

МЕТАЛЛУРГИЯ



Обзорная статья

УДК 669.02.09

<https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-2-320-335>

Анализ возможности применения гидрометаллургических методов с целью улучшения переработки медных концентратов

Анна Андреевна Васильева^{1✉}, Анна Ярославовна Бодуэн²,
Роман Евгеньевич Васильев³

¹⁻³ Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

¹fml0914@mail.ru

²Boduen_aya@pers.spmi.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3580-4394>

³vasilroman2308@ya.ru

Резюме. Цель – обзор возможных способов переработки низкосортных медных концентратов (в частности существующих гидрометаллургических схем их кондиционирования) на основе анализа научных исследований зарубежных и отечественных ученых. Обзор литературных и информационных источников для анализа существующих технологий переработки некондиционного медного сырья, применение которых является рациональным для более полного извлечения ценных компонентов из исходных материалов. Проведен детальный литературный обзор вариантов гидрометаллургической переработки сырья с точки зрения возможности их применения в кондиционировании низкосортных медьсодержащих материалов и замещения стандартных методов обработки. В частности, были изучены технологии автоклавного (MT Gordon, процессы Platsol, CESL, гидротермальной обработки и др.) и атмосферного видов выщелачивания (технологии HydroCopper, Intec Copper Process, Albion и др.), в результате чего установлено, что разработка и усовершенствование ряда описанных технологий и методов могут быть весьма перспективными для дальнейшего внедрения в производство. Показано, что на сегодняшний день в области переработки медного сырья (в том числе медноколчеданного) ряд вопросов остается нераскрытым в полной мере; в частности, существуют проблемы, связанные с кондиционированием низкосортного сырья. В медноколчеданных рудах содержится значительное количество сульфидов цинка и меди, наиболее полное извлечение которых с помощью современных гидрометаллургических методов позволит усовершенствовать комплексность переработки сырья. В результате анализа научных материалов исследований, посвященных таким методам, был сделан вывод, что одним из весьма перспективных вариантов решения данной задачи может стать процесс Albion. На основе данной технологии в дальнейшем будет проведен ряд опытов для экспериментального подтверждения целесообразности применения указанного способа переработки.

Ключевые слова: медные концентраты, гидрометаллургическое кондиционирование, атмосферное выщелачивание, сульфидное сырье, автоклавное окисление, механоактивация

Для цитирования: Васильева А. А., Бодуэн А. Я., Васильев Р. Е. Анализ возможности применения гидрометаллургических методов с целью улучшения переработки медных концентратов // iPolytech Journal. 2022. Т. 26. № 2. С. 320–335. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-2-320-335>.

METALLURGY

Review article

The feasibility of hydrometallurgical methods for enhancing the processing of copper concentrates

Anna A. Vasilieva^{1✉}, Anna Ya. Boduen², Roman E. Vasiliev³

¹⁻³ Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

¹fml0914@mail.ru

²Boduen_aya@pers.spmi.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3580-4394>

³vasilroman2308@ya.ru

© Васильева А. А., Бодуэн А. Я., Васильев Р. Е., 2022

Abstract. This article analyses available methods for processing low-grade copper concentrates, including existing hydrometallurgical schemes of their conditioning. To this end, we review Russian and foreign publications investigating existing technologies for processing substandard copper raw materials, which are used to deepen the extraction of valuable components from raw materials. Particular attention is paid to the technologies of hydrometallurgical processing of raw materials in terms of their feasibility for conditioning low-grade copper-containing materials as a substitution for conventional processing methods. The most promising technologies in terms of their further development and industrial application were identified among autoclave (MT Gordon, Platsol, CESL, hydrothermal treatment, etc.) and atmospheric leaching (HydroCopper, Intec Copper Process, Albion, etc.) methods. A number of research gaps in the field of copper raw and copper alloy processing were revealed, including problems related to conditioning of low-grade raw materials. Copper ores contain a significant amount of zinc and copper sulphides, whose complete extraction can be achieved using modern hydrometallurgical methods thus contributing to the efficiency of raw materials processing. In this respect, the Albion process seems to be a highly promising solution, thus requiring further studies.

Keywords: copper concentrates, hydrometallurgical conditioning, atmospheric leaching, sulphide raw material, autoclave oxidation, mechanical activation

For citation: Vasilieva A. A., Boduen A. Ya., Vasiliev R.E. The feasibility of hydrometallurgical methods for enhancing the processing of copper concentrates. *iPolytech Journal*. 2022;26(2):320-335. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-2-320-335>.

ВВЕДЕНИЕ

Спрос на медь и ее металлы-спутники возрастает с каждым годом. Так, по оценке World Bureau of Metal Statistics (Великобритания), уровень мирового потребления меди за январь–август 2020 г. достиг 16,2 млн т, что на 0,7 млн т выше значения предыдущего года; производство при этом увеличилось на 3,6% относительно 2019 г., что составило 15,8 млн т меди. Дефицит рынка также значительно вырос – на 0,4 млн т [1]. Помимо увеличения потребления и производства меди, важно упомянуть о возрастающей роли использования вторичного сырья (в том числе амортизационный лом и различные отходы производства) при ее получении.

Задача производства металлической продукции из различных видов металлосодержащего сырья является довольно трудной и требующей комплексного подхода к ее решению. При рассмотрении медных и никелевых руд она значительно усложняется, поскольку данный вид руд, как правило, характеризуется относительно бедным и сложным полиметаллическим составом. Именно поэтому металлургическая переработка такого сырья, помимо выделения основного металла, должна обеспечивать комплексное извлечение всех ценных компонентов с максимально возможной при этом степенью их извлечения. На сегодняшний день полнота использования компонентов медного сырья (вне зависимости от того, первичным или вторичным оно является) при его переработке и комплексность применяемых методов далеки

от максимально возможных и рациональных показателей. В широко используемых технологиях переработки ценные компоненты зачастую недоизвлекаются или полностью теряются, в то время как они могли бы быть извлечены из исходного сырья в виде готового продукта. Основные способы переработки медно-цинкового сырья на сегодняшний день основаны по большей части на пирометаллургических операциях, в ходе которых имеет место полная потеря цинка, связанная с переходом металла в шлак медной плавки. Гидрометаллургические подходы можно рассматривать как альтернативный вариант пирометаллургическим технологиям для извлечения металлов из некондиционных руд и концентратов [2]. Тем не менее стоит отметить, что в случае применения гидрометаллургических схем может возникать ряд сложностей. В частности, в настоящее время весьма проблематичной является переработка сульфидного медно-цинкового сырья с низким содержанием цинка (до 18%), поскольку существующие эксплуатируемые гидрометаллургические методы позволяют получить лишь такие растворы, которые из-за низкого содержания цинка в их составе в дальнейшем не могут быть использованы для получения товарной продукции.

МЕТОДЫ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

В последние десятилетия медная промышленность столкнулась с проблемой ис-

тощения богатых и легко перерабатываемых руд [3]. Первичные и вторичные источники цветных металлов постепенно становятся более комплексными. В связи с этим в статье [4] рассматривается влияние возрастающей комплексности ресурсов как на их добычу, так и на непосредственно сам процесс переработки, при этом авторами подчеркивается необходимость применения интегрированного подхода к переработке для достижения рациональных показателей извлечения нескольких металлов как с экономической, так и с экологической точек зрения.

Существует ряд способов, направленных на улучшение технологических показателей и, как следствие, на улучшение экономических показателей технологии переработки; в их числе гидрометаллургические методы, в первую очередь включающие в себя методы автоклавного и атмосферного выщелачивания.

Большинство существующих работ и исследований посвящены автоклавным методам кондиционирования и переработки, результаты которых представлены в литературных источниках [5–9], методам же атмосферного выщелачивания уделено намного меньше внимания⁴ [10–29]. О возможности применения перечисленных вариантов более подробно будет изложено в соответствующих разделах настоящей статьи.

Автоклавное выщелачивание. Как было отмечено ранее, одним из способов, позволяющих повысить показатели переработки сульфидных материалов (в частности, медного сырья с высоким содержанием цинка), а также сокращающих степень использования пирометаллургических процессов при переработке медно-цинкового сырья, является автоклавное выщелачивание, большая температура и сильное давление газа которого обеспечивают довольно высокую скорость вскрытия сырья.

Помимо ряда существующих опубликованных патентов, посвященных способам переработки сульфидного медно-цинкового сырья, а также улучшению показателей извле-

чения ценных компонентов, рассмотренная в них тематика изучена авторами литературных источников [5–20]. Например, были рассмотрены вопросы повышения качества низкосортного медного сырья и взаимосвязи между качеством медного концентрата и эффективностью его переработки, а также проведены оценки и сравнения различных технологий, как применяемых в современном производстве, так и представляющих перспективу для дальнейшего их внедрения.

