

МЕТАЛЛУРГИЯ

Научная статья

УДК 669.33:669.213.63:669.054.83

EDN: UYMDXG

DOI: 10.21285/1814-3520-2024-3-547-561



Гидротермальное осаждение меди из растворов выщелачивания металлургических пылей

А.А. Ковязин^{1✉}, К.Л. Тимофеев², Г.И. Мальцев³, С.А. Краюхин⁴^{1,2}Акционерное общество «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия^{2,4}Технический университет Уральской горно-металлургической компании, Верхняя Пышма, Россия³Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Резюме. Цель – выявление основных закономерностей гидротермального осаждения меди из ранее неизученных серно-азотнокислых и сульфатных растворов атмосферной и автоклавной переработки металлургических пылей. В качестве сульфидизатора использован пирит. Химический элементный состав продуктов определяли методами рентгенофлуоресцентной, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, а также атомно-абсорбционным анализом. Установлено, что осаждение меди по предлагаемой технологии позволяет достичь более 95%-го ее извлечения. Для сульфатных растворов с высокой концентрацией мышьяка предложена двухстадийная схема окислительно-гидротермальной обработки со следующими параметрами: температура 180°C, продолжительность 2 ч, расход кислорода 0,026 дм³/г пирита (для 1-й стадии), 200°C и 2 ч (для 2-й). Извлечение в кек составило 95,4% меди (в виде Cu₂S) и 91,4% мышьяка (в виде FeAsO₄), что позволило в дальнейшем разделить данные металлы флотацией. При автоклавной обработке Cu-Zn-Fe-As-NO₃⁻ раствора в присутствии пирита при 180–220°C получены значения энергии активации (кДж/моль), отвечающие кинетическому режиму, рассчитанные по двум методикам: 64,6 (по классической), 60,5 (по модели сжимающегося ядра). Также определены кинетические параметры систем CuSO₄-H₂SO₄-FeS₂-H₂O и CuNO₃-H₂SO₄-FeS₂-H₂O. Показано, что при флотационном обогащении кеков автоклавного осаждения меди достигается высокая степень разделения Cu и As; извлечение, %, составило: Cu > 95%, As – < 5. Драгоценные металлы из пирита переходят во флотоконцентрат на 92,7% (Au) и 96,5% (Ag). Определен состав получаемого флотоконцентрата, %: 12 Cu; 37 Fe; 38 S; 13 прочие. Показано, что получение более кондиционного по меди продукта возможно при разделении флотоконцентрата на пиритный и медный концентраты и проведении дополнительной флотации первичного медного концентрата в щелочной среде с добавлением извести. Таким образом, выявлены основные закономерности гидротермального осаждения меди из серно-азотнокислых и сульфатных растворов атмосферной и автоклавной переработки металлургических пылей.

Ключевые слова: гидротермальная металлургия меди, раствор, кек, автоклав, осаждение, мышьяк, концентрат

Для цитирования: Ковязин А.А., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Краюхин С.А. Гидротермальное осаждение меди из растворов выщелачивания металлургических пылей // iPolytech Journal. 2024. Т. 28. № 3. С. 547–561. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2024-3-547-561>. EDN: UYMDXG

METALLURGY

Original article

Hydrothermal precipitation of copper from leaching solutions of metallurgical dusts

Anton A. Kovyazin^{1✉}, Konstantin L. Timofeev², Gennady I. Maltsev³,
Sergey A. Krayukhin⁴^{1,2}Joint Stock Company Uralelectromed, Verkhnyaya Pyshma, Russia^{2,4}Technical University of the Ural Mining and Metallurgical Company, Verkhnyaya Pyshma, Russia³Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Abstract. In this work, we aim to establish the main regularities of hydrothermal precipitation of copper from the previously unstudied sulfuric-nitric acid and sulfate solutions of atmospheric and autoclave processing of metallurgical dusts. Pyrite was used as a sulfidizer. The elemental composition of the products was determined by X-ray fluorescence, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, and atomic absorption analysis.

