leaching and Hydrometallurgy Forum* (May 13-14, 1996), Perth, Australia: Alta Metallurgical Services, 1996.
9. Аленичев В.М., Уманский А.Б., Ключников А.М. Физико-химические особенности процесса кучного выщелачивания окисленных никелевых руд Урала с использованием растворов серной кислоты. *Вестник Воронежского университета*. 2013;(2):9–14. Alenichev V.M., Umansky A.B., Klyushnikov A.M. Physicochemical features of the process of heap leaching of oxidized nickel ores of the Urals using sulfuric acid solutions. *Vestnik Voronezhskogo universiteta*. 2013;(2): 9–14.
10. Уманский А.Б., Ключников А.М. Гидрометаллургическая технология переработки отвалов серпентинита с выделением никелевого концентрата. В сб.: *Труды международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов»*. 2012.
11. McDonald R.G., Whittington B.I. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part I. Sulphuric acid technologies. *Hydrometallurgy*. 2008;(1-4):35–55. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.009>
12. Аленичев В.М., Уманский А.Б., Ключников А.М. Разработка технологии кучного выщелачивания окисленных никелевых руд Уральских месторождений. *Известия Томского политехнического университета*. 2013;(3):124–128. Alenichev V.M., Umansky A.B., Klyushnikov A.M. Development of heap leaching technology for oxidized nickel ores of the Ural deposits. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2013;(3):124–128.
13. Набойченко С.С., Ни Л.П., Шнеерсон Я.М., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2002. 940 с.
14. Колмачихина О.Б. Комбинированная технология переработки окисленных никелевых руд (на примере Серовского месторождения): Дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. Екатеринбург: УрФУ, 2018.



## Информация об авторах

**Сергей Эдуардович Полыгалов** — ст. преподаватель кафедры металлургии цветных металлов (МЦМ), Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ).

E-mail: sergey.polygalov@urfu.ru

**Владимир Геннадьевич Лобанов** — к.т.н., доцент кафедры МЦМ, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0001-6450-8434>

E-mail: lobanov-vl@yandex.ru

**Дарья Сергеевна Седельникова** — студент кафедры МЦМ, УрФУ.

E-mail: lev.sokolov@urfu.ru

**Ольга Борисовна Колмачихина** — к.т.н., доцент кафедры МЦМ, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0002-7879-8791>

E-mail: o.b.kolmachikhina@urfu.ru

**Ольга Юрьевна Маковская** — к.т.н., доцент кафедры МЦМ, УрФУ.

E-mail: o.i.makovskaia@urfu.ru

## Information about the authors

**Sergei E. Polygalov** — Senior Lecturer at the Department of non-ferrous metallurgy (NFM), Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU).

E-mail: sergey.polygalov@urfu.ru

**Vladimir G. Lobanov** — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of NFM, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0001-6450-8434>

E-mail: lobanov-vl@yandex.ru

**Dar'ya S. Sedelnikova** — Student of the Department of NFM, UrFU.

E-mail: Daria.Sedelnikova@urfu.me

**Ol'ga B. Kolmachikhina** — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of NFM, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0002-7879-8791>

E-mail: o.b.kolmachikhina@urfu.ru

**Ol'ga Yu. Makovskaya** — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of NFM, UrFU.

E-mail: o.i.makovskaia@urfu.ru

## Вклад авторов

**С.Э. Полыгалов** — формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

**В.Г. Лобанов** — научное руководство, корректировка текста и выводов.

**Д.С. Седельникова** — подготовка и проведение экспериментов.

**О.Б. Колмачихина** — осуществление расчетов, подготовка текста статьи.

**О.Ю. Маковская** — проведение расчетов, анализ результатов исследований.

## Contribution of the authors

**S.E. Polygalov** — development of the main concept, definition of research objectives and tasks, preparation of the manuscript, formulation of conclusions.

**V.G. Lobanov** — scientific supervision, revision of the manuscript and conclusions.

**D.S. Sedelnikova** — experiment preparation and experimental work.

**O.B. Kolmachikhina** — calculations and preparation of the manuscript.

**O.Yu. Makovskaya** — calculations and analysis of research results.

*Статья поступила в редакцию 12.05.2025, доработана 23.05.2025, подписана в печать 29.05.2025*

*The article was submitted 12.05.2025, revised 23.05.2025, accepted for publication 29.05.2025*

УДК 669.2/.8

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-44-53>

Научная статья

Research article



## Исследование азотно-кислотного растворения стибнита с добавлением винной кислоты

О.А. Дизер, Д.И. Головкин, Ю.Е. Шкляев, Д.А. Рогожников

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

✉ Олег Анатольевич Дизер (oleg.dizer@yandex.ru)

**Аннотация:** Работа посвящена изучению процесса азотно-кислотного выщелачивания стибнита с добавлением винной кислоты, выполняющей функцию комплексообразующего агента. Предлагаемый способ переработки стибнита обладает высокой актуальностью, поскольку сурьма широко используется в промышленности – от электроники до применения в качестве легирующих добавок. В ходе термодинамического анализа выявлено, что в процессе азотно-кислотного растворения стибнита неизбежно образуются оксиды сурьмы, что приводит к существенному снижению извлечения целевого металла в раствор. Для того чтобы снизить эти потери и повысить эффективность процесса, в качестве добавки предложено использовать винную кислоту. Исследования показали, что она способствует образованию стабильных комплексов с ионами сурьмы, что позволяет сохранить металл в растворе и минимизировать риск осаждения оксидов. С использованием математического планирования эксперимента установлено, что массовое соотношение винной кислоты к сурьме, а также концентрация азотной кислоты оказывают большее влияние на эффективность процесса выщелачивания, чем температура и продолжительность процесса. Определены оптимальные условия для достижения максимального значения извлечения сурьмы в раствор – 87 %: температура 35 °С, концентрация азотной кислоты 5 моль/дм<sup>3</sup>, время выщелачивания 45 мин и массовое соотношение винной кислоты к сурьме 4,5 : 1,0.

**Ключевые слова:** стибнит, сурьма, выщелачивание, азотная кислота, винная кислота, оптимальные параметры.

**Благодарности:** Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда и Правительства Свердловской области, совместный грант № 24-29-20158.

**Для цитирования:** Дизер О.А., Головкин Д.И., Шкляев Ю.Е., Рогожников Д.А. Исследование азотно-кислотного растворения стибнита с добавлением винной кислоты. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(3):44–53.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-44-53>

## Investigation of nitric acid dissolution of stibnite in the presence of tartaric acid

O.A. Dizer, D.I. Golovkin, Yu.E. Shklyaev, D.A. Rogozhnikov

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

✉ Oleg A. Dizer (oleg.dizer@yandex.ru)

**Abstract:** This study explores the nitric acid leaching of stibnite in the presence of tartaric acid, which acts as a complexing agent. The proposed approach is of considerable interest, as antimony is widely used across industries, from electronics to alloying applications. Thermodynamic analysis showed that nitric acid dissolution of stibnite inevitably leads to the formation of antimony oxides, which markedly reduces the extraction of the target metal into solution. To counteract these losses and enhance process efficiency, tartaric acid was introduced as an additive. The results demonstrated that tartaric acid promotes the formation of stable complexes with antimony ions, thereby retaining the metal in solution and minimizing the risk of oxide precipitation. Experimental design analysis revealed that the mass ratio of tartaric acid to antimony and the nitric acid concentration exert a stronger influence on leaching efficiency than temperature and leaching duration. Optimal

conditions were established, achieving an antimony extraction of 87 %: temperature 35 °C, nitric acid concentration 5 mol/dm<sup>3</sup>, leaching time 45 min, and a tartaric acid-to-antimony mass ratio of 4.5 : 1.0.

**Keywords:** stibnite, antimony, leaching, nitric acid, tartaric acid, optimal parameters.

**Acknowledgments:** The study was supported by the Russian Science Foundation and the Government of the Sverdlovsk Region, Joint Grant No. 24-29-20158.

**For citation:** Dizer O.A., Golovkin D.I., Shklyayev Yu.E., Rogozhnikov D.A. Investigation of nitric acid dissolution of stibnite in the presence of tartaric acid. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(3):44–53. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-44-53>

## Введение

Сурьма, являющаяся ключевым компонентом в различных промышленных отраслях, продолжает оставаться востребованным металлом благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам [1; 2]. Она находит применение в производстве огнестойких материалов, свинцово-кислотных аккумуляторов, полупроводниковых устройств, а также в качестве легирующей добавки в металлургии. Основным источником сурьмы служит минерал стибнит ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ). Однако эффективное извлечение сурьмы из него сопряжено с рядом технологических и экологических сложностей [3–8], что стимулирует поиск инновационных методов переработки данного сырья [9–14].

Одним из альтернативных подходов к извлечению сурьмы является азотно-кислотное выщелачивание [15–20]. Однако, несмотря на его преимущества, имеются и недостатки, такие как низкая скорость реакций и образование труднорастворимых соединений. Одним из перспективных направлений оптимизации кислотного выщелачивания является введение в систему органических комплексообразователей, способных стабилизировать ионы металлов в растворе, предотвращая их преждевременное осаждение. В данном контексте особый интерес представляет винная кислота ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ) [21; 22]. Ее молекулы образуют устойчивые комплексы с катионами металлов, включая сурьму, что может способствовать увеличению степени извлечения и селективности процесса.

Исследования в этой области демонстрируют успешное применение органических кислот в гидрометаллургических процессах. Например, лимонная и щавелевая кислоты использовались для улучшения выщелачивания оксидных и сульфидных руд никеля, меди и цинка [23–26]. Однако в случае сурьмы, особенно в сочетании с азотной кислотой, подобные работы немногочисленны. Большинство существующих исследований сосредоточено на моноагентных системах или комби-

нациях неорганических кислот, тогда как синергетический эффект от введения винной кислоты в  $\text{HNO}_3$ -среду изучен недостаточно. Это определяет актуальность настоящей работы, направленной на изучение влияния температуры, концентрации азотной кислоты, продолжительности и количества винной кислоты на эффективность азотно-кислотного растворения стибнита. Также были определены оптимальные условия для максимального извлечения сурьмы.

Результаты данного исследования могут внести вклад в разработку более эффективных и устойчивых методов переработки сырья, содержащего сурьму, что, в свою очередь, будет способствовать более рациональному использованию природных ресурсов и снижению экологической нагрузки.

## Методика эксперимента

### Материалы, оборудование и методы исследования

Химический анализ стибнита проводили путем полного растворения навески материала (0,2–0,3 г) в микроволновой системе пробоподготовки PreeKem M3 (PreeKem, Китай) с последующим анализом на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой EXPEC 6500 (Focused Photonics Inc., Китай), на котором также исследовали состав растворов выщелачивания.

Фазовый анализ исходного материала (рис. 1) и нерастворенного остатка выщелачивания осуществляли на дифрактометре XRD 7000 Maxima (Shimadzu Corp., Tokyo, Japan).

В качестве основного материала при проведении исследований использовали природный экземпляр стибнита ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ). Минерал измельчали в планетарной мельнице Pulverisette 6 (FRITSCH GmbH, Германия), просеивали на лабораторных ситах для получения рабочей фракции –56 мкм. Все остальные реагенты были аналитической чистоты.

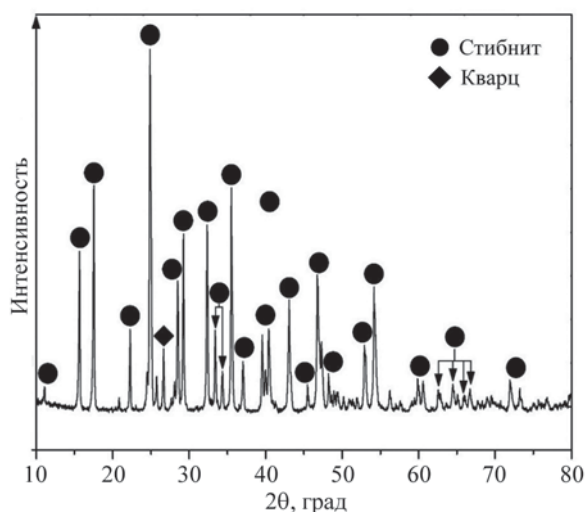


Рис. 1. Фазовый состав стибнита

Fig. 1. Phase composition of stibnite

Эксперименты по азотно-кислотному выщелачиванию стибнита проводили в лабораторных условиях с использованием реактора Lenz Minni-60 (Lenz Laborglas GmbH, Германия) емкостью 500 мл. Предварительный нагрев рабочего раствора до заданной температуры осуществляли с помощью высокоточного термостата Huber Kiss K6 (Peter Huber Kältemaschinenbau, Германия). После термостатирования в реакторную систему погружали навеску минерала. Гомогенизацию пульпы достигали за счет применения мешалки с верхним приводом IKA Eurostar 20 digital (IKA-Werke GmbH, Германия).

По завершении реакции проводили вакуумную фильтрацию пульпы через воронку Бюхнера. Полученный раствор анализировали методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на содержание сурьмы. Нерастворенный остаток последовательно промывали дистиллированной водой, после чего подвергали конвекционной сушке при  $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  до получения постоянной массы.

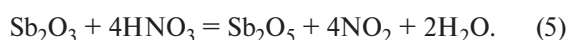
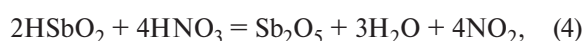
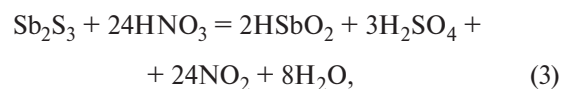
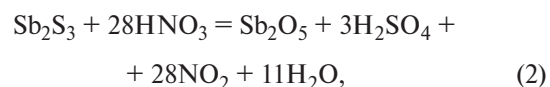
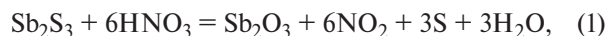
Термодинамические расчеты выполняли с помощью программы HSC Chemistry Software v. 9.5 (Metso Outotec Finland Oy, Tampere, Финляндия).

## Результаты и их обсуждение

### Термодинамика азотно-кислотного выщелачивания стибнита

Для установления возможности взаимодействия стибнита с раствором азотной кислоты были рассчитаны значения изменения энергии Гиббса

( $\Delta G$ ) в диапазоне температур от 25 до 85  $^{\circ}\text{C}$  для следующих реакций:



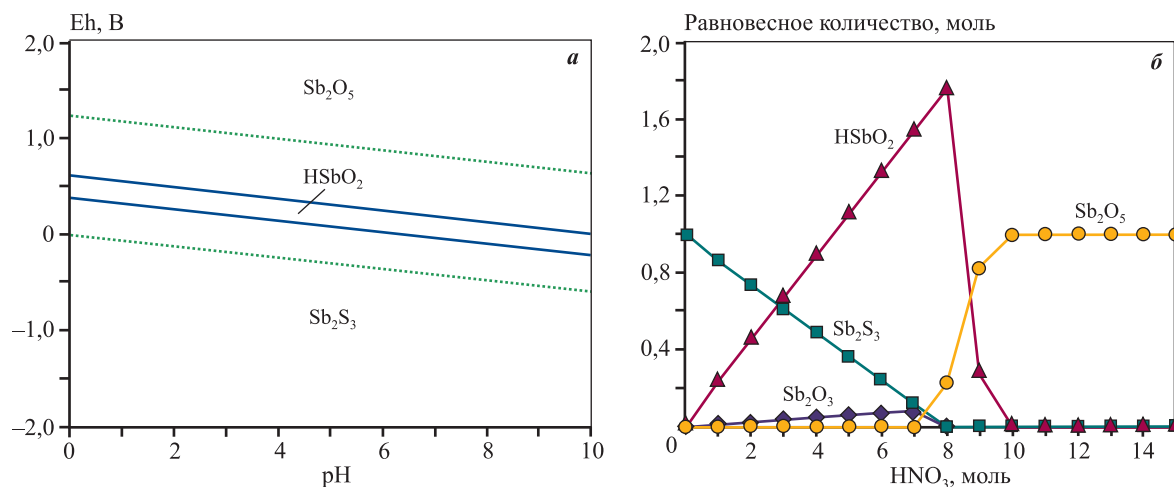
Полученные результаты приведены в табл. 1. Установлено, что растворение стибнита в азотной кислоте может происходить различными путями: возможно образование как сложнорастворимых оксидов сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ), так и сурьмяной кислоты ( $\text{HSbO}_2$ ) по реакциям (1)–(3). В дальнейшем при взаимодействии сурьмяной кислоты и оксида сурьмы (III) с азотной кислотой оба соединения могут переходить в форму оксида сурьмы (V).

Диаграммы Пурбэ (Eh—pH) являются важным инструментом для предсказания термодинамической устойчивости различных химических соединений в водных растворах. Для анализа поведения соединений сурьмы при различных значениях pH и Eh была построена диаграмма Пурбэ для системы S—Sb—H<sub>2</sub>O при температуре 25  $^{\circ}\text{C}$  (рис. 2, а), а для более точного прогнозирования образования продуктов азотно-кислотного выщелачивания стибнита — диаграмма распределения сурьмы (рис. 2, б), отображающая равновесное количество различных ее форм в изучаемых системах в зависимости от расхода азотной кислоты.