С каждым годом неизбежным становится вовлечение в переработку материалов со значительно более низкими показателями содержания ценных компонентов; в частности, колчеданные медно-цинковые руды, на сегодняшний день являющиеся основным источником для получения медных и цинковых концентратов, – яркий пример комплексных руд, обогащение которых с высокими выходными показателями является весьма затруднительным [6].

Для более полного понимания существующих гидрометаллургических технологий их переработки имеет смысл рассмотреть технологические схемы и основные химические реакции процессов более подробно.

Проект «MT Gordon» (1998 г.) разработан австралийской компанией «Western Metals Resources Ltd». Принципиальная схема технологии, основу которой составляет низкотемпературное автоклавное окисление, представлена на рис. 1 [7]. Для более полного извлечения ценных компонентов из используемого сырья (в том числе из трудно-вскрываемых минералов) дополнительной операцией технологии является атмосферное выщелачивание. В частности, на заводе «MT Gordon» медь в соединении халькозина почти полностью окислялась на стадии автоклавного процесса, при этом для окисления халькопирита было применено дополнительное сверхтонкое измельчение с последующей стадией атмосферного выщелачивания, после чего полученный раствор поступал на

⁴Albion Process. Simplicity in leaching. Introduction to the Albion Process // Albion Process™ Simplicity in leaching [Электронный ресурс]. URL: <https://www.albionprocess.com/en/Pages/home.aspx> (08.03.2021).

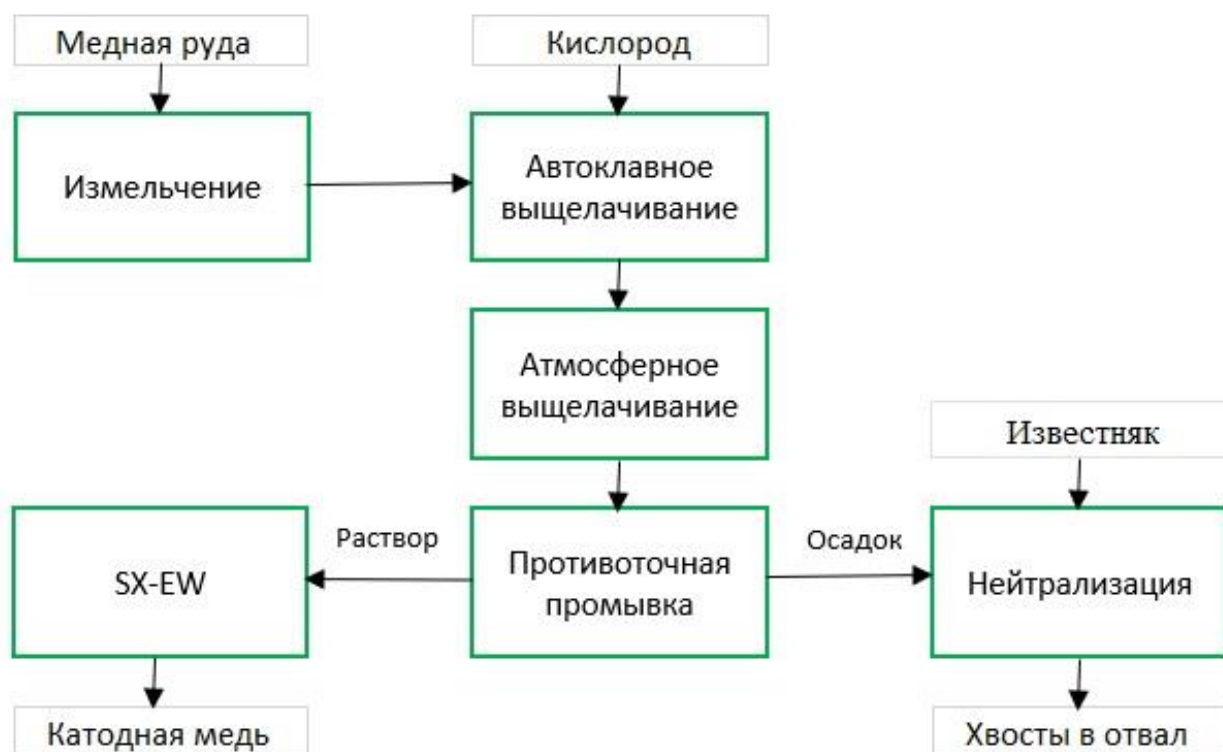


Рис. 1. Технологическая схема завода «MT Gordon»
 Fig. 1. Process flow diagram of the MT Gordon plant

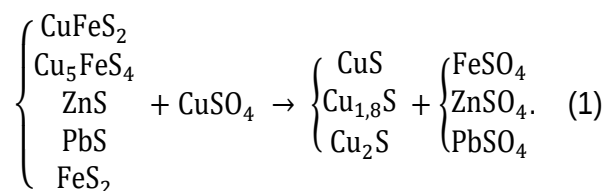
переработку по схеме электролитического осаждения меди SX-EW (от англ. «solvent extraction-electrowinning»).

Процесс *Plattsol* основан на автоклавном окислении сульфидного сырья в присутствии хлорида иона в количестве 5–10 г/дм³ [8], схема представлена на рис. 2. Преимуществом данной технологии является то, что в применяемых условиях ($t = 220^\circ\text{C}$; избыточное давление кислорода – $7 \cdot 10^5$ Па), помимо растворения сульфидов в раствор, с образованием хлоридных комплексов также переходят металлы платиновой группы и золото.

В 2008 г. компанией «Vale» (Бразилия) была разработана технология *CESL* [9]. В ее основе стоит автоклавное окисление концентратов в течение 1 ч (при $t = 150^\circ\text{C}$ $P = 0,9\text{--}1,0$ МПа), предварительно измельченных до крупности 95% частиц класса 45 мкм. Технологическая схема *CESL* изображена на рис. 3. Стоит отметить, что данный процесс характеризуется своей малочувствительностью к составу сырья и относительно низкой капиталоемкостью.

Еще одной технологией, протекающей в автоклавных условиях ($t \geq 150^\circ\text{C}$ и $P \geq 0,6$ МПа), является процесс ГТО (гидротермаль-

ная обработка). Выделяют два варианта ГТО: при $t = 150\text{--}170^\circ\text{C}$ (среднетемпературный процесс) и $t = 210\text{--}220^\circ\text{C}$ (высокотемпературный процесс). Процесс ГТО использует комплекс обменных реакций с участием сульфидов и ионов Cu^{2+} . Следующая схема уравнений объединяет основные реакции, имеющие место в ходе применения гидротермальной обработки:



Одним из вариантов высокотемпературного процесса ГТО является процесс *NONOX* [10], который включен в схему *Hydromet* компании «OZ Minerals» (рис. 4).

В результате более высоких температурных показателей ($> 200^\circ\text{C}$) осуществляется наиболее полный переход сульфидов меди в форму халькозина, и, как следствие, повышение уровня содержания меди в конечном концентрате до 55–60%.