It was found that copper precipitation by the proposed technology enables its recovery at a level of more than 95%. For sulfate solutions with a high arsenic concentration, a two-stage scheme of oxidation-hydrothermal treatment with the following parameters was proposed: temperature 180°C, duration 2 h, oxygen consumption 0.026 dm³/g pyrite (for the 1st stage), and 200°C and 2 h (for the 2nd stage). Extraction in the cake amounted to 95.4% of copper (in the form of Cu₂S) and 91.4% of arsenic (in the form of FeAsO₄), which allowed further separation of these metals by flotation. An autoclave treatment of a Cu–Zn–Fe–As–NO₃ solution in the presence of pyrite at 180–220°C produced the activation energy values (kJ/mol) corresponding to the kinetic regime calculated by the two methods: 64.6 by the conventional method and 60.5 by the shrinking core model. The kinetic parameters of CuSO₄–H₂SO₄–FeS₂–H₂O and CuNO₃–H₂SO₄–FeS₂–H₂O systems were also determined. Flotation enrichment of copper autoclave precipitation cake was shown to result in a high degree of Cu and As separation, with the recovery amounting to Cu > 95% and As < 5%. Precious metals contained in pyrite are transferred to a flotation concentrate by 92.7% (Au) and 96.5% (Ag). The composition of the resulting flotation concentrate comprised (%): 12 Cu; 37 Fe; 38 S; 13 other elements. It is shown that, in order to obtain a product with the required content of copper, flotation concentrate should be separated into pyrite and copper concentrates followed by an additional flotation of primary copper concentrate in an alkaline medium in the presence of lime. Hence, our study has established the main regularities of hydrothermal precipitation of copper from the sulfuric-nitric acid and sulfate solutions of atmospheric and autoclave processing of metallurgical dusts.

Keywords: copper hydrometallurgy, solution, cake, autoclave, deposition, arsenic, concentrate

For citation: Kovyazin A.A., Timofeev K.L., Maltsev G.I., Krayukhin S.A. Hydrothermal precipitation of copper from leaching solutions of metallurgical dusts. *iPolytech Journal*. 2024;28(2):547-561. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2024-3-547-561>. EDN: UYMDXG.

ВВЕДЕНИЕ

При работе медеплавильных печей образуется большое количество тонкодисперсной пыли, улавливаемой специальными аппаратами, работающими по схемам сухой или мокрой газоочистки [1–3]. Высокая экологическая опасность полиметаллических отходов требует специальной и дорогостоящей их дезактивации, что удорожает процесс захоронения [4–6]. Целесообразным решением проблемы утилизации металлургических отходов представляется их комплексная переработка, чему посвящены многочисленные поиски направлений, методов и конструктивных решений на специализированных предприятиях [7–9]. В состав тонкой пыли медеплавильных предприятий входят цинк, медь, свинец, представляющие практический интерес для последующего их использования в металлургических переделах, и мышьяк, требующий извлечения и перевода в малотоксичные формы [10–12]. Для переработки полиметаллических промпродуктов используют различные физико-химические процессы – пирометаллургические (плавка в шахтных, отражательных, вращающихся и электропечах) [13–15], гидрометаллургические (кислотное, солевое, щелочное, бактериальное выщелачивание, использование органических растворителей) [16–18], электрохимические (электролиз) [19–21], обладающие кроме достоинств еще и недостатками: ограничениями по исходному составу сырья; сравнительно большим рас-

ходом топлива и электроэнергии; высокой запыленностью газов, требующей применения сложной системы пылеулавливания; необходимостью утилизации сульфат-ионов из больших объемов растворов выщелачивания; потерями дорогостоящих реагентов при регенерации растворов; выделением газообразных продуктов реакции.