Таблица 1. Результаты расчета изменения энергии Гиббса для реакций (1)–(5)

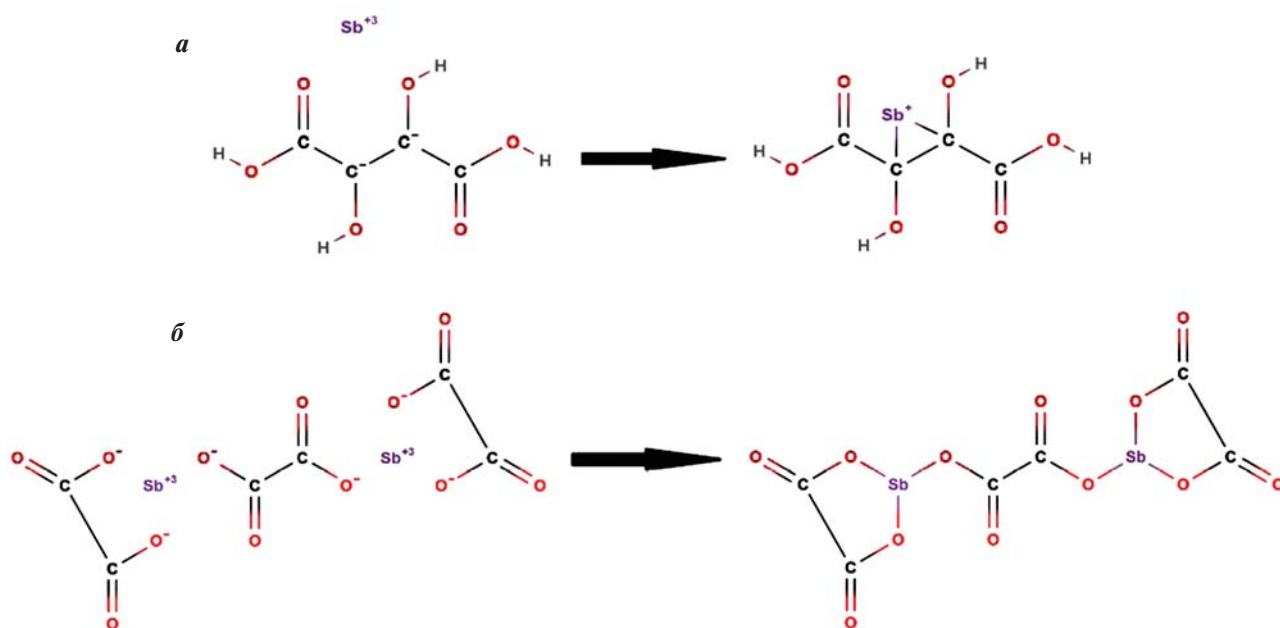
Table 1. Gibbs free energy change ( $\Delta G$ ) for reactions (1)–(5)

Реакция	$\Delta G$ , кДж/моль				
	25 $^{\circ}\text{C}$	40 $^{\circ}\text{C}$	55 $^{\circ}\text{C}$	70 $^{\circ}\text{C}$	85 $^{\circ}\text{C}$
(1)	–344	–355	–367	–378	–389
(2)	–1630	–1683	–1735	–1787	–1839
(3)	–1411	–1455	–1498	–1541	–1583
(4)	–219	–228	–237	–246	–255
(5)	–168	–175	–182	–189	–196



**Рис. 2.** Диаграмма Eh–pH для системы S–Sb–H<sub>2</sub>O (а), диаграмма равновесного распределения соединений сурьмы при азотно-кислотном выщелачивании стибнита (б)

**Fig. 2.** Eh–pH diagram for the S–Sb–H<sub>2</sub>O system (а), equilibrium distribution diagram of antimony species during nitric acid leaching of stibnite (б)



**Рис. 3.** Схема взаимодействия сурьмы с винной (а) и щавелевой (б) кислотами

**Fig. 3.** Interaction schemes of antimony with tartaric acid (а) and oxalic acid (б)

Диаграмма Пурбэ (рис. 2, а) показывает, что в кислой среде при достижении потенциала около –0,4 В начинается растворение стибнита с образованием сурьмяной кислоты (HSbO<sub>2</sub>). Дальнейшее изменение окислительного потенциала до –0,61 В приводит к переходу HSbO<sub>2</sub> в оксид сурьмы (V), что свидетельствует о более полном ее окислении. Эти переходы подтверждаются расчетами изменения энергии Гиббса для соответствующих реакций (3) и (4).

Диаграмма равновесного распределения соеди-

нений сурьмы (см. рис. 2, б), в отличие от диаграммы Пурбэ, демонстрирует влияние расхода азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>) на состав продуктов растворения стибнита. Отмечается, что при начальном растворении наряду с HSbO<sub>2</sub> образуется и триоксид сурьмы. Повышение расхода азотной кислоты >7 М приводит к преимущественному нахождению сурьмы в форме Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Это обусловлено тем, что при высокой концентрации HNO<sub>3</sub> окислительный потенциал среды существенно возрастает, обеспечивая дальнейшее окисление Sb(III) до



Sb(V). При концентрации азотной кислоты  $>8$  М происходит практически полное окисление  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и  $\text{HSbO}_2$  до  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ .

По результатам проведенных термодинамических исследований можно отметить преимущественное образование оксидов сурьмы с их последующим осаждением в процессе азотно-кислотного выщелачивания. Для предотвращения потерь сурьмы и повышения эффективности процесса выщелачивания целесообразно рассмотреть влияние интенсифицирующих добавок, способствующих увеличению степени выщелачивания металла. Согласно литературным данным [22] наиболее эффективными комплексообразующими добавками являются щавелевая и винная кислоты, они способствуют образованию стабильных комплексов с сурьмой (рис. 3), что позволяет сохранить ее в растворе и минимизировать осаждение оксидов.

### Исследование азотно-кислотного выщелачивания и определение оптимальных параметров ведения процесса

Для оценки влияния винной кислоты на растворение стибнита в растворе азотной кислоты проведены эксперименты в следующих условиях: концентрация азотной кислоты —  $6 \text{ моль/дм}^3$ , Ж : Т = 6 : 1, продолжительность — 60 мин, температура —  $50^\circ\text{C}$ , концентрации винной и щавелевой кислоты — по  $50 \text{ г/дм}^3$ .

Как показано на рис. 4, в течение первых 2 мин в эксперименте без добавок извлечение сурьмы в раствор достигло 44 %, однако после этого снизилось до 13 %. Данный эффект, вероятно, связан с переходом сурьмы из сурьмяной кислоты ( $\text{HSbO}_2$ ) в оксидную нерастворимую форму ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) по реакции (4). Применение винной и щавелевой кислот положительно сказывается на растворении стибнита в азотной кислоте. Они сработали как комплексообразующие агенты, образовав стабильный комплекс с сурьмой и предотвратив ее переход в оксидную форму. Однако с использованием винной кислоты было достигнуто более высокое извлечение сурьмы (52 %), чем при применении щавелевой (45 %). Поэтому дальнейшие эксперименты проводили с добавкой винной кислоты.

Для поиска оптимальных параметров процесса азотно-кислотного выщелачивания антимонита с добавлением винной кислоты использовали метод математического планирования эксперимента. В качестве программного обеспечения был выбран пакет StatGraphics. Для исследования использовали ортогональную матрицу 2-го порядка, включа-

ющую 4 варьируемых параметра: температуру процесса ( $35\text{--}85^\circ\text{C}$ ), концентрацию азотной кислоты ( $1\text{--}9 \text{ моль/дм}^3$ ), продолжительность (10–70 мин) и массовое отношение винной кислоты к сурьме в стибните ( $0,5\div 4,5 : 1,0$ ). Соотношение жидкого к твердому (Ж : Т) составляло 6 : 1 и поддерживалось постоянным во всех экспериментах.

На рис. 5 представлена диаграмма Парето для выщелачивания сурьмы в заданных условиях экс-

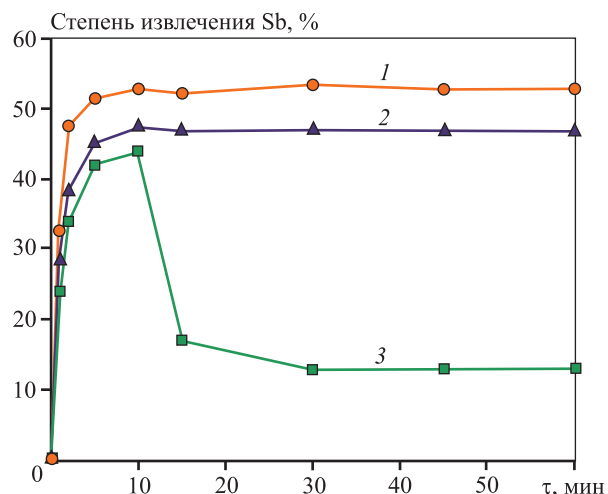


Рис. 4. Зависимость извлечения Sb от времени при азотно-кислотном выщелачивании с добавлением винной (1) и щавелевой (2) кислот, а также без добавок (3)

Fig. 4. Dependence of Sb extraction on time during nitric acid leaching with tartaric acid (1), oxalic acid (2), and without additives (3)

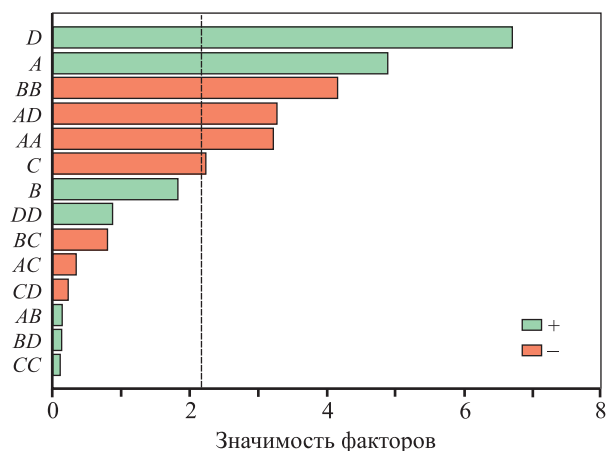
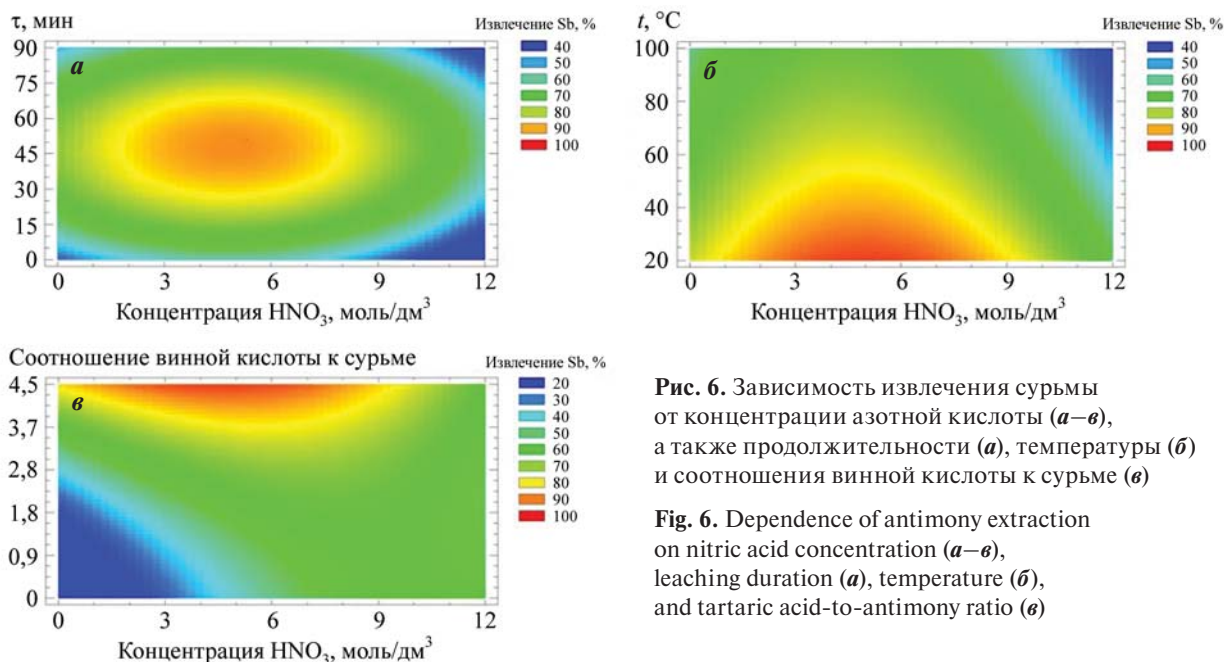


Рис. 5. Диаграмма Парето для изменяемых параметров азотно-кислотного выщелачивания стибнита

D — соотношение винной кислоты к сурьме; A — концентрация азотной кислоты; C — температура; B — продолжительность

Fig. 5. Pareto chart for the parameters of nitric acid leaching of stibnite

D — tartaric acid-to-antimony ratio; A — nitric acid concentration; C — temperature; B — leaching duration



**Рис. 6.** Зависимость извлечения сурьмы от концентрации азотной кислоты (*а–в*), а также продолжительности (*а*), температуры (*б*) и соотношения винной кислоты к сурьме (*в*)

**Fig. 6.** Dependence of antimony extraction on nitric acid concentration (*a–v*), leaching duration (*a*), temperature (*б*), and tartaric acid-to-antimony ratio (*в*)

перимента. Исходя из приведенных данных можно сделать вывод о высокой степени статистической значимости соотношения винной кислоты к сурьме и концентрации азотной кислоты на выщелачивание сурьмы, а продолжительность процесса и температура являются менее статистически значимыми параметрами.

Диаграммы зависимости степени выщелачивания сурьмы от температуры, концентрации азотной кислоты, продолжительности процесса и массового отношения винной кислоты к сурьме в стибните представлены на рис. 6.

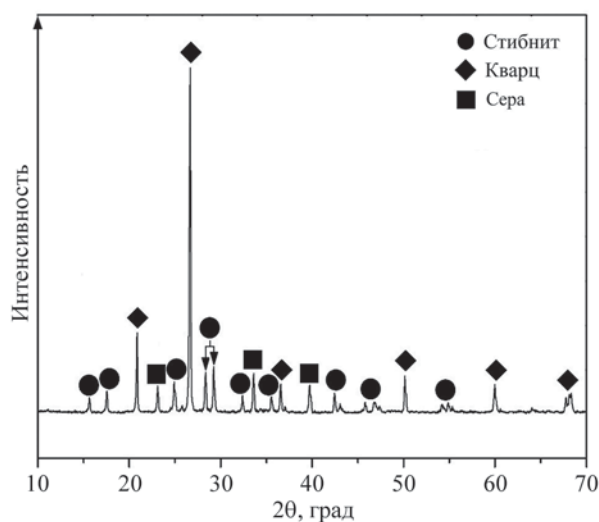
Как показано на рис. 6, для достижения максимального значения извлечения сурьмы из стибнита (более 85 %) необходимо придерживаться следующих условий: соотношение жидкого к твердому — 6 : 1, температура — 35 °С, концентрация азотной кислоты — 5 моль/дм<sup>3</sup>, продолжительность процесса — 45 мин и массовое отношение винной кислоты к сурьме 4,5 : 1,0. Регрессионное уравнение для выщелачивания сурьмы имеет вид

$$\begin{aligned} \text{Sb} = & -36,4551 + 13,2264A + 1,4411B - 0,0825433C + \\ & + 0,609196D - 0,631207A^2 + 0,00311979AB - \\ & - 0,0101319AC - 0,0722656AD - 0,0144331B^2 - \\ & - 0,00313426BC + 0,000390972BD + \\ & + 0,000639506C^2 - 0,00089537CD + 0,00306981D^2, \quad (6) \end{aligned}$$

где *A* — концентрация азотной кислоты, моль/дм<sup>3</sup>; *B* — продолжительность, мин; *C* — температу-

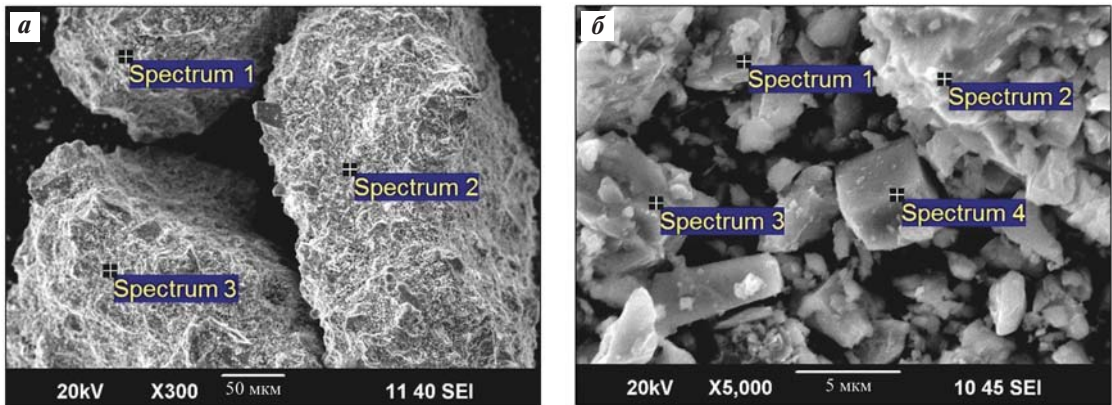
ра, °С; *D* — массовое отношение винной кислоты к сурьме. Адекватность выбранной модели и уравнения регрессии подтверждается полученным значением коэффициента корреляции, равным 0,92.

Для подтверждения установленных оптимальных параметров азотно-кислотного выщелачивания стибнита был проведен опыт в этих условиях.