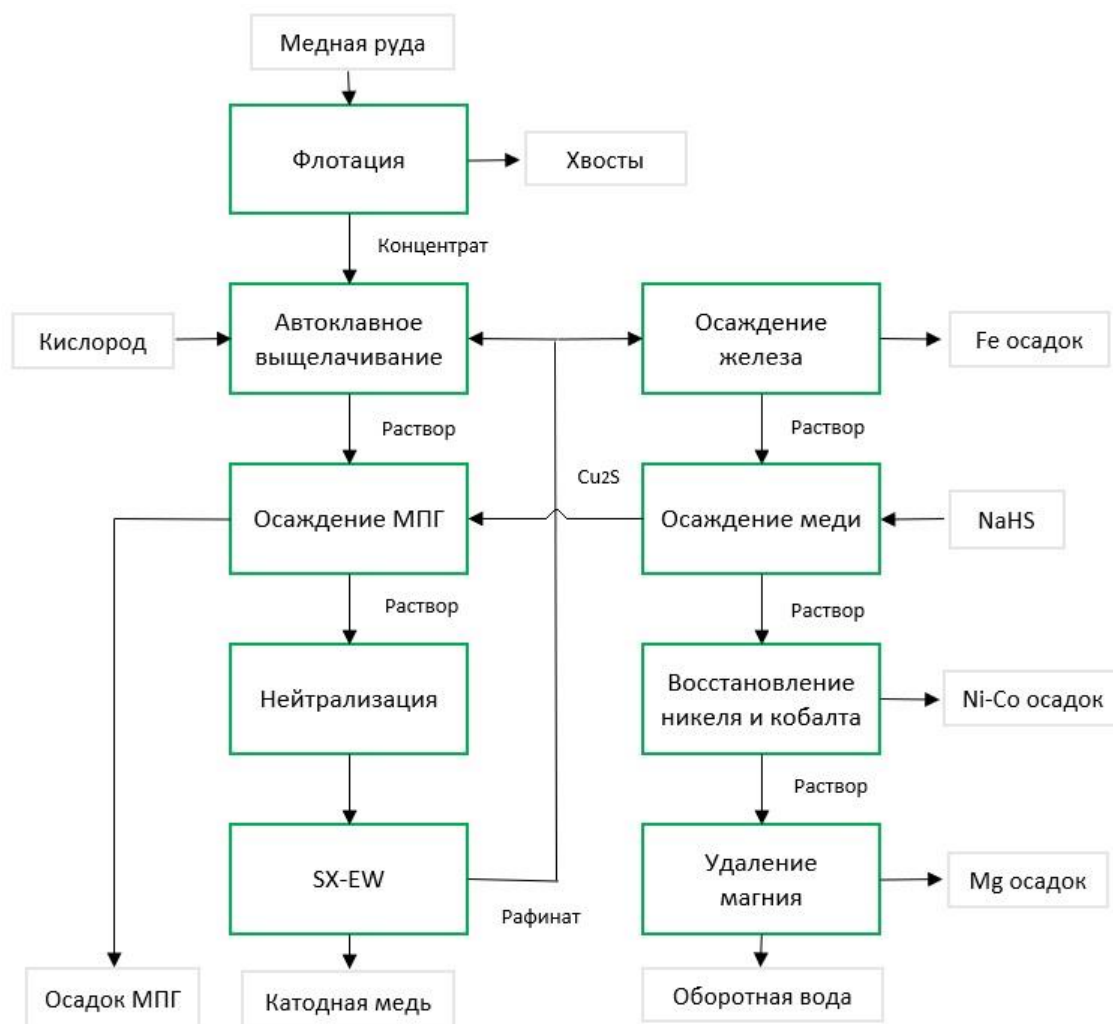
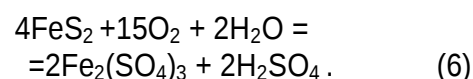
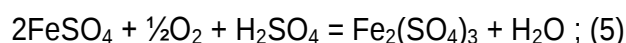
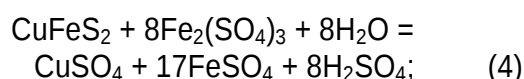
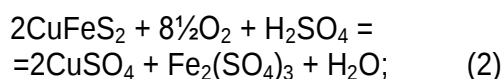


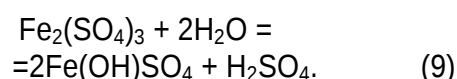
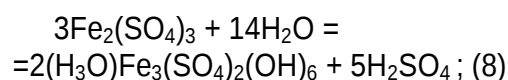
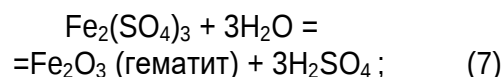
Рис. 2. Технологическая схема процесса Platsol
Fig. 2. Platsol process flow diagram

Также немаловажным является рассмотрение основных реакций, протекающих в процессе выщелачивания. В частности, изучение химизма сернокислотного автоклавного окислительного выщелачивания при переработке медных, в том числе содержащих халькопирит, руд и концентратов.

Химизм процессов окисления пирита и халькопирита при высокотемпературном выщелачивании можно представить в виде реакций:



При этом $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, который образуется и накапливается в ходе процесса выщелачивания, склонен к гидролизу:



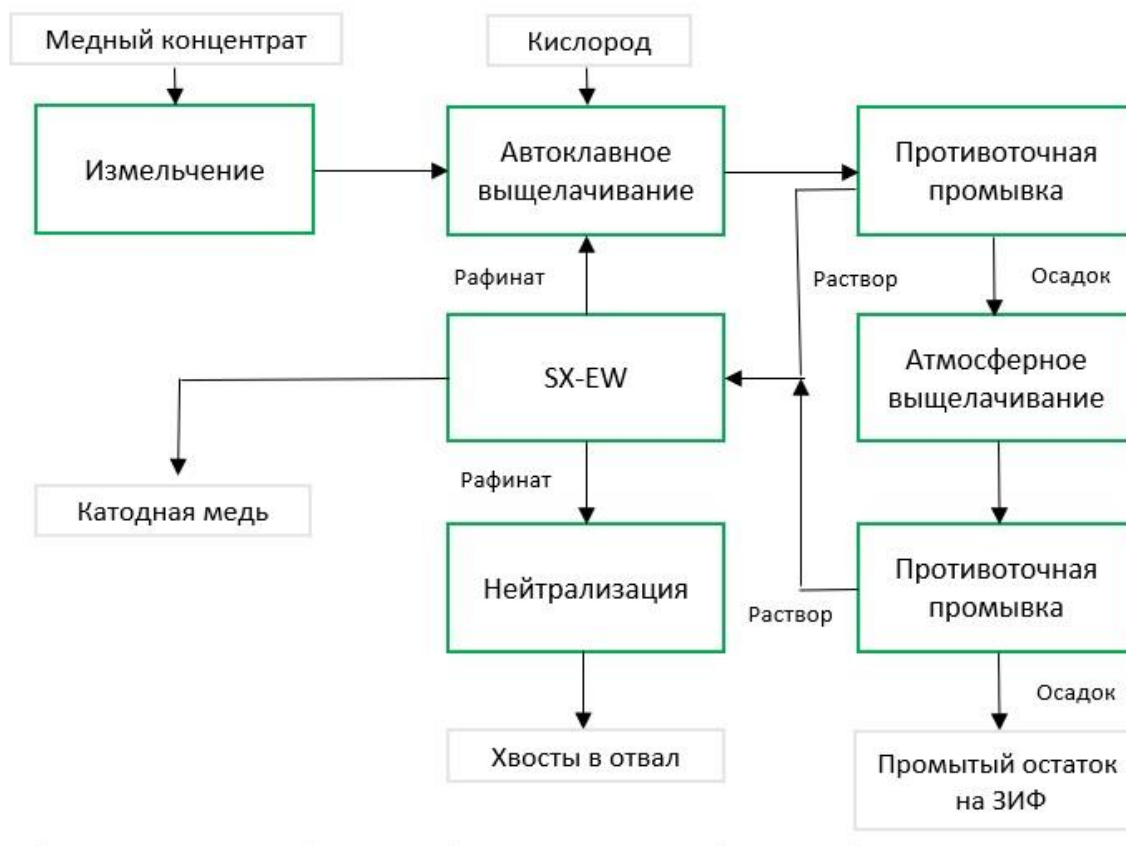


Рис. 3. Технологическая схема процесса CESL
 Fig. 3. CESL process flow diagram

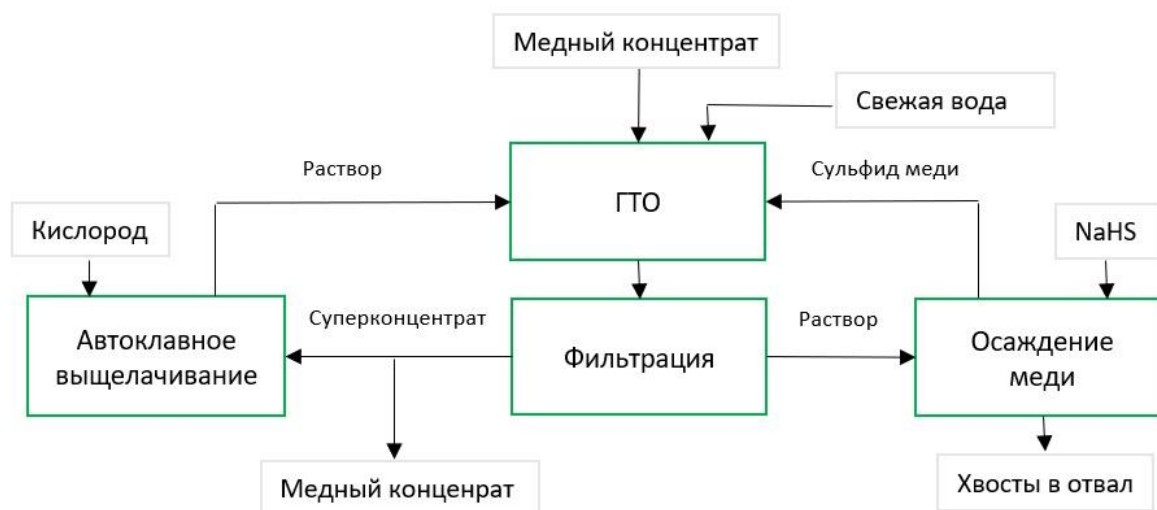


Рис. 4. Технологическая схема процесса Hydromet компании «OZ Minerals»
 Fig. 4. Hydromet process flow diagram at the OZ Minerals company

Атмосферное выщелачивание. На сегодняшний день важным моментом является тот факт, что активный рост числа и масштабов хвостохранилищ, в которых зачастую сконцентрировано весьма высокое и рациональное для дальнейшей переработки коли-

чество ценных компонентов в виде цветных и благородных металлов, позволяет рассматривать их в качестве техногенного сырья для их дальнейшего доизвлечения. Следовательно, существует необходимость в разработке и улучшении гидрометаллургических

технологий извлечения полезных компонентов из низкосортного сырья. За последние годы было разработано множество способов извлечения полезных компонентов из низкосортного сырья, в том числе меди из сульфидных концентратов.