Авторами настоящей работы [16, 22] разработаны технологические схемы переработки пылей различного состава, %: 10–12 Zn; 11–13 Pb; 8–15 Cu; 12–14 Fe; 5–10 As, позволяющие количественно (92–95%) извлечь цинк и медь в раствор, а свинец оставить в нерастворимом остатке. Для переработки пылей предлагаются технологии автоклавного и атмосферного выщелачивания, в том числе в смешанных сульфатно-нитратных растворах. Предложена технологическая схема переработки металлургической пыли серно-азотнокислым раствором с получением свинцового концентрата и растворов сложного состава (рис. 1), в которых присутствуют медь, цинк, мышьяк, а также сульфат- и нитрат-ионы. Селективное извлечение меди из данных растворов с последующим переводом мышьяка в малотоксичный продукт представляет научный и технологический интерес.

Технологии электрохимического [23, 24], сорбционного [25, 26] и экстракционного [27, 28] извлечения чистой меди из растворов обладают рядом недостатков, среди которых:

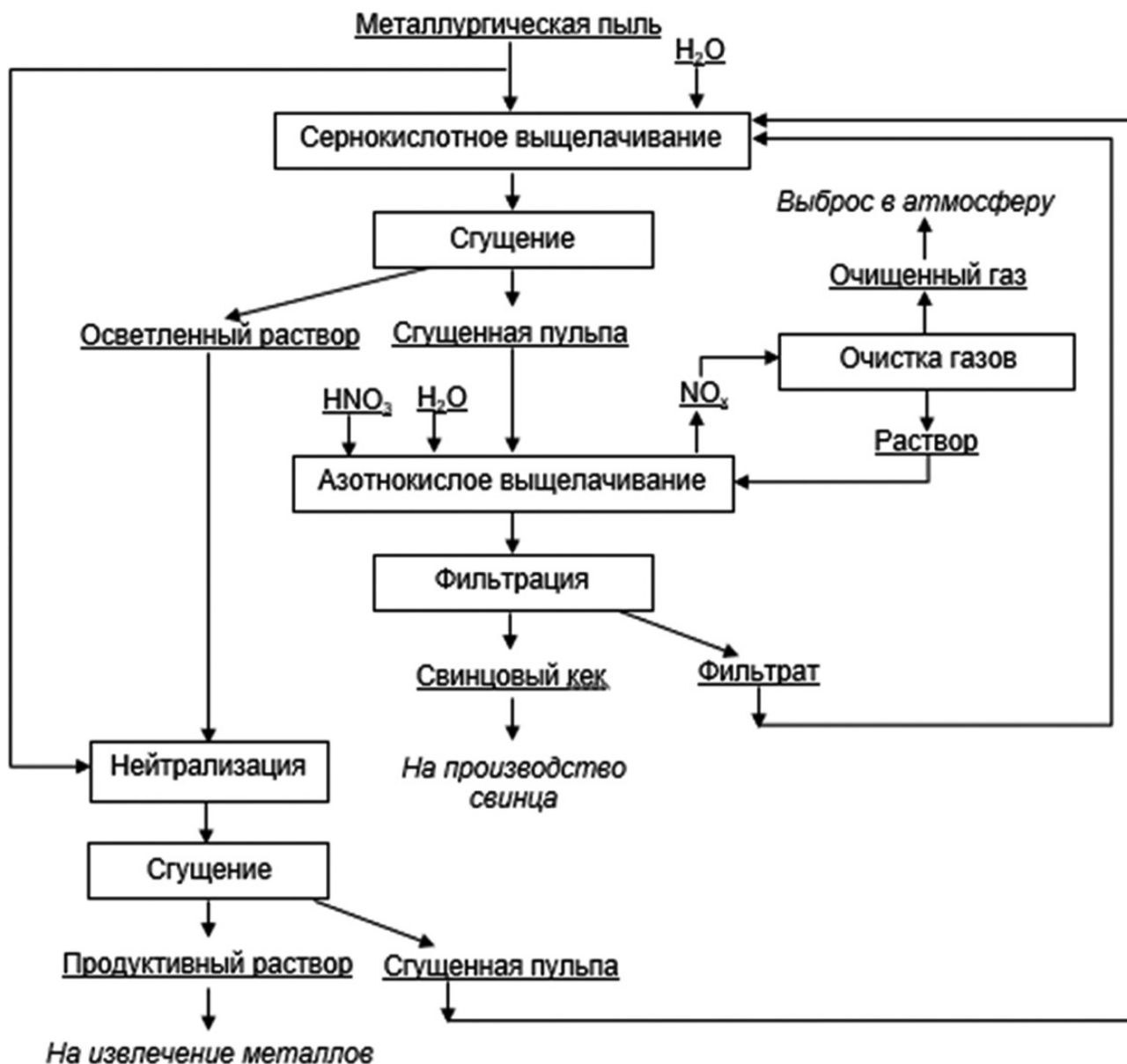


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема серно-азотнокислого выщелачивания металлургических пылей
Fig. 1. Process flow diagram of sulphuric-nitric acid leaching of metallurgical dusts

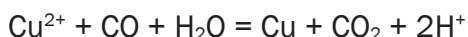
- низкая селективность;
- внесение с реагентами дополнительных примесей;
- многостадийность и сложность аппаратного оформления отдельных переделов.

Альтернативой указанных методов являются различные способы ее химического восстановления из растворов с последующим осаждением.

Цементация меди. Осаждение на железе – наиболее распространенный и простой способ [29, 30]. На практике используют железный лом, обезлуженную консервную жесть, жестяную обрезь, губчатое железо. Тяжелый скрап (рельсы, плиты, трубы, отлив-

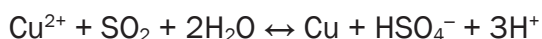