**Рис. 7.** Рентгенограмма нерастворенного остатка после азотно-кислотного выщелачивания стибнита с добавлением винной кислоты при оптимальных условиях

**Fig. 7.** XRD pattern of the leach residue after nitric acid leaching of stibnite with tartaric acid under optimal conditions



**Рис. 8.** SEM-изображения кека азотно-кислотного выщелачивания стибнита без винной кислоты (а) и при ее наличии (б)

**Fig. 8.** SEM images of the leach residue from nitric acid leaching of stibnite without tartaric acid (a) and with tartaric acid (b)

**Таблица 2. Результаты исследования спектров кеков азотно-кислотного выщелачивания стибнита**

**Table 2.** EDS analysis results of nitric acid leach residues of stibnite

Спектр	Содержание, %			Соединение
	O	Sb	S	
Без кислоты (см. рис. 8, а)				
1	15,1	56,6	28,3	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}^0$
2	17,5	55,3	27,2	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}^0$
3	16,4	57,2	26,4	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}^0$
С добавлением винной кислоты (см. рис. 8, б)				
1	—	48,6	51,4	$\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}^0$
2	—	44,8	55,2	$\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}^0$
3	—	54,3	45,7	$\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}^0$
4	—	67,1	32,9	$\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}^0$

В результате извлечение сурьмы составило 87 %, серы — 77 % (61 % от общего ее содержания в нерастворенном остатке находится в сульфидной форме, 39 % — в элементной). Рентгенограмма нерастворенного остатка представлена на рис. 7.

На рис. 8 приведены микрофотографии и результаты EDS-анализа в отдельных точках (табл. 2) нерастворенных остатков после азотно-кислотного выщелачивания (Ж : Т = 6 : 1,  $t = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{HNO}_3] = 5\text{ моль/дм}^3$ ,  $\tau = 15\text{ мин}$ ) без винной кислоты и с ее добавлением (массовое отношение винной кислоты к сурьме — 4,5 : 1,0).

Микрофотографии, представленные на рис. 8, демонстрируют различия в составе нерастворенного остатка стибнита после азотно-кислотного выщелачивания в зависимости от добавления винной кислоты. В образце без нее (рис. 8, а) в осадке идентифицируются оксид сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ), стибнит ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) и элементная сера ( $\text{S}^0$ ). В присутствии винной кислоты (рис. 8, б) состав осадка изменяется: доминируют непрореагировавший стибнит и сера, тогда как оксиды сурьмы не обнаруживаются. Это подтверждает, что винная кислота связывает ионы Sb в растворе, предотвращая их гидролиз и осаждение в виде оксидов.

**Заклучение**

В ходе проведенных исследований по азотно-кислотному выщелачиванию стибнита с добавлением винной кислоты получены результаты, подтверждающие эффективность использования данного комплексообразователя для повышения степени извлечения сурьмы.

Термодинамические исследования показали, что в процессе прямого азотно-кислотного выщелачивания неизбежно происходит образование оксидов сурьмы, что приводит к потерям металла. Добавка в систему винной кислоты способствует образованию стабильных водорастворимых комплексов с сурьмой, что значительно снижает осаждение ее оксидов.

С помощью математического планирования эксперимента показано, что массовое соотношение винной кислоты к сурьме и концентрация азотной кислоты оказывают наиболее значимое

влияние на эффективность выщелачивания. Для достижения максимального извлечения металла на уровне 87 % необходимо соблюдать следующие условия: температура — 35 °C,  $[\text{HNO}_3] = 5$  моль/дм<sup>3</sup>, продолжительность процесса — 45 мин и массовое отношение винной кислоты к сурьме 4,5 : 1,0.

Микрофотографии и рентгенограмма нерастворенного остатка подтверждают, что применение винной кислоты при азотно-кислотном выщелачивании стибнита позволяет минимизировать потери сурьмы. При ведении процесса без добавки кислоты в осадке фиксируется образование оксида сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ), что указывает на окисление и гидролиз ионов сурьмы с их переходом в нерастворимую форму, ведущие к потерям целевого металла. Введение винной кислоты подавляет эти процессы: рентгенографический анализ и морфология осадка демонстрируют отсутствие оксидных фаз, преобладание непрореагировавшего стибнита ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) и элементной серы ( $\text{S}^0$ ).

Таким образом, использование винной кислоты обеспечивает сохранение сурьмы в доступной для извлечения форме, снижая ее потери через образование стабильных оксидов, что повышает эффективность выщелачивания и актуально для технологий переработки сурьмяного сырья.

## Список литературы/References

1. Moosavi-Khoonsari E., Mostaghel S., Siegmund A., Cloutier J-P. A review on pyrometallurgical extraction of antimony from primary resources: Current practices and evolving processes. *Processes*. 2022;10:1590. <https://doi.org/10.3390/pr10081590>
2. Multani R.S., Feldmann T., Demopoulos G.P. Antimony in the metallurgical industry: A review of its chemistry and environmental stabilization options. *Hydrometallurgy*. 2016;164:141–53. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.014>
3. Dembele S., Akcil A., Panda S. Technological trends, emerging applications and metallurgical strategies in antimony recovery from stibnite. *Minerals Engineering*. 2022;175:107304. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107304>
4. Ye L., Ouyang Z., Chen Y., Chen Y., Xiao L. Sulfur fixation and reduction roasting of stibnite for clean extraction of antimony by a combined metallurgy and beneficiation process. *Minerals Engineering*. 2019;144:106049. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106049>
5. Zekavat M., Yoozbashizadeh H., Khodaei A. Leaching of antimony from stibnite ore in KOH solution for sodium pyroantimonate production: Systematic optimization and kinetic study. *Thermodynamic Optimization of Critical Metals Processing and Recovery*. 2021;73:903–912. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04531-8>
6. Aghazadeh S., Abdollahi H., Gharabaghi M., Mirmohammadi M. Selective leaching of antimony from tetrahydrite rich concentrate using alkaline sulfide solution with experimental design: Optimization and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2021;119:298–312. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.01.021>
7. Sudova M., Sisol M., Kanuchova M., Marcin M., Kurty J. Environmentally friendly leaching of antimony from mining residues using deep eutectic solvents: Optimization and sustainable extraction strategies. *Processes*. 2024;12(3):555. <https://doi.org/10.3390/pr12030555>
8. Wang X., Yang Y., Tao L., He M. Antimonite oxidation and adsorption onto two tunnel-structured manganese oxides: Implications for antimony mobility. *Chemical Geology*. 2021;579:120336. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120336>
9. Ye L., Ouyang Z., Chen Y., Chen Y. Ferric chloride leaching of antimony from stibnite. *Hydrometallurgy*. 2019;186:210–217. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.04.021>
10. Xiang L., Liu C., Liu D., Ma L., Qiu X., Wang H., Liu X. Antimony transformation and mobilization from stibnite by an antimonite oxidizing bacterium Bosea sp. AS-1. *Journal of Environmental Sciences*. 2022;111:273–281. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.03.042>
11. Zhang F., Cui Y., He X., Lv C., Li L., Zhang J., Nan J. Selective alkaline leaching of antimony from Low-grade refractory gold ores and process optimization. *Minerals Engineering*. 2023;201:108198. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108198>
12. Cornelis G., Gerven T., Vandecasteele C. Antimony leaching from MSWI bottom ash: Modelling of the effect of pH and carbonation. *Waste Management*. 2012;32(2):278–286. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.018>
13. Madkur L.H. Thermodynamic behaviour of complex antimonite ore for electrodeposition of metal value. *Journal de Chimie Physique*. 1997;94:620–634. <https://doi.org/10.1051/jcp/1997940620>
14. Smincakova E., Raschman P. Leaching of natural stibnite using  $\text{Na}_2\text{S}$  and  $\text{NaOH}$  solutions. *International Journal of Energy Engineering*. 2011;1(2):85–89. <https://doi.org/10.5963/IJEE0102006>
15. Rogozhnikov D., Dizer O., Karimov K., Zakhar'yan S. Nitric acid leaching of the copper-bearing arsenic sulphide concentrate of Akzhal. *Tsvetnye Metally*. 2020;8:11–17. <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.08.02>



16. Kuzas E., Rogozhnikov D., Dizer O., Karimov K., Shopert A., Suntsov A., Zhidkov I. Kinetic study on arsenopyrite dissolution in nitric acid media by the rotating disk method. *Minerals Engineering*. 2022;187:107770. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107770>
17. Rusalev R., Rogozhnikov D., Dizer O., Golovkin D., Karimov K. Development of a two-stage hydrometallurgical process for gold–antimony concentrate treatment from the olimpiadinskoe deposit. *Materials*. 2023;16:4767. <https://doi.org/10.3390/ma16134767>
18. 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<sub>2</sub>. *Materials*. 2022;15:1545. <https://doi.org/10.3390/ma15041545>
19. Madkour L.H., Salem I.A. Electrolytic recovery of antimony from natural stibnite ore. *Hydrometallurgy*. 1996;43:265–75. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00113-U](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00113-U)
20. Давиденко П.С., Трошкин А.М., Мельников Ю.Т. Кинетика взаимодействия сульфида сурьмы с раствором азотной кислоты. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2006;(1):24–27. Davidenko P.S., Troshkin A.M., Melnikov Yu.T. Kinetics of interaction of antimony sulfide with nitric acid solution. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2006;(1):24–27. (In Russ.).
21. Besold J., Kumar N., Scheinost A., Pacheco J., Fendorf S., Planer-Friedrich B. Antimonite complexation with thiol and carboxyl/phenol groups of peat organic matter. *Environmental Science & Technology*. 2019;53(9):5005–5015. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00495>
22. Шабданова Э.А. Использование органических оксикислот в процессах выщелачивания и комплексобразования металлов. *Известия вузов (Кыргызстан)*. 2015;2:95–102. Shabdanova E.A. The use of organic oxyacids in the processes of leaching and complexation of metals. *Izvestiya Vuzov (Kyrgyzstan)*. 2015;2:95–102. (In Russ.).
23. Larba R., Boukerche I., Alane N., Habbache N., Djerrad S., Tifouti L. Citric acid as an alternative lixiviant for zinc oxide dissolution. *Hydrometallurgy*. 2013;134–135:117–23. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.02.002>
24. Oke E.A., Potgieter H., Mondlane F., Skosana N.P., Teimouri S., Nyembwe J.K. Concurrent leaching of copper and cobalt from a copper–cobalt ore using sulfuric and organic acids. *Minerals Engineering*. 2024;216:108853. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108853>
25. Borda J., Torres R. Effect of pretreatments to improve nickel leaching from laterites in carboxylic media: Mechanism and kinetic model. *South African Journal of Chemical Engineering*. 2023;46:12–21. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2023.07.001>
26. Tzeferis P.G., Agatzini-Leonardou S. Leaching of nickel and iron from Greek non-sulphide nickeliferous ores by organic acids. *Hydrometallurgy*. 1994;36:345–60. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)90031-0)

## Информация об авторах

**Олег Анатольевич Дизер** — к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ).  
<https://orcid.org/0000-0001-7705-0864>  
 E-mail: oleg.dizer@yandex.ru

**Дмитрий Игоревич Головкин** — к.т.н. мл. науч. сотрудник лаборатории перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, УрФУ.  
<https://orcid.org/0000-0001-6308-4086>  
 E-mail: dmitry.golovkin@urfu.ru

## Information about the authors

**Oleg A. Dizer** — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of advanced technologies in non-ferrous and ferrous metals raw materials processing, Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU).  
<https://orcid.org/0000-0001-7705-0864>  
 E-mail: oleg.dizer@yandex.ru

**Dmitry I. Golovkin** — Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher of the Laboratory of advanced technologies in non-ferrous and ferrous metals raw materials processing, UrFU.  
<https://orcid.org/0000-0001-6308-4086>  
 E-mail: dmitry.golovkin@urfu.ru



**Юрий Евгеньевич Шкляев** — инженер-исследователь лаборатории перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, УрФУ.  
<https://orcid.org/0009-0001-4220-4330>  
E-mail: iushklyayev@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

**Yuri E. Shklyayev** — Research Engineer of the Laboratory of advanced technologies in non-ferrous and ferrous metals raw materials processing, UrFU.  
<https://orcid.org/0009-0001-4220-4330>  
E-mail: iushklyayev@urfu.ru

**Denis A. Rogozhnikov** — Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of advanced technologies in non-ferrous and ferrous metals raw materials processing, UrFU.  
<https://orcid.org/0000-0002-5940-040X>  
E-mail: darogozhnikov@urfu.ru

## Вклад авторов

**О.А. Дизер** — определение цели работы, проведение экспериментов и анализов, написание статьи.

**Д.И. Головкин** — проведение экспериментов, выполнение химического анализа, участие в обсуждении результатов.

**Ю.Е. Шкляев** — проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

**Д.А. Рогожников** — участие в обсуждении результатов, редактирование статьи.

## Contribution of the authors

**O.A. Dizer** — defined research objectives, conducted experiments and analyses, and wrote the manuscript.

**D.I. Golovkin** — performed chemical analysis, and contributed to the discussion of results.

**Yu.E. Shklyayev** — conducted experiments and contributed to the discussion of results.

**D.A. Rogozhnikov** — contributed to the discussion of results and edited the manuscript.

*Статья поступила в редакцию 07.05.2025, доработана 20.06.2025, подписана в печать 25.06.2025*

*The article was submitted 07.05.2025, revised 20.06.2025, accepted for publication 25.06.2025*

УДК 669.054.8

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

Научная статья

Research article



## Обогащение медеелектролитных 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 медеелектролитного 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 медеелектролитные шламы в 2–3 раза по содержанию драгоценных металлов без использования автоклавных процессов. Определены условия и аппаратное 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 производства.

**Ключевые слова:** медеелектролитный 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 медеелектролитных 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 “Uralkhkhanoobr”

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, yielding 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 содовые 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 медеелектролитных 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 % Pb 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.

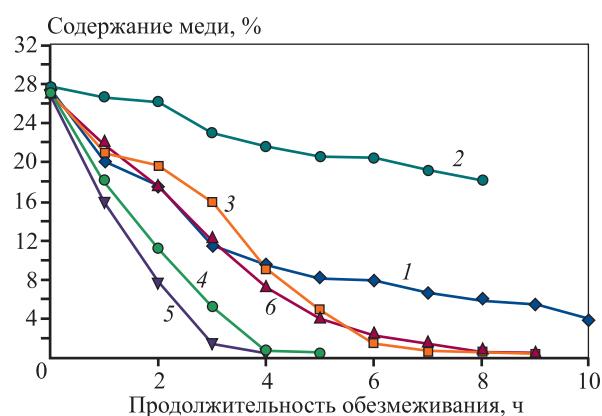
## Аэрационное обезмеживание: методика и полученные результаты

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 медеелектролитного 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>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					
	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 $H_2SO_4$ , г/дм <sup>3</sup>	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 Т : Ж в пульпе.

По результатам укрупненно-лабораторных испытаний оптимальным является расход кислорода 715 м<sup>3</sup> (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<sup>3</sup>/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 г/дм<sup>3</sup> 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 халькогенной 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)

№ опыта	Содержание металлов, %			
	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  $\text{pH} = 1,5$  и соотношении  $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 10$ . 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 перемешивающими операциями. Первоначально проводили сравнительные эксперименты по флотационному

обогащению медеелектролитного 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 медеелектролитного 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 перемешки золота содержится меньше на 22,0 %, а серебра на 10–16 % по сравнению с их содержанием в концентрате II перемешки после измельчения коллективного концентрата. Поэтому измельчение концентрата основной флотации перед проведением перемешивающих операций является обоснованным.