Например, для максимального извлечения меди, в частности из халькопирита, были исследованы и разработаны следующие варианты технологических решений:

1) применение высокотемпературного процесса, разумно контролируемого в условиях атмосферного давления (например, BioCOP™ – Дж. Д. Бэтти и Дж. В. Порке, 2006 г.);

2) использование тонкого измельчения для увеличения реакционной способности без проявления пассивации (например, Mintek/Bactech – Ван Стаден, 1998 г.);

3) использование специальных добавок (например, Galvanox™ – Dixon, 2008 г.);

4) применение инновационных комбинаций технологий переработки (например, про-

цесс Geocoat® – Harvey and Bath, 2007);

5) технологии Intec Copper Process, Albion, HydroCopper.

Технология HydroCopper (2005 г.) основывается на хлоридном двухстадийном выщелачивании халькопиритного концентрата при атмосферном давлении (при $t = 85\text{--}95^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 1,5\text{--}2,5$) [11]. Ее принципиальная схема приведена на рис. 7. Важные преимущества (неполный перечень) данной схемы заключаются в регенерации водорода и хлора внутри схемы, в высоком извлечении ценных компонентов и удалении элементной серы с гетитом.

Технология Intec Copper Process (рис. 6), разработанная в 2009 г. [12], заключается в противоточном выщелачивании (при $t = 80\text{--}85^\circ\text{C}$) предварительно измельченного концентрата ($P_{80} = 25\text{ мкм}$) с введением галогенидов (CaCl_2 и CaBr_2) и дальнейшем электролитическом осаждении меди в ваннах с диафрагмой.



Рис. 5. Технологическая схема процесса HydroCopper
Fig. 5. HydroCopper process flow diagram

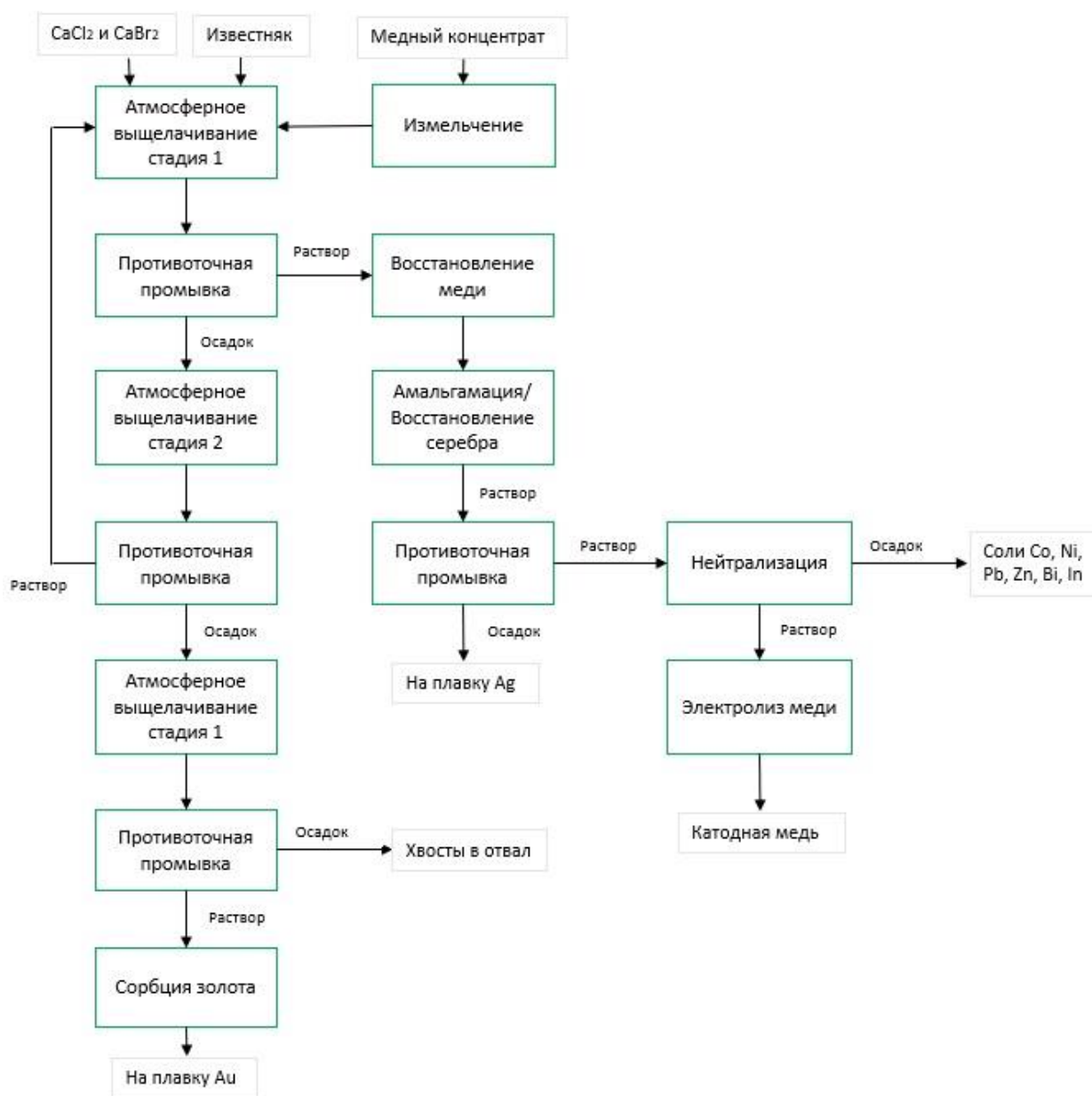
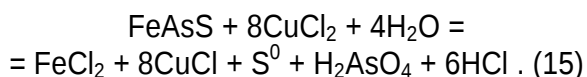
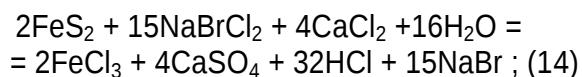
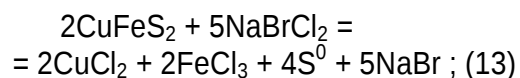
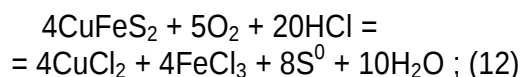


Рис. 6. Технологическая схема процесса Intec Copper Process
Fig. 6. Intec Copper Process flow diagram

Основные реакции процесса Intec:



Основными достоинствами технологии являются следующие: низкие капиталовложения относительно пирометаллургических и гидрометаллургических автоклавных схем, возможность переработки концентратов различного состава, отсутствие жидкостной экстракции (SX), низкая стоимость электролиза (медь Cu^+ вместо Cu^{2+}). При этом данная технология сопровождается рядом недостатков: при использовании хлоридных схем требуются токсичные газообразные реагенты, развитые схемы аспирации и утилизации хлорсодержащих стоков, а также необходимо

применение оборудования с повышенной коррозионной стойкостью.

Процесс Albion разработан в 1994 г. компанией «Glencore» [13]. Результативность применения данной технологии подробно показана авторами работ [14–16] на примере переработки золотосодержащих концентратов. В целом данная технология является нетребовательной к составу сырья, что позволяет сделать рентабельной переработку низкосортных концентратов, в том числе медных. Также капитальные затраты данной технологии значительно меньше относительно автоклавного способа. Принципиальная технологическая схема представлена на рис. 7.

Выщелачивание осуществляется автотермически, а температура пульпы определяется количеством тепла, выделяемого в результате реакции выщелачивания. Непосредственно для сульфидных концентратов, содержащих минералы таких цветных металлов как медь, цинк, никель, кобальт, наиболее подходящими условиями окислительного выщелачивания будут кислые.

Преимуществом выщелачивания по данной технологии является предотвращение пассивации выщелачиваемого минерала продуктами реакции выщелачивания за счет ультратонкого измельчения материала (до крупности 80% класса 10–12 мкм).

Таким образом, кроме рассмотренных в предыдущем разделе вариантов применения автоклавных технологий, весьма перспективным направлением в переработке низкосортного сульфидного сырья является атмосферное выщелачивание, подробно изученное в работах [17–24].