ки и другое), несмотря на низкую стоимость, практически не применяется в связи с малой реакционной поверхностью. При достаточной технологичности и рентабельности не получается товарная по чистоте медь, что требует ее дальнейшей переработки. Получение качественного осадка (90% Cu) с приемлемыми технико-экономическими показателями возможно только из чистых и богатых по меди растворов высокосортным осадителем при тщательном технологическом контроле процесса. Цементация на железосодержащих осадителях практически неприемлема для богатых мышьяком растворов из-за выделения ядовитого арсина (H_2As).

Автоклавное осаждение меди газообразными восстановителями (водород, монооксид углерода, сернистый газ). $T \geq 150^\circ\text{C}$ и избыточное давление ($P \geq 0,7$ МПа) газов-восстановителей обеспечивают высокую скорость селективного выделения меди с весьма высокой скоростью. Повышение производительности позволяет сократить производственные площади, снизить трудовые затраты, регулировать качество конечного продукта (порошка). Водород применяется в широком диапазоне pH, не загрязняет раствор примесями. К недостаткам следует отнести повышенную взрыво- и пожароопасность. Для регулирования размера частиц осадка в раствор добавляют медный порошок или полиакриламид: с увеличением количества «затравки» дисперсность порошка металла возрастает [31, 32]. Осаждение меди из серноокислых растворов при восстановлении монооксидом углерода:



Скорость восстановления ионов Cu^{2+} оксидом углерода ниже, чем водородом. Недостатком восстановителя является его токсичность; преимущество метода – в малом материально- и энергоемкости процесса, высокой селективности, позволяющей отделить медь от никеля, кобальта, железа и серы в одном технологическом цикле [33, 34].

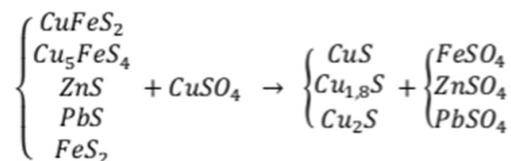
Восстановление меди сернистым ангидридом протекает по реакции:



При наличии сернистого ангидрида термодинамически устойчивой фазой является только металлическая медь, за исключением случаев низкого парциального давления SO_2 и высокой концентрации ионов HSO_4^- или SO_4^{2-} . Восстановление возможно при $\text{pH} = 0-2$. В интервале $\text{pH} = 3-5$, наряду с медью, может осаждаться закись меди, восстановление которой затруднительно вследствие низких кинетических характеристик [35, 36].