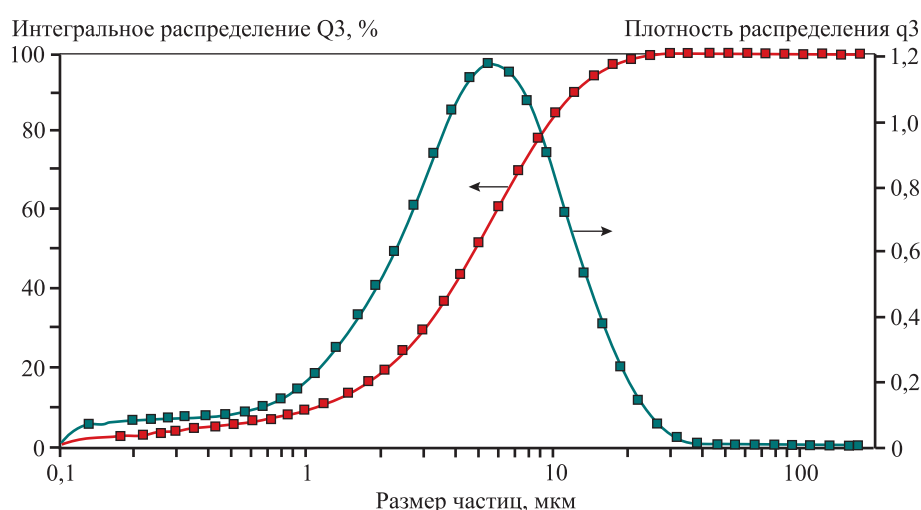
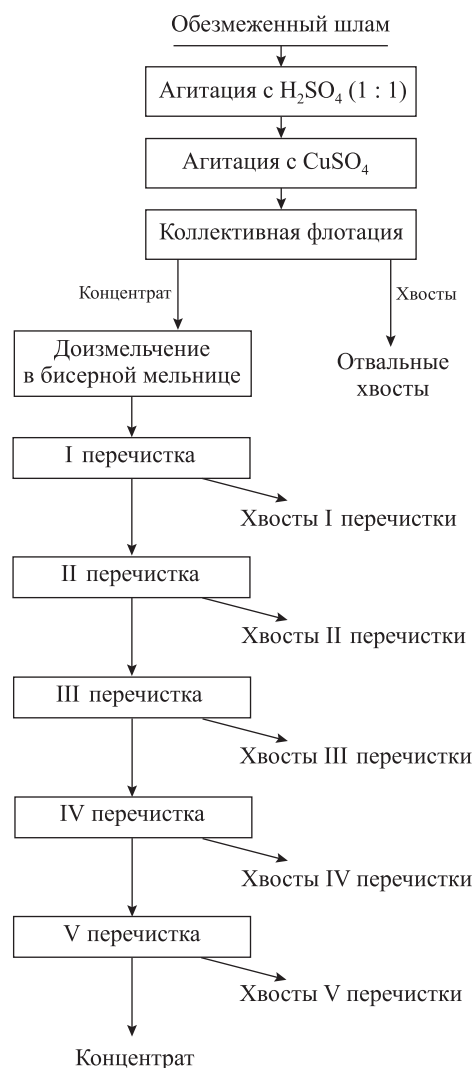


Рис. 2. Результаты гранулометрического анализа коллективного концентрата флотации обезмеженного шлама, полученного в опыте 6 (см. табл. 2)

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 г/т, МиБК — 60 г/т, а время перечисточной операции — 38 мин на пробе шламов с опыта 5. Жидкое стекло с расходом 300 г/т подавали во вторую, третью, четвертую и пятую перечисточные 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	<b>63,54</b>	—	—	<b>92,44</b>	<b>95,23</b>	
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	<b>61,41</b>	—	—	<b>91,29</b>	<b>97,74</b>	
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 медеелектролитного 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 медеелектролитного 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”

Операция	pH пульпы	Расход реагентов, г/т					Продолжи- тельность, мин
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 : 1 )	CuSO <sub>4</sub>	Аэрофлот натриево-бутиловый	МиБК	Жидкое стекло	
Проба шлама из опыта 3							
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 шлама из опыта 4							
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 6							
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

Продукт	Выход, %	Массовая доля металла в продукте, % / извлечение металла в продукт, %			
		Au	Ag	Pb	Sb
Проба шлама из опыта 3					
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 из опыта 4					
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 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 из опыта 6					
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	91,29 (извл.)	97,74 (извл.)	—	—
Отвальные хвосты	38,59	0,165 / 8,71	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	Σ Pb + Sb	Au	Ag	Au	Ag	Σ 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

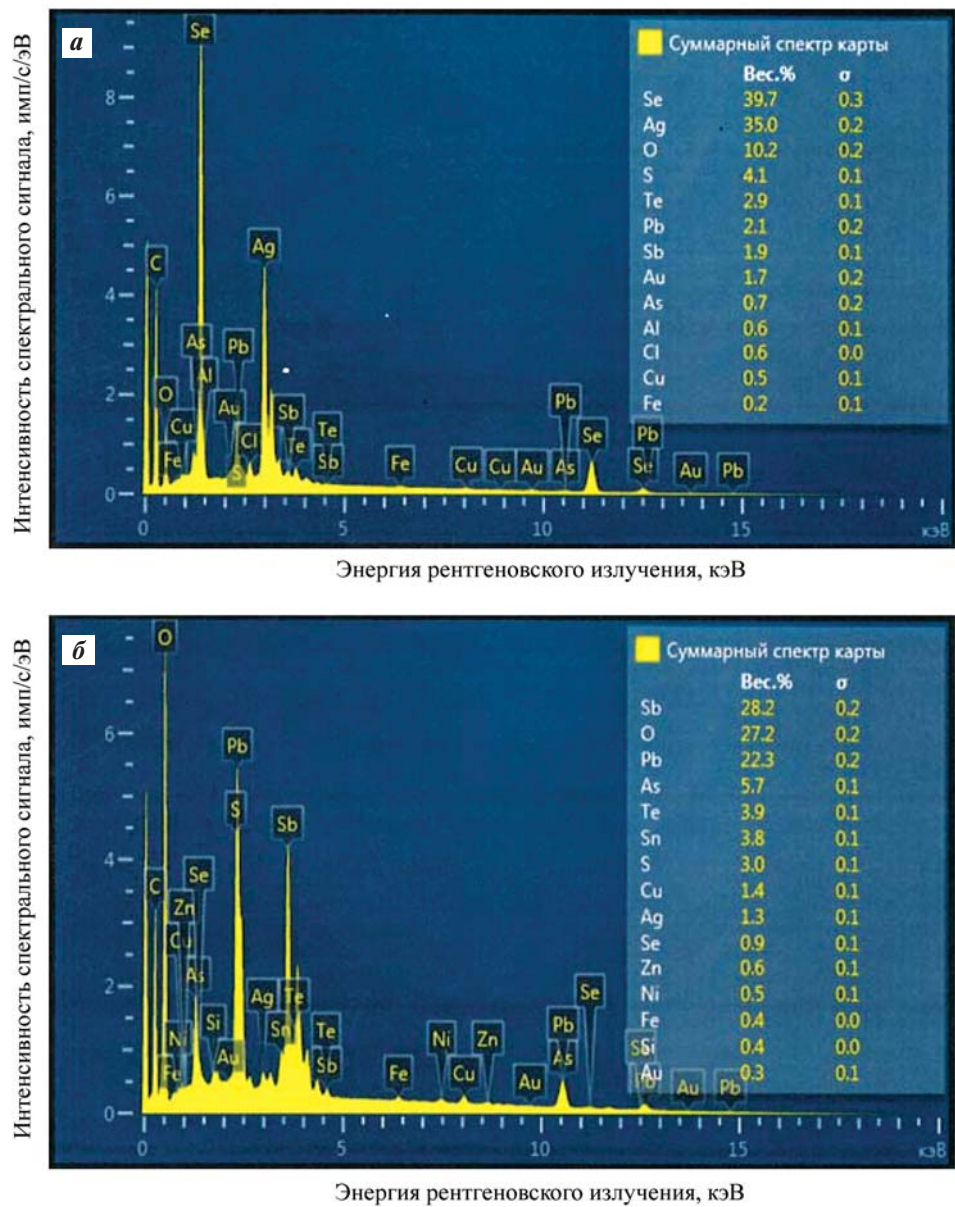


Рис. 4. Результаты полуколичественного химического анализа концентрата флотации после перемешивания (а) и отвальных хвостов обогащения (б)

Fig. 4. Results of semi-quantitative chemical analysis of (a) the flotation concentrate after cleaner flotation and (b) 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

1. 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>
2. 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.
5. 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., Польшгалов 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., Sutcliffe K.E., Wells B.A., George D.B. Hydrometallurgical processing of kennecott refinery slimes. In: *COPPER 95 — COBRE 95: Electrowinning 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.
15. 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 дезинтеграции при переработке медеелектролитных 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.).
20. Угорец М.З., Глазкова Т.И. Гидрометаллургическое извлечение свинца и сурьмы из медеелектролитных 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 Bi при переработке медеелектролитных шламов. *Цветные металлы*. 1970;(7):30–31.
- Khломanskikh 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 медеелектролитных 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 технологии 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, АО «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, revised the manuscript.

**R.S. Voinkov** — prepared initial samples, participated in decopperization tests of slimes (at JSC Uralelectromed), 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*

УДК 669.213.6

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-66-73>

Научная статья

Research article



## Комбинированная схема кондиционирования оборотных цианистых растворов

А.М. Самофеев<sup>1,2</sup>, В.Г. Лобанов<sup>1</sup>, Ф.М. Набиуллин<sup>2</sup>, А.В. Третьяков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина  
Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

<sup>2</sup> ООО «Березовский рудник»  
Россия, 623700, Свердловская обл., г. Березовский, ул. Березовский тракт, 1

✉ Александр Михайлович Самофеев (alexander.samofeev@gmail.com)

**Аннотация:** Ввиду специфики работы гидрометаллургических переделов, где применяются цианистые растворы, происходит периодическое изменение состава выщелачивающего раствора, получившее в литературе название «устоляемость». Это в негативном ключе влияет на скорость процесса извлечения и цементации золота, а следовательно, в целом на эффективность технологии цианистого выщелачивания. Одним из наиболее важных маркеров, определяющих «устоляемость» раствора, является медь. В работе исследовалась возможность применения комбинированной схемы очистки оборотных цианистых растворов с высоким содержанием примесей меди (1196 мг/дм<sup>3</sup>), железа (111 мг/дм<sup>3</sup>), мышьяка (19 мг/дм<sup>3</sup>) и цианида натрия (0,94 г/дм<sup>3</sup>). Разработана 2-этапная технология (обратный осмос + химическое осаждение) для сокращения объемов обрабатываемых растворов и удаления примесей. На первом этапе раствор разделяли на обратноосмотической установке с мембранами LP22-8040, получая пермеат и концентрат в пропорции 1 : 1. Пермеат (12 мг/дм<sup>3</sup> Cu и 0,01 мг/дм<sup>3</sup> Fe, pH = 11,13) возвращали в технологический цикл. А на втором этапе концентрат, содержащий 99 % исходных примесей, доочищали дозированным введением раствора CuSO<sub>4</sub> (70 г/дм<sup>3</sup> Cu) с интервалом доз 1–11 см<sup>3</sup> при перемешивании (500 об/мин, 10 мин). Результаты показали, что оптимальная доза CuSO<sub>4</sub> (11 см<sup>3</sup>) обеспечивает удаление более 86 % Cu из исходного раствора, а также 100 % Fe и более 96 % As. Полученный в процессе осадок на 68,3 % состоит из меди, а основными компонентами являются CuCN и Cu(OH)<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** золото, цианистое выщелачивание, Меррилл-Кроу, цементация, обратный осмос, медь, мышьяк, пассивация поверхности.

**Для цитирования:** Самофеев А.М., Лобанов В.Г., Набиуллин Ф.М., Третьяков А.В. Комбинированная схема кондиционирования оборотных цианистых растворов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(3):66–73.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-66-73>

## Combined scheme for conditioning circulating cyanide solutions

A.M. Samofeev<sup>1,2</sup>, V.G. Lobanov<sup>1</sup>, F.M. Nabiullin<sup>2</sup>, A.V. Tretyakov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Yeltsin  
19 Mira Str., Ekaterinburg 620002, Russia

<sup>2</sup> LLC “Berezhovskiy Rudnik”  
1 Berezhovskiy Tract, Sverdlovsk Reg., Berezhovskiy 623700, Russia

✉ Alexander M. Samofeev (alexander.samofeev@gmail.com)

**Abstract:** Due to the specific features of hydrometallurgical processing, where cyanide solutions are used, the composition of the leaching solution undergoes periodic changes referred to in the literature as “fatigue.” This adversely affects the rate of gold recovery and cementation, and therefore the overall efficiency of cyanide leaching technology. One of the most important markers determining the “fatigue” of the solution

is copper. This study examined the possibility of applying a combined scheme for the purification of circulating cyanide solutions with high concentrations of copper ( $1196 \text{ mg/dm}^3$ ), iron ( $111 \text{ mg/dm}^3$ ), arsenic ( $19 \text{ mg/dm}^3$ ), and sodium cyanide ( $0.94 \text{ g/dm}^3$ ). A two-stage technology (reverse osmosis + chemical precipitation) was developed for the reduction of treated solution volumes and the removal of impurities. At the first stage, the solution was separated in a reverse osmosis unit equipped with LP22-8040 membranes, producing permeate and concentrate in a 1 : 1 ratio. The permeate ( $12 \text{ mg/dm}^3 \text{ Cu}$  and  $0.01 \text{ mg/dm}^3 \text{ Fe}$ ,  $\text{pH} = 11.13$ ) was returned to the process cycle. At the second stage, the concentrate, which contained 99 % of the initial impurities, was further purified by the stepwise addition of a  $\text{CuSO}_4$  solution ( $70 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}$ ) in  $1\text{--}11 \text{ cm}^3$  doses under stirring (500 rpm, 10 min). The results showed that the optimal  $\text{CuSO}_4$  dose ( $11 \text{ cm}^3$ ) provided removal of more than 86 % of Cu from the initial solution, as well as 100 % of Fe and more than 96 % of As. The precipitate obtained in the process consisted of 68.3 % copper, with  $\text{CuCN}$  and  $\text{Cu(OH)}_2$  as the main components.

**Keywords:** gold, cyanide leaching, Merrill-Crowe, cementation, reverse osmosis, copper, arsenic, surface passivation.

**For citation:** Samofeev A.M., Lobanov V.G., Nabiullin F.M., Tretyakov A.V. Combined scheme for conditioning circulating cyanide solutions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(3):66–73. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-66-73>

## Введение

В 2010 г. на базе обогатительной фабрики ООО «Березовский рудник» организовано цианистое выщелачивание золота из флотоконцентрата, получаемого из руды старейшего в России одноименного месторождения. За время эксплуатации участка в процессе совершенствования технологии и аппаратного оформления специалистами рудника удалось поднять извлечение золота в товарный цементат до 95–97 %, при этом содержание металла в хвостах выщелачивания концентрата снизилось до 0,2–0,1 г/т. Необходимо отметить, что сведений о столь высоких показателях прямого выщелачивания золота из пиритного концентрата в литературных источниках не выявлено.

Ввиду специфики работы гидрометаллургических переделов, где применяются цианистые растворы, происходит периодическое изменение состава выщелачивающего раствора, получившее в литературе название «утомляемость» [1]. Данный факт негативно влияет на скорость процессов извлечения и цементации золота и в целом — на эффективность технологии цианистого выщелачивания.

Одним из наиболее важных маркеров, определяющих «утомляемость» раствора, является концентрация меди в оборотных растворах. Ранее проведенные исследования подтвердили негативное влияние «утомленных» растворов на кинетику выщелачивания золота [2]. Согласно теории М.Д. Ивановского при повышенном содержании меди в оборотных растворах на поверхности золота образуются пассивирующие пленки  $\text{CuCN}$ :



Их плотность зависит от содержания меди в растворе. Образование простого цианида меди становится возможным при падении концентрации цианида в диффузионном слое в процессе растворения золота [1; 3–8].

За годы эксплуатации гидрометаллургического передела содержание меди в оборотном растворе неуклонно возрастало (рис. 1).

Вместе с тем в практике работы гидрометаллургического передела наблюдаются кратковременные (на 1–2 суток) периоды, в течение кото-

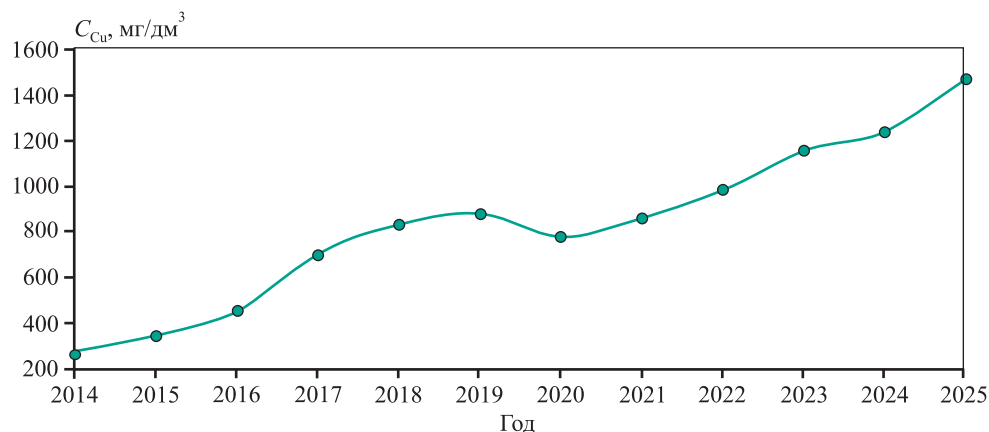


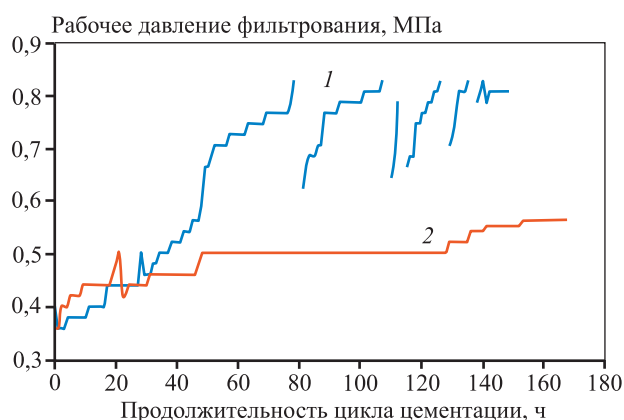
Рис. 1. Среднегодовое содержание меди в оборотном растворе

Fig. 1. Average annual copper concentration in the circulating solution



рых эффективность выщелачивания снижается и содержание золота в хвостах поднимается до 1,0–2,5 г/т. По истечении указанного срока и при сохранении регламентных параметров процесса показатели выщелачивания возвращаются к оптимальному уровню. Результаты оперативных лабораторных опытов позволили исключить из числа возможных причин неудовлетворительно-го извлечения золота периодическое появление в составе концентрата крупного золота, на растворение которого требуется затратить больше времени, и отклонения от технологического регламента, такие как низкая концентрация цианида при ведении процесса и недостаточная степень вскрытия металла. При этом анализ хвостов выщелачивания показывал возможность доизвлечения золота до достигнутых ранее значений 0,1–0,2 г/т.

Замечено, что повышенное содержание меди в оборотных растворах негативно влияет на процесс осаждения золота на установке Меррилл-Кроу (рис. 2). Возможными причинами данного факта являются увеличенный расход цинка на восстановление меди и пассивация поверхности частиц цинка плотным слоем восстановленной меди. Дополнительные осложнения возникают при фильтровании цементного осадка. При повышенных концентрациях меди в продуктивном растворе гидравлическое сопротивление слоя цементата резко возрастает. В любом случае цементация золота затрудняется, и производительность установки падает.