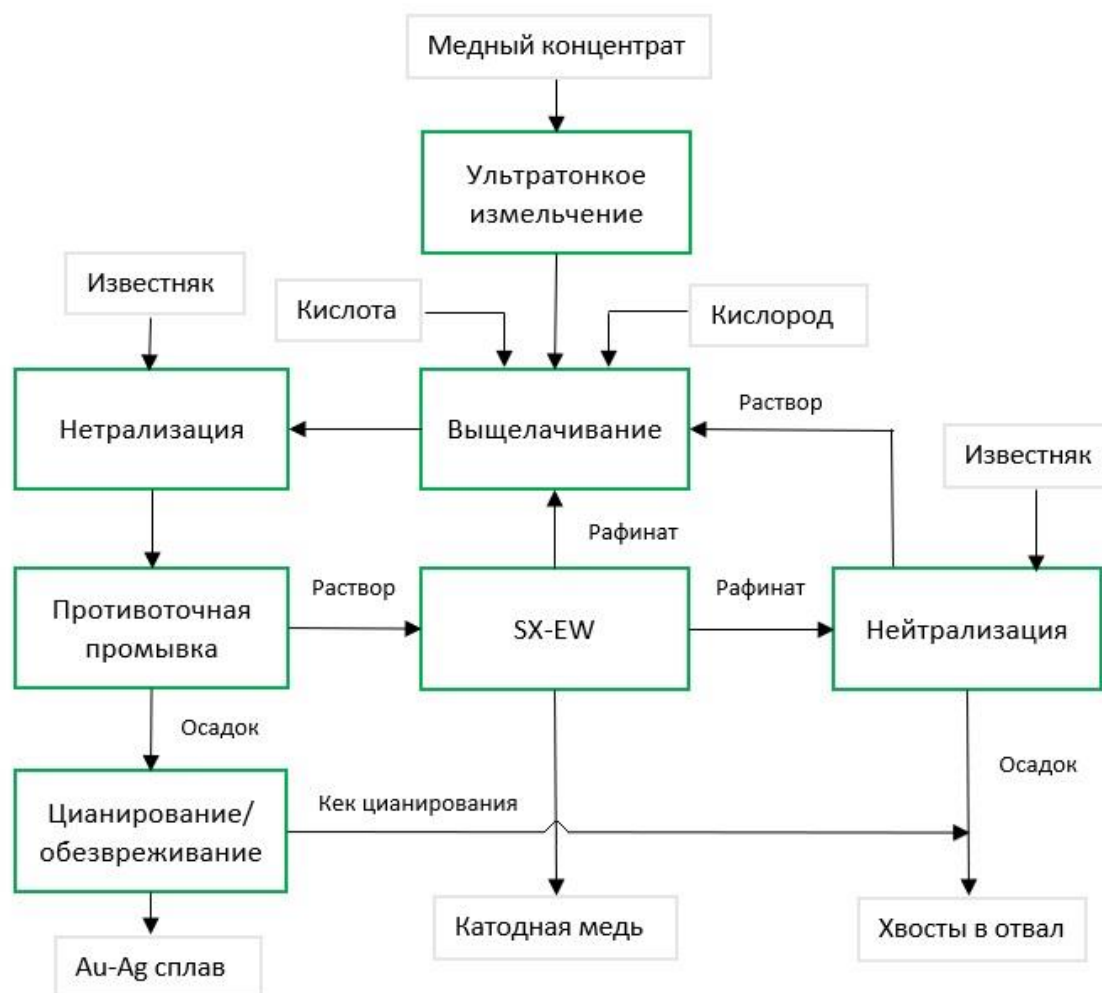


Рис. 7. Технологическая схема процесса Albion
Fig. 7. Albion process flow diagram

Помимо выбора метода и параметров выщелачивания, на процесс извлечения и его интенсификацию большое влияние оказывает предварительная обработка материала. К наиболее распространенным вариантам в первую очередь относятся термическая и механическая обработка.

В работе [17] был рассмотрен вариант технологии переработки, заключающийся в водном выщелачивании продукта, полученного посредством предварительного спекания исходного материала с NaOH, в данном случае – низкосортного медного концентрата со щелочью. Исследование указанной технологии также было представлено ранее в ряде работ, в том числе авторами статьи [18], которые, как и А. А. Шопперт [17], представили весьма хорошие конечные результаты, доказав эффективность применения метода.

Для понимания сущности процесса механоактивации целесообразно рассмотреть данную операцию более подробно, например, в отношении ее влияния на переработку медного сырья. Халькопирит – один из основных минералов меди. При этом его выщелачивание является затруднительным преимущественно из-за образования пассивирующего слоя на поверхности минерала. Для того чтобы избежать данной проблемы и тем самым повысить эффективность выщелачивания, прибегают к методу механоактивации, который обладает рядом преимуществ (более низкая требуемая температура процесса, более высокая площадь поверхности реакции и др.), что, как следствие, делает процесс выделения ценных компонентов более легким и менее дорогостоящим [19]. В работе [19] было изучено применение данного варианта для подготовки сульфидного медного сырья к выщелачиванию и его влияние на показатели процесса. Результаты опытов показали, что использование механоактивации положительно влияет на процесс выщелачивания, увеличивая степень извлечения ценных компонентов. Такой результат также согласуется с утверждением А. Н. Зеликмана о том, что разрушение кристаллической решетки минерала ведет к снижению энергии активации и росту скорости выщелачивания.

Применение механоактивации возможно не только в качестве метода предварительной обработки исходного сырья. Авторы работы [20] провели сравнение двух вариантов: первый представлял более привычную технологию выщелачивания с предварительной механоактивацией, а второй заключался в осуществлении параллельного (одновременного) проведения выщелачивания и механоактивации. В результате экспериментов вторая из рассмотренных технологий характеризовалась лучшими показателями процесса с более высокой степенью извлечения ценного компонента (в данном случае меди) в раствор выщелачивания.

Очевидно, что механическая активация является весьма эффективным способом, благодаря которому может быть достигнуто улучшение технологических показателей гидрометаллургического процесса за счет образования новой площади поверхности в комбинации с ростом разупорядоченности кристаллической решетки. Основными преимуществами механоактивации при этом являются снижение температуры процесса, увеличение скорости и степени растворимости, получение легкорастворимых соединений, что в совокупности приводит к уменьшению времени реакции и возможности использования менее сложных и дорогих реакторов [21, 22].

Еще одним из весьма перспективных и успешных способов переработки сульфидных материалов является относительно новая технология – Процесс Альбион; представляет собой комбинацию ультратонкого измельчения и окислительного выщелачивания при атмосферном давлении. В условиях нормального атмосферного давления невозможно выщелачивать большую часть сульфидных минералов, в данной же технологии с целью облегчения последующего процесса выщелачивания предварительно применяется стадия сверхтонкого измельчения. Сырьем служат концентраты, содержащие цветные или драгоценные металлы. Первая стадия процесса, сверхтонкое измельчение, приводит к высокой степени деформации решетки сульфидного минерала. Появление напряжений снижает энергию активации

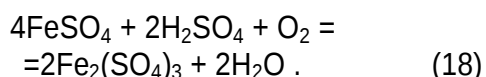
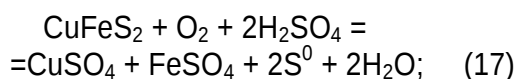
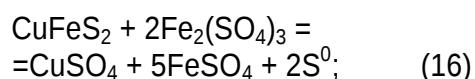
окисления сульфидов, вследствие чего становится возможным выщелачивание при атмосферных условиях. Скорость выщелачивания также становится больше из-за увеличения площади поверхности минералов.

После этапа измельчения концентрата пульпа поступает на этап выщелачивания, осуществляемый в емкостях с перемешиванием, при этом для окисления сульфидных минералов в пульпу выщелачивания вводится кислород со сверхзвуковой скоростью для повышения эффективности массопереноса и обеспечения эффективного окисления сульфидов [23].

Помимо выбора технологии переработки и ее аппаратного оформления, а также способа предварительной обработки исходных материалов, важным моментом является выбор той или иной химической системы, наиболее подходящей для извлечения ценных компонентов из интересующего сырья. Некоторые из возможных систем, пригодных для атмосферного выщелачивания халькопиритного сырья, рассмотрены более подробно далее.

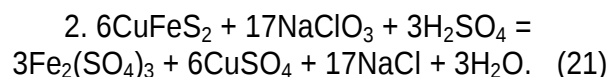
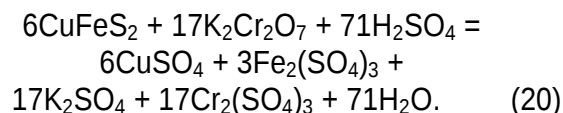
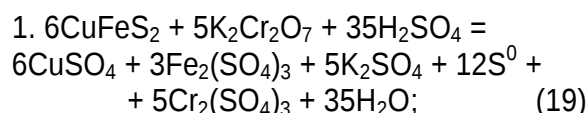
Наиболее часто используемым гидрометаллургическим процессом окисления халькопирита и извлечения меди из него является выщелачивание в системе «серная кислота–сульфат железа».

Следующие реакции считаются общими реакциями извлечения меди из халькопирита путем окисления или кислотного выщелачивания (H_2SO_4):

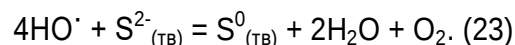
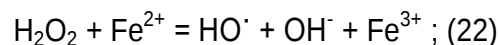


Система «серная кислота–альтернативные окислители». Окислительный потенциал иона трехвалентного железа относительно невелик, и поэтому с целью изучения способности извлекать медь из халькопирита был исследован ряд более

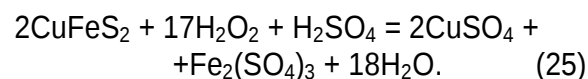
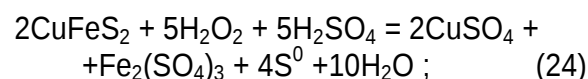
сильных окислителей: дихромат (1), хлорат (2), пероксид водорода – гидроксильный радикал (3), озон (4) и др.



3. Предполагаемый механизм окисления в разбавленных водных растворах перекиси водорода включает диссоциацию с образованием гидроксильного радикала (реакция (22)), который окисляет сульфидную часть минералов (реакция (23)) [24]:



П. А. Олубемби и Дж. Х. Потгейтер [25] установили, что выщелачивание халькопирита только серной кислотой протекало медленно, однако при добавлении в систему перекиси водорода извлечение меди было весьма быстрым, а сульфид при этом окислялся до элементарной серы и сульфата (реакции (24) и (25)):



4. Потенциальные преимущества использования озона в качестве окислителя халькопирита заключаются в том, что он не вводит дополнительных ионов в раствор и обладает высоким окислительным потенциалом. Поскольку элементарная сера не была обнаружена ни в одном эксперименте, а соотношение Fe:Cu было 1:1, Т. Хавлик и М. Скробиан [26] пришли к выводу, что общая реакция

будет иметь следующий вид:

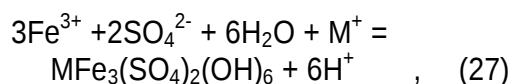


Также Карилло-Педроза и авторы [27] установили, что окисление озоном в целом представляет собой многообещающую «чистую» технологию переработки сульфидных руд.

Гибридные сульфатно-хлоридные системы.

1. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--NaCl--O}_2$.

Преимущество использования серной кислоты и хлорида натрия для создания псевдохлоридного выщелачивающего агента состоит в том, что они являются более оптимальными по стоимости реагентами относительно хлорида железа или хлорида меди. Добавление хлорида к сульфатной системе радикально меняет состав раствора, поскольку ионы железа и меди могут образовывать комплексные частицы с ионами хлора, которые, в свою очередь, способствуют выщелачиванию. Окислителем в таких системах является кислород. Ионы двухвалентного железа, образующиеся при выщелачивании халькопирита, будут окисляться до ионов трехвалентного железа (реакции (17) и (18)), что избавляет от необходимости дополнительного их добавления в систему в начале процесса; впоследствии ионы Fe^{3+} будут способствовать общему извлечению меди. При тщательном выборе условий выщелачивания большая часть железа и некоторое количество сульфата могут быть осаждены в виде ярозита (реакция (27)):



где $\text{M} - \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ или H^+ .

2. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--NaCl}$.

По результатам исследований Дж. Е. Датризек [28] было установлено, что добавление хлорида иона к системе «сульфат железа–серная кислота» постепенно ускоряет выщелачивание халькопирита и значительно способствует извлечению меди. Кроме того, в некоторых засушливых регионах, где запасы пресной воды ограничены и

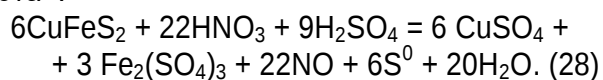
использование воды при переработке полезных ископаемых должно быть эффективным, пресная вода была заменена морской водой в нескольких технологических процессах, включая кучное выщелачивание медных руд.

Гибридные сульфатно-нитратные системы.

Азотная кислота одновременно является сильной кислотой и сильным окислителем. Ее потенциальное использование при переработке меди изучается в течение многих лет, но единственный процесс, который был использован в промышленных масштабах, – сернокислотное выщелачивание под давлением, катализируемое азотом NSC (от англ. nitrogen species catalyzed) [29]. Преимущество азотной кислоты в условиях умеренной температуры – отсутствие коррозии оборудования. Недостатки же заключаются в том, что промышленность имеет относительно небольшой опыт использования системы, а также в том, что нитраты в растворах для выщелачивания могут создавать проблемы при дальнейшем применении их в процессах жидкостной экстракции, поскольку азотные частицы способны разлагать экстрагенты.

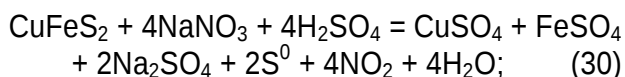
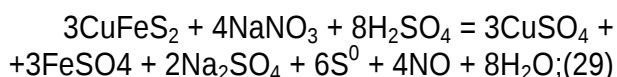
1. Система «серная кислота–азотная кислота».

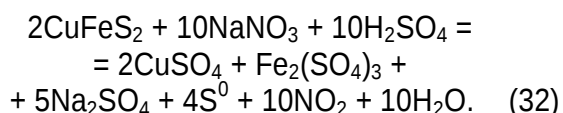
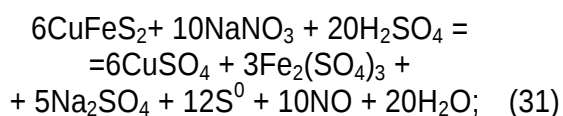
Реакция (28) представляет процесс взаимодействия компонентов в системе выщелачивания «сульфидная кислота–азотная кислота».



2. Система «серная кислота–нитрат натрия».

Авторы статей [30, 31] исследовали выщелачивание халькопирита в системе «серная кислота–нитрат натрия». Авторами было показано, что во время реакций халькопирита с нитратом натрия (реакции (29)–(32)) образуется элементарная сера, и что ее присутствие на поверхности частиц замедляет выщелачивание.





В целом важно отметить, что на показатели извлечения и скорость выделения полезных компонентов и, следовательно, на выбор использования той или иной гидрометаллургической технологии оказывает влияние ряд физико-химических свойств сырья (по отдельности или в совокупности), главные из которых: состав минералов; связь минералов в сырье; размер зерен (необходимость тонкого измельчения концентратов для получения разумной (с экономической точки зрения) скорости извлечения металлов при выщелачивании широко изложена и составляет ключевой параметр в таких процессах как Альбион [23] и процесс Mintek/Bactech [32, 33]); возможность образования аморфного силикагеля, увеличивающего вязкость продуктов выщелачивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По мере постепенного снижения качества используемых медных руд получаемые концентраты стали более сложными с точки зрения переработки. В этой связи вопрос кондиционирования низкосортного комплексного сырья на сегодняшний день является

крайне важным и актуальным.

С целью обеспечения положительных результатов и сохранения прибыльного бизнеса металлургическим предприятиям в ближайшее время необходимо будет перейти от стандартных способов переработки материалов, которые становятся все менее эффективными с экономической точки зрения, а также зачастую далеко неблагоприятными и с экологической стороны вопроса (в случае рассмотрения применения пирометаллургических методов), к изучению путей переработки современных комплексных материалов, представленных бедными забалансовыми рудами, хвостовыми отвалами и другими отходами производства для обеспечения и сохранения прибыльного бизнеса. Так, авторы статьи [34] об особенностях медных и медно-цинковых колчеданных руд, указывают на то, что хвосты обогащения (флотации) рассматриваемых руд содержат в себе значительное количество сульфидов меди и цинка, которые возможно извлечь посредством гидрометаллургии с целью повышения комплексности переработки сырья.

Одним из вариантов решения данной задачи является применение современных гидрометаллургических технологий обработки материалов. В их числе – методы автоклавного и атмосферного выщелачивания, исследования которых все более активно проводятся учеными и технологами, а результаты говорят о перспективности применения данных методов.