**Рис. 2.** Изменение давления на фильтре осадка в процессе осаждения золота

1 — цикл с повышенным содержанием меди;  
2 — стандартный цикл

**Fig. 2.** Change in filter pressure during gold precipitation  
1 — cycle with elevated copper content; 2 — standard cycle

**Таблица 1. Особенности цинковых осадков**

Table 1. Characteristics of zinc precipitates

№ цикла	Масса осадка, кг	$C_{Cu}$ , % (кг)
1 (аномальный)	171	56,0 (96,1)
2 (обычный)	80,4	8,9 (7,15)

Прерывистость кривой 1 связана с остановками узла Меррилл-Кроу по причине резкого повышения давления на фильтр-прессе. При остановке слой цементата частично отслаивался с вертикальной фильтрующей поверхности, и при повторном пуске нагнетающего насоса давление временно возвращалось к регламентным значениям. По окончании цикла при визуальном осмотре цементата обнаружены плотные пластины, похожие на металлическую медь. Последующий анализ выявил повышенный выход цементата (более чем в 2 раза) и аномально высокое содержание в нем Cu. Результаты представлены в табл.1.

Для частичного решения данной проблемы рекомендуется в продуктивный раствор вводить большее количество растворимых солей свинца, которые минимизируют возможности осаждения меди [3]. Однако практика показывает, что при повышенных содержаниях меди эффективность добавки свинца падает.

Еще одной особенностью наличия меди в оборотных растворах является ее негативное влияние на аналитическое определение концентрации цианида [9], что влечет за собой потенциальное нарушение технического регламента и недоизвлечение золота.

В литературных источниках рекомендуются несколько методов выведения меди из оборотных растворов, которые можно разделить на группы в зависимости от вида получаемого Cu-содержащего продукта: CuCN — ARV-процесс [1; 10,], Cu<sub>2</sub>S — MNR-процесс [11–16], Cu(OH)<sub>2</sub> — обработка растворов окислителями [17–20], Cu<sup>0</sup> — цементация меди цинком, электролиз [3].

В настоящей работе рассмотрено применение комбинированной схемы кондиционирования оборотных растворов, которая включает 2 стадии.

**1. Применение обратноосмотической технологии для концентрирования примесей в меньшем объеме.** Обратный осмос (ОО) — это технология, основанная на удалении из воды ионов, молекул и примесей через мембраны под действием высокого давления [21–24]. При использовании ОО исходный раствор разделяют на 2 продукта: концентрат

и пермеат. Пермеат — это очищенный от примесей раствор, а концентрат содержит в себе практически все компоненты исходного раствора. Объемы этих продуктов, а также коэффициент разделения тех или иных растворенных веществ зависят от свойств мембраны и давления в системе.

**2. Очистка концентрата от примесей за счет образования труднорастворимых простых цианидов.** Для осаждения примесей предложено использовать сульфат меди  $\text{CuSO}_4$ . Прототипами данного технологического этапа являются процессы обработки растворов солями железа и окисление пероксидом водорода, где растворимые соли меди используются в качестве катализатора в ходе очистки сточных вод от цианидов. [17–20]. Рассмотренный в данной работе метод предусматривает осаждение меди, а также некоторых других примесей, накопившихся в процессе выщелачивания флотоконцентрата.

Таким образом, целью данной работы являлась разработка комбинированной 2-этапной технологии (обратный осмос + химическое осаждение с применением  $\text{CuSO}_4$ ) для кондиционирования оборотных цианистых растворов с высоким содержанием примесей меди, железа и мышьяка, обеспечивающей сокращение объемов обработки и восстановление функциональных свойств растворов для цианистого выщелачивания золота.

## Объект исследования и методика эксперимента

Объектом исследования являлся оборотный цианистый раствор, отобранный из технологического цикла выщелачивания золота ООО «Березовский рудник».

Отбор проб оборотного цианистого раствора и продуктов обратноосмотической технологии производили на опытной установке гидрометаллургического передела производительностью  $60 \text{ м}^3/\text{ч}$  по исходному раствору, оснащенной полиамидными тонкопленочными композитными мембранами

LP22-8040 с рабочей площадью  $2040 \text{ м}^2$ . Температура растворов составляла  $20^\circ\text{C}$ , пропорция продуктов ОО по объему — 1 : 1, входное давление на мембранах — 1,7 МПа. Исходный раствор и продукты осмоса анализировали на содержание металлов и цианида натрия. Полученные результаты представлены в табл. 2. По завершении очистки пермеата от примесей до запланированного уровня раствор возвращали в оборот на цианирование. Дальнейшую работу по удалению примесей из концентрата проводили в лабораторных условиях.

Для осаждения меди было предложено использовать известный процесс [17; 25] образования труднорастворимого соединения — простого цианида меди:



Проведена серия опытов по осаждению меди из концентрата путем добавки раствора  $\text{CuSO}_4$  ( $C_{\text{Cu}} = 70 \text{ г/дм}^3$ ) с целью определения дозировки, при которой содержание меди в растворе достигнет минимального значения.

В химический стакан заливали раствор концентрата ( $V = 100 \text{ см}^3$ ) и устанавливали его на магнитную мешалку с перемешиванием. Затем в него одномоментно добавляли заданное количество  $\text{CuSO}_4$  и перемешивали в течение 10 мин, после чего полученную суспензию подвергали фильтрации с получением осветленного раствора и осадка. Анализ растворов и растворенного осадка осуществляли методом атомной абсорбции на спектрометре «Квант-2» (Россия), концентрацию  $\text{NaCN}$  в растворе определяли титрованием азотнокислым никелем, показатель pH измеряли на pH-метре «Анион 4100» (Россия).

## Результаты и их обсуждение

По результатам анализа продуктов обратноосмотической технологии (см. табл. 2) подтверждена возможность разделения растворов по содержанию компонентов. В пермеате примеси

Таблица 2. Составы оборотного раствора и продуктов обратного осмоса

Table 2. Composition of the circulating solution and reverse osmosis products

Раствор	C, мг/дм <sup>3</sup>					$C_{\text{NaCN}}$ , г/дм <sup>3</sup>	pH
	Au	Ag	Cu	Fe	As		
Оборотный	0,01	0,01	1196	111	19	0,94	11,13
Пермеат	0,01	0,01	12	0,01	0,6	0,1	11,1
Концентрат	0,01	0,01	2379	222	37	1,78	11,1

практически отсутствуют. Как показали предыдущие исследования [2], кинетика извлечения золота с применением пермеата сопоставима с результатами при использовании технической воды. Данный раствор можно возвращать в технологический процесс, предварительно подкрепив цианистым натрием. Соответственно, объем обрабатываемых растворов сокращается вдвое. Более 99 % анализируемых компонентов исходного раствора содержится в концентрате. Дальнейшие работы по очистке проведены с концентратом, который содержит в себе все примеси исходного раствора. Отсутствие разделения оборотного раствора по золоту и серебру связано с низким содержанием и несовершенством конструкции установки.

Результаты серии из 6 опытов ожидаемо подтверждают зависимость степени осаждения меди из концентрата от расхода сульфата меди (табл. 3, рис. 3). На графике можно выделить два характерных участка.

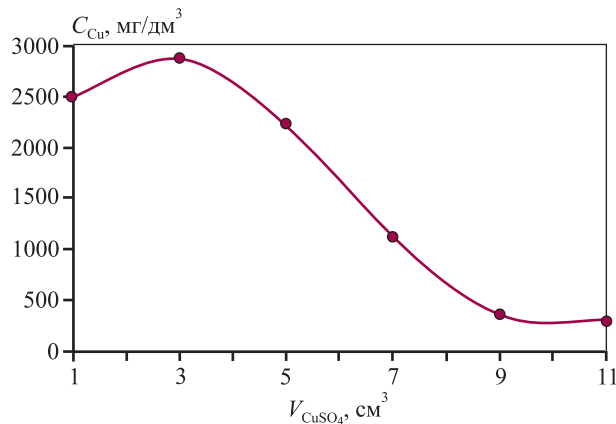
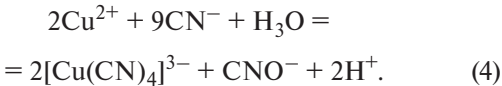
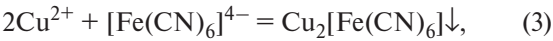


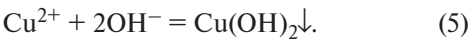
Рис. 3. Изменение остаточного содержания меди в концентрате при добавке  $\text{CuSO}_4$

Fig. 3. Change in residual copper concentration in the concentrate with  $\text{CuSO}_4$  addition

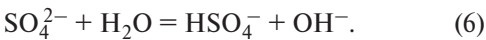
**1. Рост содержания меди в концентрате.** При небольшом расходе  $\text{CuSO}_4$  ( $1\text{--}3 \text{ см}^3$ ) приоритетным является взаимодействие  $\text{Cu}^{2+}$  с цианистыми комплексами железа, свободными циан-ионом и гидроксил-ионом, что сопровождалось резким падением концентраций железа (3) и циан-иона (4) в растворе, снижением pH до 6,67, а также увеличением содержания меди (4):



Частично катион меди гидролизуетс я:



**2. Снижение содержания меди в концентрате.** Дальнейшая добавка  $\text{CuSO}_4$  в раствор инициировала взаимодействие  $\text{Cu}^{2+}$  с цианистыми комплексами меди с последующим образованием  $\text{CuCN}$  (1) и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (5). Допускается стабилизация pH за счет буферных свойств сульфат-иона:



Также необходимо отметить снижение содержания мышьяка в концентрате. Механизм этого явления требует дальнейшего изучения.

Полученный в процессе очистки раствор (очищенный концентрат) можно возвращать в производственный оборот путем смешения с пермеатом, предварительно подкрепив едким натром и цианидом натрия. Сравнение результатов анализов смеси очищенного концентрата и пермеата с исходным оборотным раствором представлено в табл. 4.

Таблица 3. Изменение состава концентрата

Table 3. Change in concentrate composition

$V_{\text{CuSO}_4}, \text{см}^3$	$C, \text{мг/дм}^3$					$C_{\text{NaCN}}, \text{г/дм}^3$	pH
	Au	Ag	Cu	Fe	As		
1	0,01	0,01	2500	128	7,5	0,06	7,86
3	0,01	0,01	2875	0	6,6	0	6,67
5	0,01	0,01	2240	0	5,5	0	6,56
7	0,01	0,01	1137	0	4,5	0	6,46
9	0,01	0,01	367	0	1,9	0	6,22
11	0,01	0,01	302	0	0,6	0	6,20

Таблица 4. Сравнительный анализ растворов

Table 4. Comparative analysis of solutions

Раствор	C, мг/дм <sup>3</sup>				
	Au	Ag	Cu	Fe	As
Оборотный	0,01	0,01	1196	111	19
Пермеат + очищенный концентрат	0,01	0,01	157	0,005	0,6

При максимальной добавке  $\text{CuSO}_4$  получен осадок массой 0,98 г, состав которого, по результатам анализа, представлен ниже, мас. %:

Cu ..... 68,3  
 Fe ..... 4,2  
 As ..... 0,37  
 Прочее ..... 27,13

Основные компоненты осадка — смесь  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{CuCN}$ . Столь богатый осадок после простейшей обработки, например проковки, может рассматриваться в качестве товарного продукта. После его химической переработки часть меди в виде  $\text{CuSO}_4$  может быть использована для кондиционирования новых порций оборотных «утомленных» растворов.

## Выводы

1. Использование технологии, основанной на обратном осмосе, позволяет в 2—3 раза сконцентрировать примеси, накапливающиеся в оборотных цианистых растворах.

2. Определена возможность использования растворимых солей меди ( $\text{CuSO}_4$ ) для выведения примесей из «утомленных» растворов в виде осадка с высоким содержанием меди.

3. Степень извлечения примесей из оборотного раствора при осаждении сульфатом меди достигает 86,8 % меди, 100 % железа и 96,8 % мышьяка.

## Список литературы/References

1. Плаксин И.Н. Металлургия благородных металлов. М.: Металлургиздат, 1958. 366 с.
2. Самофеев А.М., Абдрахманова А.С., Лобанов В.Г., Поморцев В.Н. Исследование особенностей выщелачивания золота из флотоконцентрата ООО «Березовский рудник». В сб.: *Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья*: Материалы XXVIII науч.-практ. конф. (Екатеринбург, 6—

7 апреля 2023 г.). Екатеринбург: ФортДиалог, 2023. С. 277—280.

3. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф. Металлургия благородных металлов. Под ред. Л.В. Чугаева. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1987. 432 с.
4. Sceresini B. Gold-copper ores. In: *Developments in Mineral Processing* (Eds. Mike D., Adams B.A.). Amsterdam: Elsevier, 2005. Vol. 15. P. 789—824.
5. Gonzalo Larrabure J.C., Rodriguez-Reyes J.C.F. A review on the negative impact of different elements during cyanidation of gold and silver from refractory ores and strategies to optimize the leaching process. *Minerals Engineering*. 2021;173:107194. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107194>
6. Барченков В.В. Обогащительные и гидрометаллургические процессы извлечения золота из руд. Владимир: Транзит-ИКС, 2022. 544 с.
7. Maganga S., Wikedzi A., Budeba M., Manyele S. Overview of the challenges and opportunities in processing complex gold-copper ores. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 2023;40:1—18. <https://doi.org/10.1007/s42461-023-00854-7>
8. Medina D., Anderson C. A review of the cyanidation treatment of copper-gold ores and concentrates. *Metals*. 2020;10(7):897. <https://doi.org/10.3390/met10070897>
9. Yilmaz E., Ahlatci F., Celep O., Yazgac E., Deveci H. Interference of metals with the determination of free cyanide. In: *Proceedings of the 14th International Mineral Processing Symposium* (Kusadasi, Turkey, 15—17 October 2014). 2014. P. 1027—1033. <https://doi.org/10.13140/2.1.3302.3682>
10. Adams M.D. Advances in gold ore processing. Guildford: Elsevier Science & Technology, 2001. 1076 p.
11. Estay H., Ruby-Figueroa R., Gim-Krumm M., Quilaqueo M., Seriche G., Díaz-Quezada S., Cortés I., Barros L. The SuCy process: A more efficient and safer technology to recover cyanide and copper in cyanidation plants. In: *Proc. of 12th International Conference on Process Hydrometallurgy* (Hydroprocess 2020). 2020. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.10213.63208>
12. Seriche G., Quilaqueo M., Barros L., Gim-Krumm M., Cortés I., Troncoso E., Ruby-Figueroa R., Estay H. Integrated membrane process coupled with metal sulfide precipitation to recover zinc and cyanide. *Minerals*. 2022;12(2):229. <https://doi.org/10.3390/min12020229>
13. Parga J.R., Valdés J.V., Valenzuela J.L., Gonzalez G., Pérez L.M.J., Cepeda T.F. New approach for lead, zinc and copper ions elimination in cyanidation process to improve the quality of the precipitate. *Materials Sciences and Applications*. 2015;6:117—129. <https://doi.org/10.4236/msa.2015.62015>

14. Estay H., Gim-Krumm M., Seriche G., Quilaqueo M., Barros L., Ruby-Figueroa R., Romero J., Troncoso E. Optimizing the SART process: A critical assessment of its design criteria. *Minerals Engineering*. 2020;146:106116. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106116>
15. Alonso-González O., Nava-Alonso F., Uribe-Salas A. Copper removal from cyanide solutions by acidification. *Minerals Engineering*. 2009;22:324–329. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.09.004>
16. Kassymova D., Sapinov R., Kushakova L., Kulenova N., Shoshay Z., Adylkanova M. Optimization of copper recovery from cyanide leaching solutions used in gold–copper ore processing using probabilistic–deterministic experimental design. *Processes*. 2025;13(1):61. <https://doi.org/10.3390/pr13010061>
17. Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов: Зарубежный опыт. М.: Металлургия, 1990. 416 с.
18. Knorre H., Griffiths A. Cyanide detoxification with hydrogen peroxide using Degussa process. In: *Proc. of Conference on Cyanide and the Environment* (Tucson, Arizona, 1984). Ed. by D. Van Zyl. Colorado State University, 1995. Vol. 2. P. 519–530.
19. Chen F., Zhao X., Liu H., Qu J. Reaction of  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  with  $\text{H}_2\text{O}_2$  in water under alkaline conditions: Cyanide oxidation,  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  catalysis and  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;158–159:85–90. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.04.010>
20. Sarla M., Pandit M., Tyagi D.K., Kapoor J. Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;116(1–2):49–56. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.06.035>
21. Goyburo-Chávez C., Mendez-Ruiz J.I., Jiménez-Oyola S., Romero-Crespo P., Gutierrez L., Valverde-Armas P.E. Pilot-scale reverse osmosis treatment of gold cyanidation effluent for the removal of cyanide, heavy metal(loid)s, and ionic species. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 2024;9:100688. <https://doi.org/10.1016/j.csee.2024.100688>
22. Vásquez Salazar E.E., Hurtado Bolaños F.P. Cyanide compounds removal efficiency in a reverse osmosis system using a water supply from a co-precipitation chemical process. *Desalination and Water Treatment*. 2021;229:235–242. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27390>
23. Pabby A.K., Rizvi S.S.H., Sastre A.M. (Eds.) Handbook of membrane separations: Chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications. 3<sup>rd</sup> ed. Boca Raton: CRC Press, 2022. 1200 p. <https://doi.org/10.1201/9781003285656>
24. Samaei S.M., Gato-Trinidad S., Altaee A. Performance evaluation of reverse osmosis process in the post-treatment of mining wastewaters: Case study of Costerfield mining operations, Victoria, Australia. *Journal of Water Process Engineering*. 2020;34:101116. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101116>
25. Способ извлечения меди из цианистых растворов и регенерации цианидов: Заявка № 2024137940 (РФ). 2024.

## Информация об авторах

**Александр Михайлович Самофеев** – аспирант кафедры металлургии цветных металлов (МЦМ), Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ); зам. ген. директора по исследовательской деятельности и науке, ООО «Березовский рудник».

<https://orcid.org/0009-0000-0797-0892>

E-mail: alexander.samofeev@gmail.com

**Владимир Геннадьевич Лобанов** – к.т.н., доцент кафедры МЦМ, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0001-6450-8434>

E-mail: lobanov-vl@yandex.ru

**Фарит Миннихметович Набиуллин** – ген. директор ООО «Березовский рудник».

<https://orcid.org/0009-0003-6557-0274>

E-mail: info@oobru.ru

**Александр Витальевич Третьяков** – исп. директор ООО «Березовский рудник».

<https://orcid.org/0009-0000-9853-3072>

E-mail: info@oobru.ru

## Information about the authors

**Alexandr M. Samofeev** – Postgraduate Student of the Department of non-ferrous metallurgy (NFM) of Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU); Deputy General Director for research and science of LLC “Berezovsky Rudnik”.

<https://orcid.org/0009-0000-0797-0892>

E-mail: alexander.samofeev@gmail.com

**Vladimir G. Lobanov** – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of NFM, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0001-6450-8434>

E-mail: lobanov-vl@yandex.ru

**Farit M. Nabiullin** – General Director of LLC “Berezovsky Rudnik”.

<https://orcid.org/0009-0003-6557-0274>

E-mail: info@oobru.ru

**Alexandr V. Tretyakov** – Executive Director of LLC “Berezovsky Rudnik”.

<https://orcid.org/0009-0000-9853-3072>

E-mail: info@oobru.ru



## Вклад авторов

**А.М. Самофеев** — определение цели работы, формирование основной концепции, проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

**В.Г. Лобанов** — научное руководство, определение цели работы, формирование основной концепции, участие в обсуждении результатов, корректировка текста.

**Ф.М. Набиуллин** — постановка задачи, формирование основной концепции, обеспечение ресурсами, участие в обсуждении результатов.

**А.В. Третьяков** — определение цели работы, формирование основной концепции, участие в обсуждении результатов.

## Contribution of the authors

**A.M. Samofeev** — defined the objectives of the study, developed the main concept, conducted experiments, participated in the discussion of results, and wrote the manuscript.

**V.G. Lobanov** — provided scientific supervision, defined the objectives of the study, developed the main concept, participated in the discussion of results, and revised the text.

**F.M. Nabiullin** — formulated the research task, developed the main concept, provided resources, and participated in the discussion of results.

**A.V. Tretyakov** — defined the objectives of the study, developed the main concept, and participated in the discussion of results.

---

*Статья поступила в редакцию 10.05.2025, доработана 04.08.2025, подписана в печать 06.08.2025*

*The article was submitted 10.05.2025, revised 04.08.2025, accepted for publication 06.08.2025*

УДК 66.082

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-74-84>

Научная статья

Research article



## Изучение поведения дихлоризоцианурата натрия в водных растворах

Р.Э. Хабибулина, Э.Б. Колмачихина, В.Г. Лобанов, О.Б. Колмачихина

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

✉ Раиса Энверовна Хабибулина (raisa.khabibulina@urfu.ru)

**Аннотация:** В последние десятилетия мировое потребление золота стабильно повышается, что обусловлено его возрастающей ролью как промышленного металла и стремлением накопления многими странами золотых резервов. Одновременно с этим наблюдается истощение золотосодержащих месторождений, что ведет к вовлечению в переработку бедных и упорных руд. Такое изменение сырьевой базы и усиление экологических требований к металлургическому производству делает очень актуальной задачей поиск новых реагентов для выщелачивания золота. Традиционно используемые для этой цели цианистые растворы имеют высокую токсичность и низкую эффективность при выщелачивании золота из упорных и сульфидных руд. Прочие растворители — тиосульфатные и аммиачно-тиосульфатные растворы, тиомочевина, бромиды и йодиды, используются гораздо реже, так как имеют целый ряд существенных недостатков. Вариантом эффективного альтернативного реагента для выщелачивания золота из различного сырья могут стать хлоридные растворители, например дихлоризоцианурат натрия (ДЦН). Его использование предполагает кислый характер раствора  $\text{pH} < 1,0$  и избыток  $\text{Cl}^-$ -ионов. Поэтому для практического применения ДЦН при гидрометаллургической переработке золотосодержащих материалов необходимо изучение поведения данного реагента в условиях, соответствующих области существования хлоридного комплекса золота (III). Эксперименты проводили методом вращающегося диска. Исследовали влияние температуры, скорости вращения диска, концентрации соляной кислоты на удельную скорость растворения ДЦН, величину  $\text{pH}$  и окислительно-восстановительный потенциал растворов. Установлено, что при растворении ДЦН в воде происходит его гидролиз с образованием хлорноватистой кислоты ( $\text{HClO}$ ), которая служит основным источником активного хлора. Сопровождающееся при этом снижение  $\text{pH}$  связано с образованием слабых кислот — хлорноватистой и циануровой. Введение соляной кислоты в водный раствор ДЦН приводит к образованию молекулярного хлора, который при достижении своей предельной растворимости переходит в газообразное состояние. Проведены экспериментальные исследования по определению скорости растворения золота при различных концентрациях ДЦН и соляной кислоты. Установлено, что при  $C_{\text{HCl}} = 14,4 \text{ г/дм}^3$  и  $C_{\text{ДЦН}} = 3,0 \text{ г/дм}^3$  достигается максимальная скорость растворения  $v_{\text{Au}} = 0,118 \text{ мг/(см}^2 \cdot \text{мин)}$ .

**Ключевые слова:** дихлоризоцианурат натрия (ДЦН), циануровая кислота, соляная кислота, вращающийся диск, растворение, золото.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00787, <https://rscf.ru/project/25-29-00787/>

**Для цитирования:** Хабибулина Р.Э., Колмачихина Э.Б., Лобанов В.Г., Колмачихина О.Б. Изучение поведения дихлоризоцианурата натрия в водных растворах. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(3):74–84. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-74-84>

## Investigation of the behavior of sodium dichloroisocyanurate in aqueous solutions

R.E. Khabibulina, E.B. Kolmachikhina, V.G. Lobanov, O.B. Kolmachikhina

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

✉ Raissa E. Khabibulina (raisa.khabibulina@urfu.ru)

**Abstract:** Global gold consumption has steadily increased in recent decades, driven by expanding industrial applications and reserve accumulation by many countries. In parallel, depletion of high-grade deposits has shifted processing toward low-grade and

refractory ores. These trends—together with tighter environmental regulations—highlight the need for alternative lixiviants for gold extraction. Although cyanide remains the industry standard, it is highly toxic and often ineffective for refractory sulfide ores. Other systems—thiosulfate (including ammoniacal thiosulfate), thiourea, and bromide/iodide lixiviants—are used far less frequently due to significant disadvantages. Among acidic chloride lixiviants, sodium dichloroisocyanurate (NaDCC) was investigated as a promising candidate. Use of NaDCC requires strongly acidic solutions ( $\text{pH} < 1.0$ ) and an excess of  $\text{Cl}^-$ , i.e., conditions consistent with the stability domain of the Au(III) chloride complex ( $\text{AuCl}_4^-$ ). Using the rotating-disk technique, we examined the effects of temperature, disk rotation rate, and HCl concentration on the specific dissolution rate of the reagent (NaDCC), as well as on solution pH and redox potential (Eh). NaDCC hydrolyzes in water to form hypochlorous acid ( $\text{HClO}$ )—the primary source of active chlorine—while the concurrent pH decrease arises from formation of weak acids (hypochlorous and cyanuric). Adding HCl to NaDCC solutions generates molecular chlorine ( $\text{Cl}_2$ ), which evolves once its solubility limit is exceeded. Gold-dissolution tests across NaDCC and HCl concentrations identified an optimum at  $[\text{HCl}] = 14.4 \text{ g/dm}^3$  and  $[\text{NaDCC}] = 3.0 \text{ g/dm}^3$ , yielding a maximum gold dissolution rate of  $v_{\text{Au}} = 0.118 \text{ mg/(cm}^2 \cdot \text{min)}$ .

**Keywords:** sodium dichloroisocyanurate (NaDCC), cyanuric acid, hydrochloric acid, rotating-disk, gold leaching, dissolution.

**Acknowledgments:** This research was supported by the Russian Science Foundation grant, Project No. 25-29-00787, No. 25-29-00787, <https://rscf.ru/project/25-29-00787/>

**For citation:** Khabibulina R.E., Kolmachikhina E.B., Lobanov V.G., Kolmachikhina O.B. Investigation of the behavior of sodium dichloroisocyanurate in aqueous solutions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(3):74–84. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-3-74-84>

## Введение

Мировое потребление золота за последние 20 лет возросло с 3500 до почти 5000 т/год [1], что связано с его более широким использованием в электронике и применением в качестве инвестиционного инструмента в условиях экономической нестабильности. Около 90 % золота получают с применением процесса цианирования, который позволяет эффективно и экономично извлекать металл из первичного и вторичного сырья [2]. Однако цианиды характеризуются высокой биологической токсичностью, чрезмерной длительностью выщелачивания и низкой эффективностью в переработке упорных и сульфидных руд. Золотодобывающие предприятия нередко являются виновниками экологических катастроф, связанных с утечкой цианистых растворов в поверхностные воды, например: в России (2014 г., 2019 г.), Канаде (2024 г.), Мексике (2018 г.), Папуа — Новой Гвинее (2000 г.), Кыргызстане (1998 г., 2021 г.). Поэтому поиск альтернативных растворителей золота является важной задачей для минимизации экологических последствий переработки Au-содержащих материалов [3].

Известно, что выщелачивание благородных металлов требует присутствия комплексобразователя и окислителя. Среди безцианидных комплексобразователей золота можно выделить растворы неорганических реагентов: тиосульфатные, аммиачно-тиосульфатные, тиомочевинные, хлоридные, йодидные и бромидные системы [4–6]. В качестве альтернативы для растворения золота предложено большое количество органических соединений:

гуминовые соединения и аминокислоты (глицин, аланин, валин, аспарагиновая кислота, фенилаланин, аспарагин, цистеин и др.), малонитрил,  $\alpha$ -гидроксинитрилы, трицианометатин калия, цианамид кальция, дибромдиметилгидантоин, диметилсульфоксид [7–10].

Использовать растворы на основе галогенов, прежде всего хлора, начали еще в средние века [11]. Выщелачивающие системы на основе галогенов сочетают свойства окислителя и комплексобразователя [12]. В табл. 1 представлены скорости выщелачивания золота в растворах галогенидов, а также условия для соответствующих процессов. Хлоридные системы, включающие хлор, хлорноватистую кислоту, гипохлориты, хлориды железа и меди, обладают высокой эффективностью при растворении золота. Термодинамически хлор и хлорноватистая кислота имеют высокие стандартные потенциалы ( $E^0 = 1,36 + 1,49 \text{ В}$ ) по сравнению с йодидами ( $E^0 = 0,54 \text{ В}$ ) и бромидными ( $E^0 = 1,1 \text{ В}$ ). При этом комплекс  $[\text{AuCl}_4]^-$  устойчив в присутствии избытка хлорид-ионов.

Хлорсодержащие реагенты, в отличие от брома и йода, являются дешевыми, массово производимыми и менее токсичными при соблюдении стандартных мер безопасности. Бромидные и йодидные системы более требовательны к условиям хранения и обращения и значительно дороже хлоридных, что ограничивает их широкое промышленное применение.

Процесс хлорирования весьма универсален и позволяет извлекать золото из минерального сы-

Таблица 1. Свойства растворителей золота на основе галогенидов

Table 1. Properties of halide-based gold lixiviants

Тип процесса	Скорость растворения золота, мг/(м <sup>2</sup> ·с)	Условия	Достоинства	Недостатки	Лит. источник
Гидрохлорирование с $\text{OCl}^-$	36,1	$C_{\text{NaCl}} = 100 \text{ г/дм}^3$ $C_{\text{OCl}^-} = 10 \text{ г/дм}^3$ $\text{pH} = 6$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Высокая скорость растворения</li> <li>• Подходит для различных материалов</li> <li>• Разнообразие окислителей</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Высокая коррозионная активность</li> <li>• Необходимость поддержания низкого значения pH</li> </ul>	[13]
Хлоридное выщелачивание с $\text{FeCl}_3$	143,8	$C_{\text{Fe}^{3+}} = 27,9 \text{ г/дм}^3$ $C_{\text{Cl}^-} = 141,8 \text{ г/дм}^3$ $\text{pH} \approx 1,0$ $t = 95^\circ \text{C}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Высокая скорость выщелачивания</li> <li>• Доступность реагентов</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Высокая температура</li> <li>• Возможно образование <math>\text{Fe}(\text{OH})_3</math></li> <li>• Ограничения по pH</li> </ul>	[14]
Бромидное выщелачивание	19,7	$C_{\text{Br}_2} = 2 \text{ г/дм}^3$ $\text{pH} = 4$ $t = 25^\circ \text{C}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Высокая скорость растворения</li> <li>• Подходит для различных материалов</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Высокая коррозионная активность</li> <li>• Большой расход реагента</li> <li>• Сложности с выделением золота из растворов</li> <li>• Пассивация поверхности</li> <li>• Сложность управления процессом</li> </ul>	[15]
Йодидное выщелачивание	6,6	$C_{\text{NaI}} = 1,5 \text{ г/дм}^3$ $C_{\text{I}_2} = 1,27 \text{ г/дм}^3$ $\text{pH} = 4\div 6$ $t = 23^\circ \text{C}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Подходит для сульфидных и упорных руд</li> <li>• Возможность регенерации реагентов</li> <li>• Низкая коррозионная активность</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Высокий расход реагента</li> <li>• Нестабильность йодидов</li> <li>• Сложность управления процессом</li> <li>• Нестабильность растворов</li> <li>• Чувствительность к примесям</li> <li>• Низкая скорость растворения золота</li> </ul>	[16]

рья практически любого состава [17]. Важным преимуществом этой технологии является возможность комплексной переработки материалов, в результате которой извлекаются не только золото, но и другие ценные металлы, например дорогостоящие металлы платиновой группы [18–20].

Ключевым условием эффективного хлоридного выщелачивания золота является наличие окислителя. Он должен обладать высокой окислительной способностью и оставаться стабильным в

условиях выщелачивания (pH, температура, состав раствора). Наиболее часто применяемыми окислителями при гидрохлорировании и хлоридном выщелачивании являются газообразный хлор, хлорноватистая кислота ( $\text{HClO}$ ), гипохлориты, железо (III), медь (II) [21–23]. С целью повышения эффективности процесса выщелачивания золота особый интерес представляет использование окислителей, способных выделять активный хлор непосредственно в растворе. Среди таких

реагентов можно отметить хлорсодержащие органические соединения, например трихлоризоциануровую кислоту (ТЦК,  $C_3N_3O_3Cl_3$ ) и дихлоризоцианурат натрия (ДЦН,  $C_3Cl_2N_3O_3Na$ ). Данные вещества являются производными циануровой кислоты и действуют как окислители и источник активного хлора, используемый в санитарной и водоочистной практике.

Работы [24–27], посвященные применению ТЦК при переработке Au-содержащего сырья, подтверждают ее высокую эффективность. Также ДЦН может выступать в качестве контролируемой и экологически безопасной окислительной среды для растворения золота в хлоридных системах. В качестве выщелачивающего агента ДЦН мало исследован, хотя скорость его растворения несколько выше, а рабочий диапазон pH шире, чем у ТЦК [28]. Кроме того, ДЦН, в отличие от ТЦК, в меньшей степени подвержен разложению под действием влаги и высоких температур при длительном хранении, что критично для золотодобывающих предприятий, находящихся в удаленной местности [29].

Предварительно проведенные нами исследования [30; 31] по гидрохлорированию окисленной Au-содержащей руды с добавлением ДЦН показали более высокую скорость растворения и более полное извлечение золота, чем при цианировании в стандартных условиях. Также нами установлены оптимальные параметры процесса, позволяющие извлекать более 90 % золота из гравитационного концентрата [32]. В настоящее время отсутствуют данные о влиянии условий процесса на скорость растворения ДЦН, формы его нахождения в растворах и изменение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП).

Данная работа посвящена изучению влияния температуры, начальной концентрации соляной кислоты и скорости вращения диска на скорость растворения реагента (ДЦН), величину pH и ОВП среды. Также исследовано влияние концентраций соляной кислоты и окислителя (ДЦН) на скорость растворения золота.

## Методика эксперимента

В экспериментах использовали таблетки (ООО «Алтайхимия», Россия), содержащие 84 % дихлоризоцианурата натрия и соляную кислоту (ХЧ). Опыты по изучению растворения ДЦН проводили с использованием метода вращающегося диска на установке, представленной на рис. 1.