Список источников

1. Корнеев С. И. Международный обзор рынка цветных металлов // Цветные металлы. 2020. № 11. С. 4–7.
2. Artykova A. V., Melamud V. S., Boduen A. Ya., Bulaev A. G. Two-stage leaching of copper-zinc concentrate containing tennantite // Earth and Environmental Science: IOP Conference Series. 2020. Vol. 548. P. 062042. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/548/6/062042>.
3. Mudd G. M., Jowitt S. M. Growing global copper resources, reserves and production: discovery is not the only control on supply // Economic Geology. 2018. Vol. 113. Iss. 6. P. 1235–1267. <https://doi.org/10.5382/econgeo.2018.4590>.
4. Flores G. A., Risopatron C., Pease J. Processing of complex materials in the copper industry: challenges and opportunities ahead // JOM. 2020. Vol. 72. 3447–3461. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04255-9>.
5. Бодуэн А. Я., Фокина С. Б., Петров Г. В., Андреев Ю. В. Аммиачно-автоклавно-технология переработки низкосортных концентратов флотационного обогащения медистых песчанников // Обогащение руд. 2019. № 2. С. 33–38. <https://doi.org/10.17580/or.2019.02.06>.
6. Бодуэн А. Я., Иванов Б. С., Коновалов Г. В. Влияние повышения качества медных концентратов на эффективность их переработки // Записки Горного института. 2011. Т. 192. С. 46–48.
7. Зайцев П. В., Шнеерсон Я. М. Автоклавные процессы переработки медьсодержащего сырья // Цветные металлы. 2016. № 1. С. 26–31. <https://doi.org/10.17580/tsm.2016.01.04>.
8. Sinisalo P., Lundström M. Refining approaches in the platinum group metal processing value chain – a review //

- Metals. 2018. Vol. 8. Iss. 4. P. 203. <https://doi.org/10.3390/met8040203>.
9. Wieszczycka K. Wastes generated by mineral extraction industries // Physical Sciences Reviews. 2018. Vol. 3. Iss. 6. <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0026>.
10. Weidenbach M., Dunn G., Teo Yong Yong. Removal of impurities from copper sulfide mineral concentrates // ALTA 7th Nickel-Cobalt-Copper Conference (Perth, 21–28 May 2016). Perth, 2016.
11. Lundström M., Liipo J., Karonen J., Aromaa J. Dissolution of six sulfide concentrates in the Hydrocopper environment // The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Base Metals Conference. 2009. P. 127–138. [Электронный ресурс]. URL: http://www.saimm.co.za/Conferences/BM2009/127-138_Lundstrom.pdf (04.03.2021).
12. Sammut D., Welham N. J. The Intec copper process: a detailed environmental analysis // Green Processing Conference (Cairns, 29–31 May 2002). Cairns, 2002. P. 115–124.
13. Hourn M., Turner D. W. Commercialisation of Albion process // ALTA Nickel-Cobalt-Copper, Uranium & Gold Conference (Perth, June 2012). Perth, 2012.
14. Senchenko A. Y., Aksenov A. V., Vasiliev A. A., Seredkin Y. G. Technology for processing of refractory gold-containing concentrates based on ultrafine grinding and atmospheric oxidation // 28th International Mineral Processing Congress Proceedings (Quebec, 11–15 September 2016). Quebec, 2016.
15. Senchenko A. Y., Aksenov A. V., Vasiliev A. A., Seredkin Y. G. Albion process capabilities for processing of feed materials different in their composition // 29th International Mineral Processing Congress (Moscow, 24–26 September 2018). M., 2018.
16. Senchenko A. Y., Seredkin Y. G., Aksenov A. V., Vasiliev A. A. Processing of a refractory concentrate with high gold content in sulphides and rock-forming minerals // 30th International Mineral Processing Congress (Cape Town, 18–22 October 2020). Cape Town, 2020. P. 2439–2458.
17. Shoppert A. A., Karimova L. M., Zakharyan D. V. Novel method for comprehensive processing of low-grade copper concentrate // Solid State Phenomena. 2018. Vol. 284. P. 856–862. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.284.856>.
18. Li Dong, Guo Xueyi, Xu Zhipeng, Xu Runze, Feng Qiming. Metal values separation from residue generated in alkali fusion-leaching of copper anode slime // Hydrometallurgy. 2016. Vol. 165. Part 2. P. 290–294. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.021>.
19. Vafaeian S., Ahmadian M., Rezaei B. Sulphuric acid leaching of mechanically activated copper sulphidic concentrate // Minerals Engineering. 2011. Vol. 24. Iss. 15. P. 1713–1716. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.010>.
20. Mohammadabad F. K., Hejazi S., Khaki J. V., Babakhani A. Mechanochemical leaching of chalcopryrite concentrate by sulfuric acid // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2016. Vol. 23. P. 380–388. <https://doi.org/10.1007/s12613-016-1247-7>.
21. Mussapyrova L., Nadirov R., Baláž P., Rajňák M., Bureš R., Baláž M. Selective room-temperature leaching of copper from mechanically activated copper smelter slag // Journal of Materials Research and Technology. 2021. Vol. 12. P. 2011–2025. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.090>.
22. Bai Yunlong, Wang Wei, Zhao Shanrong, lu Diankun, Xie Feng, Dreisinger D. Effect of mechanical activation on leaching behavior and mechanism of chalcopryrite // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2021. Vol. 43. Iss. 4. P. 440–452. <https://doi.org/10.1080/08827508.2021.1906239>.
23. Anderson C. G., Fayram T., Twidwell L. NSC Hydrometallurgical pressure oxidation of combined copper and molybdenum concentrates // Journal of Powder Metallurgy and Mining. 2013. Vol. 2. Iss. 3. <https://doi.org/10.4172/2168-9806.1000115>.
24. Sokić M., Marković B., Stanković S., Kamberović Ž., Štrbac N., Manojlović V., et al. Kinetics of chalcopryrite leaching by hydrogen peroxide in sulfuric acid // Metals. 2019. Vol. 9. Iss. 11. P. 1173. <https://doi.org/10.3390/met9111173>.
25. Olubambi P. A., Potgieter J. H. Investigations on the mechanisms of sulfuric acid leaching of chalcopryrite in the presence of hydrogen peroxide // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2009. Vol. 30. 327–345. <https://doi.org/10.1080/08827500902958191>.
26. Havlik T., Skrobán M. Acid leaching of chalcopryrite in the presence of ozone // Canadian Metallurgical Quarterly. 1990. Vol. 29. Iss. 2. P. 133–139. <https://doi.org/10.1179/cm.1990.29.2.133>.
27. Wang Jingxiu, Faraji F., Ghahreman A. Evaluation of ozone as an efficient and sustainable reagent for chalcopryrite leaching: process optimization and oxidative mechanism // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2021. Vol. 104. P. 333–344. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.08.036>.
28. Dutrizac J. E. The dissolution of chalcopryrite in ferric sulfate and ferric chloride media // Metallurgical Transactions B. 1981. Vol. 12. P. 371–378. <https://doi.org/10.1007/BF02654471>.
29. Anderson C. G. Industrial NSC hydrometallurgical precious metals recycle // SOJ Materials Science & Engineering. 2013. Vol. 1. Iss. 1. <https://doi.org/10.15226/sojmse.2013.00105>.
30. Neira A., Pizarro D., Quezada V., Velásquez-Yévenes L. Pretreatment of copper sulphide ores prior to heap leaching: a review // Metals. 2021. Vol. 11. Iss. 7. P. 1067. <https://doi.org/10.3390/met11071067>.
31. Sokić M., Stojanović J., Marković B., Bugarčić M., Štrbac N., Kamberović Z., et al. Effects of structural and textural grain characteristics on leaching of sulphide minerals from a polymetallic concentrate by sodium nitrate and sulphuric acid solution // Hemijska Industrija. 2017. Vol. 71. Iss. 6. P. 461–469. <https://doi.org/10.2298/HEMIND161130006S>.
32. Gericke M., Neale J. W., Van Staden P. A Mintek perspective of the past 25 years in minerals bioleaching // Journal South African Institute of Mining and Metallurgy. 2009. Vol. 109. Iss. 10. P. 567–585.
33. Van Staden P. J. The Mintek/Bactech copper bioleach

process // ALTA Copper Sulphides Symposium (Brisbane, 19–21 October 1998). Brisbane, 1998.

34. Ягудин Р. А., Ягутина Ю. Р., Емельяненко Е. А.

Технологические решения при переработке медноколчеданных руд // Горный журнал. 2014. № 7. С. 30–33.