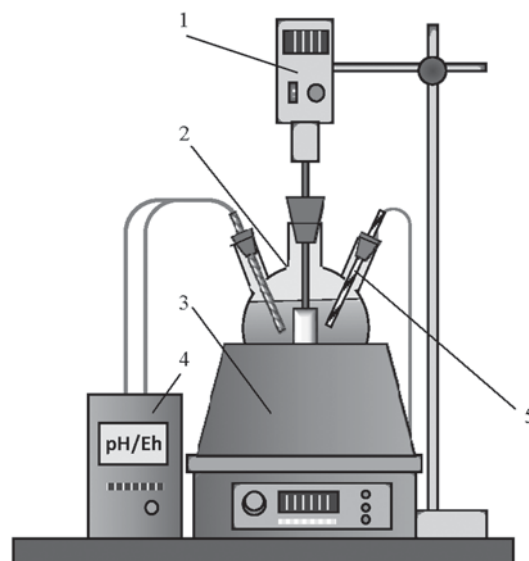


Рис. 1. Установка для изучения растворения ДЦН

1 – верхнеприводная мешалка с диском; 2 – трехгорлая колба с раствором; 3 – колбонагреватель; 4 – pH-метр; 5 – термодатчик

Fig. 1. Experimental setup for studying NaDCC dissolution

1 – top-driven stirrer with disc; 2 – three-neck flask with solution; 3 – heating mantle; 4 – pH meter; 5 – temperature probe

Таблетку диаметром 26 мм закрепляли в обойме из инертного материала и устанавливали в верхнеприводную мешалку. В реактор заливали водные растворы объемом 50 см<sup>3</sup>, герметизировали и нагревали до заданной температуры с помощью колбонагревателя. Затем в реактор погружали обойму с таблеткой и включали перемешивающее устройство. В ходе эксперимента автоматически поддерживали температуру с точностью  $\pm 2$  °С, контролировали значения pH и ОВП раствора с использованием прибора pH-410 (ЗАО НПКФ «Аквилон», Россия). Убыль массы таблетки оценивали взвешиванием до и после эксперимента.

Исследовали влияние температуры ( $t = 25 \div +70$  °С), скорости вращения диска ( $n = 50 \div +900$  об/мин), начальной концентрации соляной кислоты ( $C_{HCl} = 0,1 \div 30$  г/дм<sup>3</sup>) на удельную скорость растворения ДЦН ( $v_{ДЦН}$ ), pH и ОВП растворов. Также определяли влияние концентрации ДЦН ( $C_{ДЦН} = 0,5 \div 10$  г/дм<sup>3</sup>) на pH и ОВП водных растворов. Массу растворившегося ДЦН ( $m_{ДЦН}$ ) рассчитывали, учитывая его содержание в таблетке. Удельную скорость растворения ДЦН определяли по формуле

$$v_{ДЦН} = \frac{m_{\tau ДЦН}}{\tau S}, \quad (1)$$

где  $m_{\tau ДЦН}$  — масса растворившегося ДЦН за вре-



мя  $\tau$ , мг;  $\tau$  — продолжительность опыта, мин;  $S = 5,31 \text{ см}^2$  — площадь диска.

Растворение золота в растворах ДЦН изучали методом вращающегося диска. Образец металлического золота (99,9 %) диаметром 10 мм устанавливали в обойму из инертного материала. Перед началом каждого эксперимента поверхность диска полировали пастой ГОИ, промывали этанолом и дистиллированной водой, затем сушили на воздухе. Выщелачивание проводили в растворах объемом  $50 \text{ см}^3$  при температуре  $25^\circ\text{C}$  и скорости вращения диска 300 об/мин. Исследовали влияние  $C_{\text{ДЦН}}$  ( $1\text{--}5 \text{ г/дм}^3$ ) и  $C_{\text{HCl}}$  ( $0\text{--}21,6 \text{ г/дм}^3$ ) на скорость растворения золота. После завершения эксперимента раствор фильтровали и анализировали методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (novAA 300, Analytic Jena, Германия) при длине волны 242,8 нм. Удельную скорость растворения золота оценивали по формуле

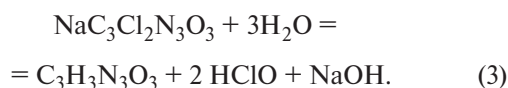
$$v_{\text{Au}} = \frac{C_{\text{Au}}V}{S\tau}, \quad (2)$$

где  $C_{\text{Au}}$  — концентрация золота в растворе,  $\text{мг/дм}^3$ ;  $V$  — объем раствора,  $\text{дм}^3$ ;  $S$  — площадь поверхности диска,  $\text{см}^2$ ;  $\tau$  — продолжительность опыта, мин.

Все эксперименты проводили трижды при одинаковых условиях, отклонения между значениями в параллельных измерениях не превышали 5 %.

## Результаты и их обсуждение

Дихлоризоцианурат натрия при взаимодействии с водой подвергается диссоциации и гидролизу, в результате чего образуются циануровая кислота ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ ), хлорноватистая кислота ( $\text{HClO}$ ) и гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ ). Общую реакцию взаимодействия ДЦН с водой можно описать следующим образом:



В соответствии с реакцией (3) в качестве продукта образуется гидроксид. Наблюдаемое по факту снижение pH раствора (рис. 2, а) объясняется накоплением слабых кислот — хлорноватистой и циануровой, способных частично диссоциировать и увеличивать концентрацию ионов водорода в растворе. Кроме того, хлорноватистая кислота может подвергаться диспропорционированию с образованием  $\text{H}^+$ , что дополнительно способствует подкислению среды.

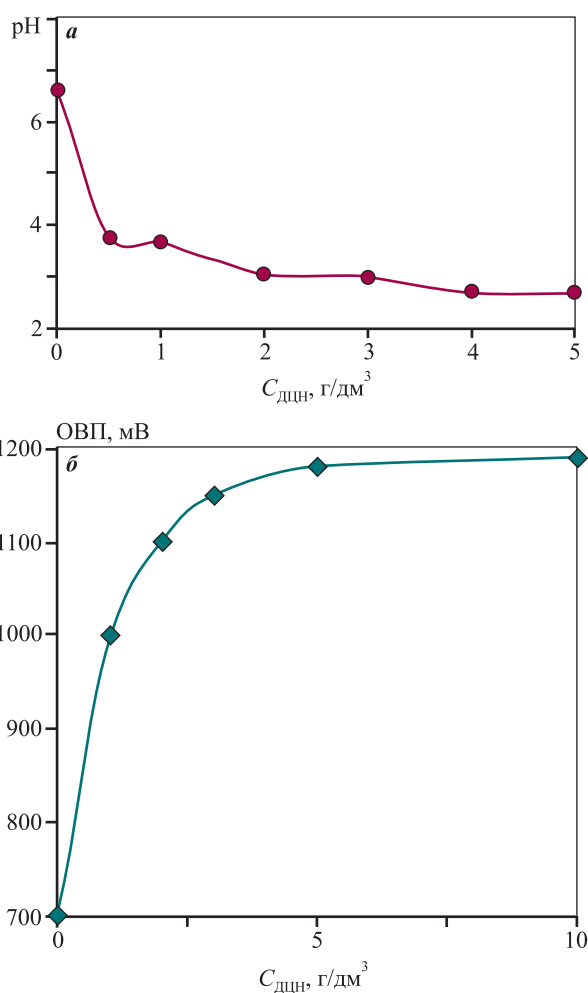
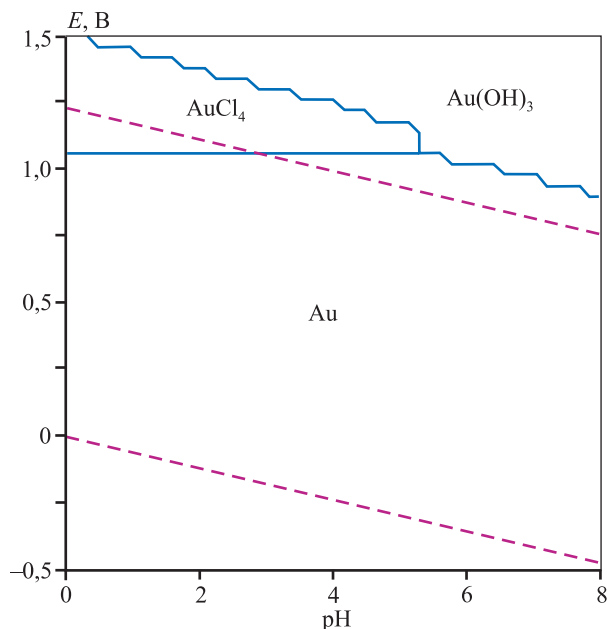


Рис. 2. Влияние концентрации дихлоризоцианурата натрия на pH (а) и ОВП (б) водного раствора

Fig. 2. Effect of sodium dichloroisocyanurate concentration on pH (a) and redox potential (Eh) (b) of aqueous solution

Благодаря высокому окислительно-восстановительному потенциалу выделяющейся хлорноватистой кислоты при растворении ДЦН происходили повышение ОВП раствора до  $1000\text{--}1180 \text{ мВ}$  и снижение pH до  $3,7\text{--}2,7$  (при  $C_{\text{ДЦН}} = 1\text{--}10 \text{ г/дм}^3$ ) (рис. 2). Циануровая кислота не оказывала прямого воздействия на ОВП среды, но стабилизировала Cl-содержащие соединения и выполняла роль буфера среды.

Высокий ОВП водных растворов ДЦН позволяет предположить, что данный реагент может быть использован при растворении золота в хлоридных растворах. Как известно, процесс окисления золота в солянокислых растворах начинается при ОВП среды выше  $1000\text{--}1200 \text{ мВ}$  (рис. 3). В хлорно-хлоридных системах ДЦН может выполнять роль окислителя.

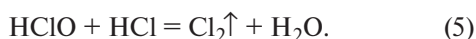
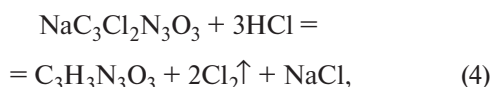


**Рис. 3.** Диаграмма Пурбе для системы Au–Cl–H<sub>2</sub>O  
[Cl] = 0,5 M, [Au] = 1 · 10<sup>–5</sup> M, ионная сила раствора – 0,5 M,  
t = 25 °C

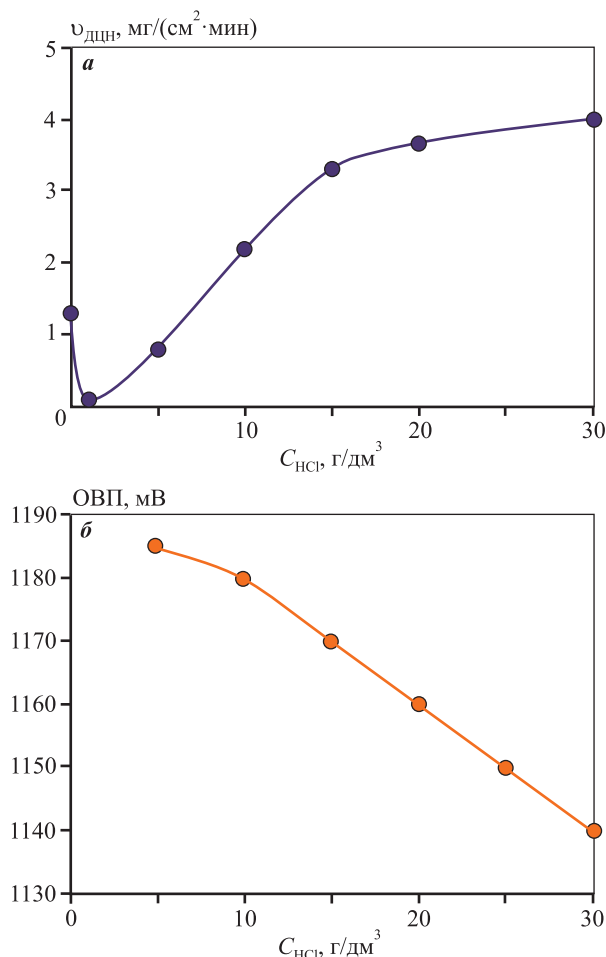
Диаграмма построена с применением программы Medusa-Hydra

**Fig. 3.** Pourbaix diagram for the Au–Cl–H<sub>2</sub>O system  
[Cl] = 0.5 M, [Au] = 1 · 10<sup>–5</sup> M, ionic strength – 0.5 M, t = 25 °C  
Diagram generated using the Medusa–Hydra software

Растворение ДЦН с выделением активного хлора в воде и слабокислых растворах протекает замедленно, что хорошо синхронизируется с растворением золота. Хлоридный комплекс золота [AuCl<sub>4</sub>]<sup>–</sup> по сравнению с цианидным [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> характеризуется меньшей прочностью: их константы устойчивости (lgβ) составляют 26 и 38,3 соответственно [1]. Для повышения устойчивости хлоридного комплекса золота необходимо поддержание pH < 1,0 и избытка Cl<sup>–</sup>-ионов [1]. Поэтому для практического применения ДЦН при гидрометаллургической переработке Au-содержащих материалов необходимо изучение поведения данного реагента при условиях, соответствующих области существования хлоридного комплекса золота (III). При этом происходят реакции с участием ДЦН и хлорноватистой кислоты, сопровождающиеся выделением газообразного хлора:



Молекулярный хлор хорошо растворяется в вод-



**Рис. 4.** Влияние концентрации соляной кислоты на скорость растворения ДЦН (а) и величину ОВП водных растворов (б) при C<sub>ДЦН</sub> = 3 г/дм<sup>3</sup>, t = 25 °C

**Fig. 4.** Effect of hydrochloric acid concentration on the dissolution rate of NaDCC (a) and solution redox potential (Eh) (b) at [NaDCC] = 3 g/dm<sup>3</sup>, t = 25 °C

ных растворах (0,63 г/100 г воды при t = 25 °C [33]). По мере достижения предела растворимости хлор выделяется в атмосферу.

Как следует из полученных данных (рис. 4, а), при добавлении небольшого количества HCl скорость растворения ДЦН сначала уменьшалась, но уже при C<sub>HCl</sub> = 1 г/дм<sup>3</sup> наблюдалось ее повышение. Обращает на себя внимание, что при C<sub>HCl</sub> = 1÷5 г/дм<sup>3</sup> скорость растворения ДЦН была ниже, чем в чистой воде, и составляла 0,1–0,8 мг/(см<sup>2</sup>·мин), а последующее увеличение C<sub>HCl</sub> до 30 г/дм<sup>3</sup> повышало ее до 4 мг/(см<sup>2</sup>·мин). Наиболее вероятной причиной выявленной особенности могут быть диффузионные затруднения. В работе [34] установлено, что дихлоризоциануровая кислота обладает низкой растворимостью (0,7 %) и при растворении ДЦН может осажаться

на поверхности растворяемой таблетки и создавать диффузионный барьер. Рост величины  $v_{\text{ДЦН}}$  при повышенных значениях  $C_{\text{HCl}}$  (более 5–10 г/дм<sup>3</sup>) связан с развитием процесса разложения дихлоризоциануровой кислоты, сопровождающимся интенсивным выделением газообразного хлора и образованием циануровой кислоты.

Важнейшим показателем изучаемой системы для растворения золота является окислительно-восстановительный потенциал. Добавление HCl к водному раствору ДЦН ( $C_{\text{ДЦН}} = 3$  г/дм<sup>3</sup>) приводило к повышению ОВП среды с 1150 мВ при  $C_{\text{HCl}} = 0$  до 1185 мВ при  $C_{\text{HCl}} = 5$  г/дм<sup>3</sup> (рис. 4, б). Во всем исследуемом диапазоне концентрации HCl увеличение содержания кислоты в растворе сопровождалось снижением ОВП среды до 1140 мВ при  $C_{\text{HCl}} = 30$  г/дм<sup>3</sup>. Несмотря на то, что термодинамически повышение концентрации ионов водорода должно способствовать росту ОВП системы  $\text{HClO}/\text{Cl}^-$ , увеличение количества соляной кислоты приводит к разложению ДЦН и хлорноватистой кислоты с образованием молекулярного хлора по реакциям (4) и (5) соответственно, который обладает меньшим ОВП ( $E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,36$  В), чем хлорноватистая кислота ( $E^0_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} = +1,49$  В). В совокупности это приводит к снижению концентрации активных окислителей и уменьшению ОВП среды.

Скорость растворения ДЦН при  $C_{\text{HCl}} = 15$  г/дм<sup>3</sup>,  $t = 25\text{--}70$  °С повышалась экспоненциально с 2,81 до 13,61 мг/(см<sup>2</sup>·мин) (рис. 5, а). На графике зависимости  $v_{\text{ДЦН}} = f(t)$  можно выделить два участка: 1-й в интервале температур 25–45 °С и 2-й при  $t = 45\text{--}70$  °С. При повышении температуры на 1 °С на первом из них скорость растворения увеличивалась на 0,133 мг/(см<sup>2</sup>·мин), а на втором — на 0,326 мг/(см<sup>2</sup>·мин). Интенсификация растворения ДЦН при повышенных температурах связана с несколькими факторами:

- ростом скорости разложения хлорноватистой кислоты с образованием  $\text{Cl}_2$  и снижением растворимости  $\text{Cl}_2$ , что приводит к смещению реакций (4) и (5) вправо;

- увеличением растворимости циануровой кислоты, которая при умеренных температурах пассивирует реакционную поверхность [7].

При увеличении скорости вращения диска с 50 до 900 об/мин скорость растворения ДЦН повышалась с 0,8 до 5,3 мг/(см<sup>2</sup>·мин) при  $C_{\text{HCl}} = 15$  г/дм<sup>3</sup> (рис. 5, б). Это может быть связано с ростом скорости массопереноса у реакционной поверхности. Таким образом, растворы ДЦН в

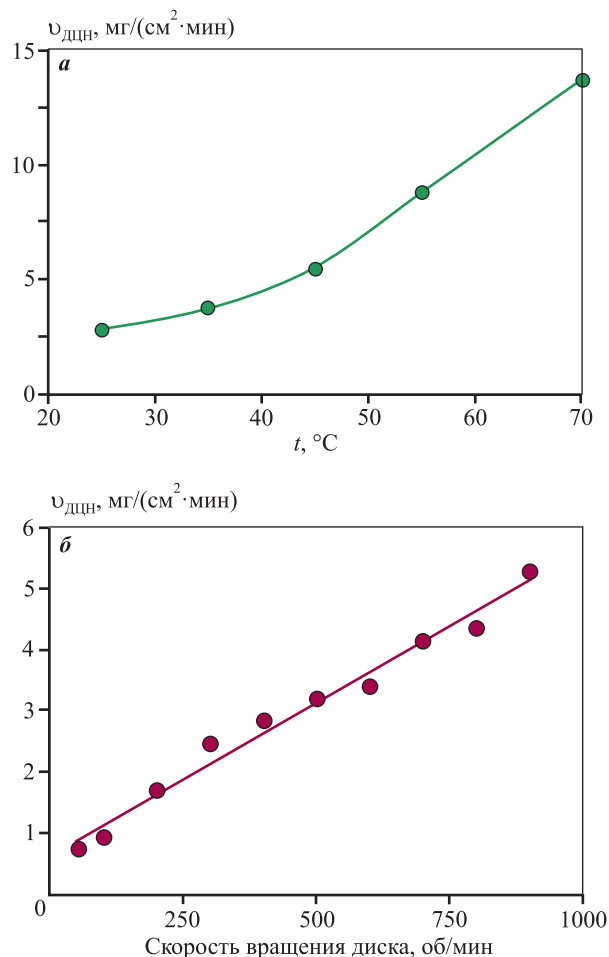


Рис. 5. Влияние температуры (а) и скорости вращения диска (б) на скорость растворения ДЦН в растворах соляной кислоты ( $C_{\text{HCl}} = 15$  г/дм<sup>3</sup>)

Fig. 5. Effect of temperature (а) and disc rotation speed (б) on the dissolution rate of NaDCC in hydrochloric acid solutions ( $[\text{HCl}] = 15$  г/дм<sup>3</sup>)

присутствии соляной кислоты обладают высоким ОВП, что подтверждает их перспективность в качестве альтернативного окислителя для выщелачивания золота.

Далее исследовали влияние  $C_{\text{HCl}}$  и  $C_{\text{ДЦН}}$  на скорость растворения золотого диска ( $v_{\text{Au}}$ ). Результаты приведены в табл. 2. В чистых водных растворах ДЦН наблюдали небольшой переход золота в раствор при  $C_{\text{ДЦН}} = 3\text{--}5$  г/дм<sup>3</sup>,  $v_{\text{Au}} = 0,001\text{--}0,051$  мг/(см<sup>2</sup>·мин). Увеличение  $C_{\text{HCl}}$  с 1,44 до 14,4 г/дм<sup>3</sup> при постоянных значениях  $C_{\text{ДЦН}}$  сопровождалось интенсификацией растворения золота. Например, при  $C_{\text{HCl}} = 1,44$  г/дм<sup>3</sup> значение  $v_{\text{Au}}$  возрастало с 0,018 до 0,052 мг/(см<sup>2</sup>·мин) при повышении  $C_{\text{ДЦН}}$  с 1 до 5 г/дм<sup>3</sup> соответственно. При  $C_{\text{HCl}} = 21,6$  г/дм<sup>3</sup> наблюдали снижение  $v_{\text{Au}}$  до 0,05–0,08 мг/(см<sup>2</sup>·мин). Максимальная ее величина

**Таблица 2. Влияние концентраций HCl и ДЦН на скорость растворения золотого диска ( $n = 300$  об/мин,  $t = 25$  °C,  $r = 5$  мм)**

Table 2. Effect of HCl and NaDCC concentrations on the gold dissolution rate ( $n = 300$  rpm,  $t = 25$  °C,  $r = 5$  mm)

$C_{\text{HCl}}$ , г/дм <sup>3</sup>	$v_{\text{Au}}$ , мг/(см <sup>2</sup> ·мин) при $C_{\text{ДЦН}}$ , г/дм <sup>3</sup>		
	1	3	5
0	0,000	0,001	0,051
1,44	0,018	0,022	0,052
7,2	0,034	0,062	0,079
14,4	0,108	0,118	0,101
21,6	0,049	0,085	0,083

на была достигнута при  $C_{\text{HCl}} = 14,4$  г/дм<sup>3</sup> и  $C_{\text{ДЦН}} = 3$  г/дм<sup>3</sup>.

По нашему мнению, интенсификация растворения золота при  $C_{\text{HCl}} = 1,44$ – $14,4$  г/дм<sup>3</sup> связана с ростом концентрации Cl-ионов, играющих роль комплексообразователя. Уменьшение скорости растворения золота при  $C_{\text{HCl}} > 14,4$  г/дм<sup>3</sup> может свидетельствовать о снижении устойчивости окислителя HClO и его непродуктивного разложения до Cl<sub>2</sub> с выделением в атмосферу, а также о пассивации реакционной поверхности промежуточными соединениями.

## Выводы

Таким образом, установлено, что водные растворы ДЦН обладают высоким ОВП благодаря выделяющейся при растворении хлорноватистой кислоте, а добавление соляной кислоты увеличивает скорость растворения ДЦН и способствует выделению газообразного хлора.

1. При  $C_{\text{HCl}} = 1$ – $5$  г/дм<sup>3</sup> в растворе скорость растворения ДЦН ниже, чем в чистой воде, что связано с образованием дихлоризоциануровой кислоты.

2. С ростом содержания в растворе соляной кислоты скорость растворения ДЦН увеличивается и при  $C_{\text{HCl}} = 30$  г/дм<sup>3</sup> составляет ~4 мг/(см<sup>2</sup>·мин).

3. Введение HCl в водный раствор ДЦН приводит к повышению ОВП среды с 1150 мВ при  $C_{\text{HCl}} = 0$  до 1185 мВ при  $C_{\text{HCl}} = 5$  г/дм<sup>3</sup>, однако при увеличении содержания HCl до 30 г/дм<sup>3</sup> значение ОВП среды снижается до 1140 мВ, что связано с разложением ДЦН и хлорноватистой кислоты.

4. Скорость растворения ДЦН при  $C_{\text{HCl}} = 15$  г/дм<sup>3</sup>,  $t = 25$ – $70$  °C повышалась экспоненциально с 2,81 до 13,61 мг/(см<sup>2</sup>·мин).

5. При увеличении скорости вращения диска с 50 до 900 об/мин скорость растворения ДЦН увеличивалась линейно, что связано с ростом скорости массопереноса у реакционной поверхности.

6. Максимальная скорость растворения золота наблюдалась при  $C_{\text{ДЦН}} = 3$  г/дм<sup>3</sup> и  $C_{\text{HCl}} = 14,4$  г/дм<sup>3</sup> и составляла 0,118 мг/(см<sup>2</sup>·мин). Однако при дальнейшем увеличении концентрации HCl эффективность растворения снижалась, что требует дополнительных исследований этого явления.

7. Полученные результаты подтверждают перспективность использования дихлоризоцианурата натрия в сочетании с соляной кислотой в качестве экологически безопасной альтернативы цианидным системам при переработке Au-содержащих материалов.

## Список литературы/References

1. Филиппов А.П., Нестеров Ю.В. Редокс-процессы и интенсификация выщелачивания металлов. М.: ИД «Руда и Металлы», 2009. 543 с.
2. Barani K., Kogani Y., Nazarian F. Leaching of complex gold ore using a cyanide-glycine solution. *Minerals Engineering*. 2022;180:107475. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107475>
3. Logsdon M.J., Hagelstein K., Mudder, T.I. The Management of cyanide in gold extraction. Ottawa: International Council on Metals and the Environment, 1999. 40 p.
4. Birich A., Stopic S., Friedrich B. Kinetic investigation and dissolution behavior of cyanide alternative gold leaching reagents. *Scientific Reports*. 2019;9(1):7191. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43383-4>
5. Hilson G., Monhemius A.J. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? *Journal of Cleaner Production*. 2006; 14(12-13):1158–1167. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.005>
6. Холов Х. И., Шарифбоев Н. Т., Самихов Ш. Р., Джуракулов Ш.Р., Зарифова М.С. Выщелачивание золота различными растворами, заменители цианида и их перспективы в будущем. *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии*. 2021;14(4):433–447. <https://doi.org/10.17516/1999-494X-0324>  
Kholov Kh.I., Sharifboev N.T., Samikhov Sh.R., Dzhu-rakulov Sh.R., Zarifova M.S. Gold leaching by various

- solutions, alternative of cyanide and their prospects in the future. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii*. 2021;14(4):433–447. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.17516/1999-494X-0324>
7. Merck I., O'Neil, Ann Smith. The Merck index: An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 13<sup>th</sup> ed. NJ: Whitehouse Station, 2001. 2564 p.
  8. Vlassopoulos D., Wood S.A., Mucci A. Gold speciation in natural waters: II. The importance of organic complexing—experiments with some simple model ligands. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1990;54(6):1575–1586.  
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90392-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90392-X)
  9. Perea C.G., Restrepo O.J. Use of amino acids for gold dissolution. *Hydrometallurgy*. 2018;177:79–85.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.03.002>
  10. Brown D.H., Smith W.E., Fox P., Sturrock R.D. The reactions of gold (0) with amino acids and the significance of these reactions in the biochemistry of gold. *Inorganica Chimica Acta*. 1982;67:27–30.  
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)85035-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85035-5)
  11. Marsden J., House I. The chemistry of gold extraction. 2<sup>nd</sup> ed. Littleton, Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006. 138 p.  
<https://doi.org/10.1007/BF03215543>
  12. Sadiya Ilyas, Jae-chun Lee. Gold metallurgy and the environment. 1<sup>st</sup> ed. Boca Raton, FL: Environmental Science, Geology, 2018. 232 p.
  13. Nam K.S., Jung B.H., An J.W., Ha T.J., Tran T., Kim M.J. Use of chloride—hypochlorite leachants to recover gold from tailing. *International Journal of Mineral Processing*. 2008;86(1-4):131–140.  
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.12.003>
  14. Seisko S., Lampinen M., Aromaa J., Laari A., Koiranen T., Lundström M. Kinetics and mechanisms of gold dissolution by ferric chloride leaching. *Minerals Engineering*. 2018;115:131–141.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.10.017>
  15. Pesic B., Sergeant R.H. A rotating disk study of gold dissolution by bromine. *JOM*. 1991;43(12):35–37.  
<https://doi.org/10.1007/BF03223146>
  16. Qi P.H., Hiskey J.B. Dissolution kinetics of gold in iodide solutions. *Hydrometallurgy*. 1991;27(1):47–62.  
[https://doi.org/10.1016/0304-386X\(91\)90077-Y](https://doi.org/10.1016/0304-386X(91)90077-Y)
  17. Ojeda M.W., Perino E., Ruiz M.C. Gold extraction by chlorination using a pyrometallurgical process. *Minerals Engineering*. 2009;22(4):409–411.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.09.002>
  18. Dosmukhamedov N., Kaplan V., Zholdasbay E., Argyn A., Kuldeyev E., Koishina G., Tazhiev Y. Chlorination treatment for gold extraction from refractory gold-copper-arsenic-bearing concentrates. *Sustainability*. 2022;14(17):11019. <https://doi.org/10.3390/su141711019>
  19. Yakoumis I., Panou M., Moschovi A.M., Parias D. Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts: A review. *Cleaner Engineering and Technology*. 2021;3:100112. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100112>
  20. Puvvada G.V.K., Sridhar R., Lakshmanan V.I. Chloride metallurgy: PGM recovery and titanium dioxide production. *JOM*. 2003;55(8):38–41.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-003-0103-1>
  21. Baghalha M. Leaching of an oxide gold ore with chloride/hypochlorite solutions. *International Journal of Mineral Processing*. 2007;82(4):178–186.  
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.09.001>
  22. Rinne M., Elomaa H., Seisko S., Lundstrom M. Direct cupric chloride leaching of gold from refractory sulfide ore: process simulation and life cycle assessment. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2022;43(5):598–609.  
<https://doi.org/10.1080/08827508.2021.1910510>
  23. Karppinen A., Seisko S., Nevatalo L., Wilson B.P., Yliniemi K., Lundström M. Gold recovery from cyanidation residue by chloride leaching and carbon adsorption — preliminary results from CICL process. *Hydrometallurgy*. 2024;226:106304.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106304>
  24. Niu H., Yang H., Tong L. Research on gold leaching of carbonaceous pressure-oxidized gold ore via a highly effective, green and low toxic agent trichloroisocyanuric acid. *Journal of Cleaner Production*. 2023;419:138062.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138062>
  25. Feng F., Sun Y., Rui J., Yu L., Liu J., Zhang N., Zhao M., Wei L., Lu C., Zhao J., Zhang Q., Li X. Study of the “oxidation-complexation” coordination composite ionic liquid system for dissolving precious metals. *Applied Sciences*. 2020;10(10):3625.  
<https://doi.org/10.3390/app10103625>
  26. Kenzhaliyev B., Koizhanova A., Surkova T., Fischer D., Azlan M.N., Atanova O., Magomedov D., Yerdenova M., Abdylidayev N. Extraction of gold from gravity-flotation concentrates via surfactant and oxidation reagents. *Discover Applied Sciences*. 2024;6(11):598.  
<https://doi.org/10.1007/s42452-024-06281-7>
  27. Kenzhaliyev B.K., Tussupbayev N.K., Abdykirova G.Z., Koizhanova A.K., Fischer D.Y., Baltabekova Z.A.,



- Samenova N.O. Evaluation of the efficiency of using an oxidizer in the leaching process of gold-containing concentrate. *Processes*. 2024;12(5):973.  
<https://doi.org/10.3390/pr12050973>
28. Zhang G., Huang Y., Xiong Z., Ge F., Li Y., Tan J., Zha R. Gold recovery from WPCB gold finger using water-soluble organic leaching agent sodium dichloroisocyanurate. *Sustainability*. 2025;17(6):2415.  
<https://doi.org/10.3390/su17062415>
29. Wahman D.G., Alexander M.T., Dugan A.G. Chlorinated cyanurates in drinking water: Measurement bias, stability, and disinfectant byproduct formation. *AWWA Water Science*. 2019;1(2):e1133.  
<https://doi.org/10.1002/aws2.1133>
30. Лобанов В.Г., Наумов К.Д., Колмачихина О.Б., Маковская О.Ю., Хабибулина Р.Э., Колмачихина Э.Б. Способ извлечения золота из золотосодержащего сырья: Патент 2758915 (РФ). 2021.
31. Лобанов В. Г., Хабибулина Р. Э., Колмачихина О. Б., Маковская О. Ю. Выбор выщелачивающей системы для извлечения золота из руды месторождения «Быньговское». *iPolytech Journal*. 2022; 26(4):688—696.  
<https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-4-688-696>
- Lobanov V.G., Khabibulina R.E., Kolmachikhina O.B., Makovskaia O.I. Selection of a leaching system for extraction gold from the Byngovskoe deposits ore. *iPolytech Journal*. 2022; 26(4):688—696. (In Russ.).  
<https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-4-688-696>
32. Хабибулина Р. Э., Лобанов В. Г. Экологически чистая технология выщелачивания золота из техногенного сырья. В сб: *Актуальные проблемы развития технических наук*. Екатеринбург: Министерство образования и молодежной политики Свердловской обл., 2021. С. 31—35
33. Whitney R.P., Vivian J.E. Solubility of chlorine in Water. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1941;33(6):741—744.  
<https://doi.org/10.1021/ie50378a014>
34. Jacqueline I. Kroschwitz Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 5<sup>th</sup> ed. Wiley-Interscience, 2004. 896 p.

## Информация об авторах

**Раиса Энверовна Хабибулина** — аспирант кафедры металлургии цветных металлов (МЦМ), Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ).

<https://orcid.org/0000-0002-2764-4434>

E-mail: raisa.khabibulina@urfu.ru

**Эльвира Барыевна Колмачихина** — к.т.н., доцент кафедры МЦМ, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0002-6007-498X>

E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru

**Владимир Геннадьевич Лобанов** — к.т.н., доцент кафедры МЦМ, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0001-6450-8434>

E-mail: lobanov-vl@yandex.ru

**Ольга Борисовна Колмачихина** — к.т.н., доцент кафедры МЦМ, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0002-7879-8791>

E-mail: o.b.kolmachikhina@urfu.ru

## Information about the authors

**Raisa E. Khabibulina** — Graduate Student, Department of non-ferrous metallurgy, Ural Federal University n.a. the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU).

<https://orcid.org/0000-0002-2764-4434>

E-mail: raisa.khabibulina@urfu.ru

**Elvira B. Kolmachikhina** — Cand. Sci. (Eng.), Department of non-ferrous metallurgy, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0002-6007-498X>

E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru

**Vladimir G. Lobanov** — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of non-ferrous metallurgy, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0001-6450-8434>

E-mail: lobanov-vl@yandex.ru

**Olga B. Kolmachikhina** — Cand. Sci. (Eng.), Department of non-ferrous metallurgy, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0002-7879-8791>

E-mail: o.b.kolmachikhina@urfu.ru

## Вклад авторов

**Р.Э. Хабибулина** — проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

**Э.Б. Колмачихина** — обобщение результатов экспериментов, написание статьи.

**В.Г. Лобанов** — определение цели работы, обобщение результатов экспериментов, написание статьи.

**О.Б. Колмачихина** — участие в обсуждении результатов, написание статьи.

## Contribution of the authors

**R.E. Khabibulina** — conducted experiments, participated in the discussion of the results, prepared the manuscript.

**E.B. Kolmachikhina** — summarized experimental results, prepared the manuscript.

**V.G. Lobanov** — defined the aim of the work, summarized experimental results, prepared the manuscript.

**O.B. Kolmachikhina** — participated in the discussion of results, prepared the manuscript.

---

*Статья поступила в редакцию 21.04.2025, доработана 01.05.2025, подписана в печать 12.05.2025*

*The article was submitted 21.04.2025, revised 01.05.2025, accepted for publication 12.05.2025*