References

1. Korneev S. I. International review of market of non-ferrous metals. *Tsvetnye metall.* 2020;11:4-7. (In Russ.).
2. Artykova A. V., Melamud V. S., Boduen A. Ya., Bulaev A. G. Two-stage leaching of copper-zinc concentrate containing tennantite. In: *Earth and Environmental Science: IOP Conference Series*. 2020;548:062042. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/548/6/062042>.
3. Mudd G. M., Jowitt S. M. Growing global copper resources, reserves and production: discovery is not the only control on supply. *Economic Geology*. 2018;113(6):1235-1267. <https://doi.org/10.5382/econgeo.2018.4590>.
4. Flores G. A., Risopatron C., Pease J. Processing of complex materials in the copper industry: challenges and opportunities ahead. *JOM*. 2020;72:3447-3461. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04255-9>.
5. Boduen A. Ya., Fokina S. B., Petrov G. V., Andreev Yu. V. Ammonia autoclave technology for the processing of low-grade concentrates generated in flotation concentration of cupriferous sandstones. *Obogashchenie rud*. 2019;2:33-38. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/or.2019.02.06>.
6. Boduen A. J., Ivanov B. S., Konovalov G. V. Influence of improvement of quality of copper concentrates on efficiency of their processing. *Zapiski Gornogo Instituta = Journal of Mining Institute*. 2011;192:46-48. (In Russ.).
7. Zaitsev P. V., Shneerson Ya. M. Autoclave processing of copper-bearing materials. *Tsvetnye metall.* 2016;1:26-31. <https://doi.org/10.17580/tsm.2016.01.04>.
8. Sinisalo P., Lundström M. Refining approaches in the platinum group metal processing value chain – a review. *Metals*. 2018;8(4):203. <https://doi.org/10.3390/met8040203>.
9. Wieszczucka K. Wastes generated by mineral extraction industries. *Physical Sciences Reviews*. 2018;3(6). <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0026>.
10. Weidenbach M., Dunn G., Teo Yong Yong. Removal of impurities from copper sulfide mineral concentrates. In: *ALTA 7th Nickel-Cobalt-Copper Conference*. 21–28 May 2016, Perth. Perth; 2016.
11. Lundström M., Liipo J., Karonen J., Aromaa J. Dissolution of six sulfide concentrates in the Hydrocopper environment. In: *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Base Metals Conference*. 2009;127-138. Available from: http://www.saimm.co.za/Conferences/BM2009/127-138_Lundstrom.pdf [Accessed 4th March 2021].
12. Sammut D., Welham N. J. The Intec copper process: a detailed environmental analysis. In: *Green Processing Conference*. 29–31 May 2002, Cairns. Cairns; 2002, p. 115-124.
13. Hourn M., Turner D. W. Commercialisation of Albion process. In: *ALTA Nickel-Cobalt-Copper, Uranium & Gold Conference*. June 2012, Perth. Perth; 2012.
14. Senchenko A. Y., Aksenov A. V., Vasiliev A. A., Seredkin Y. G. Technology for processing of refractory gold-containing concentrates based on ultrafine grinding and atmospheric oxidation. In: *28th International Mineral Processing Congress Proceedings*. 11–15 September 2016, Quebec. Quebec; 2016.
15. Senchenko A. Y., Aksenov A. V., Vasiliev A. A., Seredkin Y. G. Albion process capabilities for processing of feed materials different in their composition. In: *29th International Mineral Processing Congress*. 24–26 September 2018, Moscow. M.; 2018.
16. Senchenko A. Y., Seredkin Y. G., Aksenov A. V., Vasiliev A. A. Processing of a refractory concentrate with high gold content in sulphides and rock-forming minerals. In: *30th International Mineral Processing Congress*. 18–22 October 2020, Cape Town. Cape Town; 2020, p. 2439-2458.
17. Shoppert A. A., Karimova L. M., Zakharyan D. V. Novel method for comprehensive processing of low-grade copper concentrate. *Solid State Phenomena*. 2018;284:856-862. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.284.856>.
18. Li Dong, Guo Xueyi, Xu Zhipeng, Xu Runze, Feng Qiming. 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>.
19. Vafaeian S., Ahmadian M., Rezaei B. Sulphuric acid leaching of mechanically activated copper sulphidic concentrate. *Minerals Engineering*. 2011;24(15):1713-1716. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.010>.
20. Mohammadabad F. K., Hejazi S., Khaki J. V., Babakhani A. Mechanochemical leaching of chalcopyrite concentrate by sulfuric acid. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2016;23:380-388. <https://doi.org/10.1007/s12613-016-1247-7>.
21. Mussapyrova L., Nadirov R., Baláž P., Rajňák M., Bureš R., Baláž M. Selective room-temperature leaching of copper from mechanically activated copper smelter slag. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021;12:2011-2025. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.090>.
22. Bai Yunlong, Wang Wei, Zhao Shanrong, Lu Diankun, Xie Feng, Dreisinger D. Effect of mechanical activation on leaching behavior and mechanism of chalcopyrite. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2021;43(4):440-452. <https://doi.org/10.1080/08827508.2021.1906239>.
23. Anderson C. G., Fayram T., Twidwell L. NSC Hydro-metallurgical pressure oxidation of combined copper and molybdenum concentrates. *Journal of Powder Metallurgy and Mining*. 2013;2(3). <https://doi.org/10.4172/2168-9806.1000115>.
24. Sokić M., Marković B., Stanković S., Kamberović Ž., Štrbac N., Manojlović V., et al. Kinetics of chalcopyrite leaching by hydrogen peroxide in sulfuric acid. *Metals*. 2019;9(11):1173. <https://doi.org/10.3390/met9111173>.
25. Olubambi P. A., Potgieter J. H. Investigations on the mechanisms of sulfuric acid leaching of chalcopyrite in the

presence of hydrogen peroxide. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2009;30:327-345. <https://doi.org/10.1080/08827500902958191>.

26. Havlik T., Skrobjan M. Acid leaching of chalcopirite in the presence of ozone. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1990;29(2):133-139.

<https://doi.org/10.1179/cmqr.1990.29.2.133>.

27. Wang Jingxiu, Faraji F., Ghahreman A. Evaluation of ozone as an efficient and sustainable reagent for chalcopirite leaching: process optimization and oxidative mechanism. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021;104:333-344.

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.08.036>.

28. Dutrizac J. E. The dissolution of chalcopirite in ferric sulfate and ferric chloride media. *Metallurgical Transactions B*. 1981;12:371-378. <https://doi.org/10.1007/BF02654471>.

29. Anderson C. G. Industrial NSC hydrometallurgical precious metals recycle. *SOJ Materials Science & Engineering*. 2013;1(1). <https://doi.org/10.15226/sojmse.2013.00105>.

30. Neira A., Pizarro D., Quezada V., Velásquez-Yévenes L. Pretreatment of copper sulphide ores prior to heap leaching: a review. *Metals*. 2021;11(7):1067. <https://doi.org/10.3390/met11071067>.

31. Sokić M., Stojanović J., Marković B., Bugarčić M., Štrbac N., Kamberović Z., et al. Effects of structural and textural grain characteristics on leaching of sulphide minerals from a polymetallic concentrate by sodium nitrate and sulphuric acid solution. *Hemijska Industrija*. 2017;71(6):461-469.

<https://doi.org/10.2298/HEMIND161130006S>.

32. Gericke M., Neale J. W., Van Staden P. A Mintek perspective of the past 25 years in minerals bioleaching. *Journal South African Institute of Mining and Metallurgy*. 2009;109(10):567-585.

33. Van Staden P. J. The Mintek/Bactech copper bioleach process. In: *ALTA Copper Sulphides Symposium*. 19–21 October 1998, Brisbane. Brisbane; 1998.

34. Yagudin R. A., Yagudina Yu. R., Emelianenko E. A. Process solution in pyrite copper ore processing. *Gornyj zhurnal*. 2014;7:30-33. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Васильева Анна Андреевна,

аспирант,
Санкт-Петербургский горный университет,
199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., 2,
Россия

Бодуэн Анна Ярославовна,

кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры металлургии,
Санкт-Петербургский горный университет,
199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., 2,
Россия

Васильев Роман Евгеньевич,

аспирант,
Санкт-Петербургский горный университет,
199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., 2,
Россия

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anna A. Vasilieva,

Postgraduate Student,
St. Petersburg Mining University,
2, 21st Line, St. Petersburg 199106, Russia

Anna Ya. Boduen,

Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor,
Associate Professor of the Metallurgy Department,
St. Petersburg Mining University,
2, 21st Line, St. Petersburg 199106, Russia

Roman E. Vasiliev,

Postgraduate Student,
St. Petersburg Mining University,
2, 21st Line, St. Petersburg 199106, Russia

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict of interests

The authors declare no conflicts of interests.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Информация о статье

Статья поступила в редакцию 12.04.2022; одобрена после рецензирования 12.05.2022; принята к публикации 08.06.2022.

Information about the article

The article was submitted 12.04.2022; approved after reviewing 12.05.2022; accepted for publication 08.06.2022.