Перспективным представляется гидротермальное осаждение (ГТО), позволяющее получать медьсодержащий продукт, пригодный к переработке в плавке на штейн. Гидротермальное осаждение осуществляется посредством комплекса обменных реакций

с участием Cu^{2+} и сульфидов, которые происходят в автоклавных условиях при температурах выше 150°C и давлении выше 0,6 МПа:



В результате исходные минералы, первичные сульфиды (халькопирит, борнит) переходят в форму вторичных сульфидов (ковеллин, дигенит, халькозин) в составе кека, а в растворе концентрируются железо и цинк. К достоинствам ГТО относится использование пиритных хвостов, получаемых в процессе флотационного обогащения медных и медно-цинковых сульфидных руд. Вовлечение последних позволяет, наряду с эффективным осаждением меди, доизвлекать из них ассоциированные драгоценные металлы [37, 38].

Цель выполненного исследования – выявление основных закономерностей гидротермального осаждения меди из растворов атмосферного и автоклавного серноокислотного выщелачивания металлургических пылей и ранее не изучавшихся серно-азотнокислых растворов с последующим выделением медного концентрата, пригодного для пирометаллургической переработки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили:

– растворы выщелачивания металлургических пылей состава с содержанием г/дм³ после:

а) автоклавного выщелачивания: 10 Cu; 15 Zn; 3 Fe;

б) серноокислотного выщелачивания: 8,2 Cu; 21,8 Zn; 3,1 Fe; 16,3 As; 50 H₂SO₄;

в) серно-азотнокислого выщелачивания: 10 Cu; 15 As; 50 H₂SO₄; 5 HNO₃;

– сульфидизатор – пирит фракции – 0,071 мм с содержанием 98% основного вещества следующего состава, %: 47–57 S; 39,9–50,3 Fe; 2,1–7,7 O; 0,5–0,6 Si; 0,2–0,3 Mg; 0,3–0,5 Al.

Эксперименты проводили в автоклаве: температура составляла 180–220 °C; давление кислорода $P(\text{O}_2) = 0-0,8$ МПа; без пирита и с пиритом при Ж:Т = 6:12; без добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ)

и с лигносульфонатом; продолжительность $\tau = 1\text{--}2$ ч; интенсивность перемешивания $V = 70$ рад·с⁻¹. Растворы автоклавного выщелачивания практически не содержали мышьяк ($< 0,5$ г/дм³).

Полученные после автоклавного выщелачивания и осаждения растворы и кеки анализировали на элементный и фазовый составы. Использованы аттестованные физико-химические методы: рентгеновской спектроскопии (рентгеновский дифрактометр EDX-7000, Shimadzu), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (Agilent 5800), атомно-абсорбционного анализа (анализатор novAA 300).

Для анализа скорости и константы скорости процесса осаждения меди использовали:

- классическое уравнение:

$$dC/d\tau = k(C_{\text{исх}} - C_{\tau}), \quad (1)$$

где $dC/d\tau$ – скорость осаждения меди; k – константа скорости, с⁻¹; $C_{\text{исх}}$, C_{τ} – концентрация меди исходная и на момент времени τ ;

- уравнение модели сжимающегося ядра:

$$k \cdot \tau = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}, \quad (2)$$

где α – степень осаждения меди.

Энергию активации (E , Дж/моль) определяли по уравнению Аррениуса:

$$E = [R \cdot \ln(k_2/k_1) \cdot T_1 \cdot T_2] / (T_2 - T_1), \quad (3)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости при температуре T_1 и T_2 ; R – газовая постоянная.

При графическом способе определения энергии активации в координатах « $\ln k - 1/T$ » получается прямая линия, тангенс угла наклона которой, рассчитанный по отношению катетов треугольника, равен:

$$\text{tg} \gamma = E/R. \quad (4)$$

Количественно процесс осаждения меди описывали по методу начальных скоростей следующими уравнениями:

$$\omega_c = d\alpha/d\tau = K_c \cdot S \cdot C_o^n; \quad (5)$$

$$\omega_v = d\alpha/d\tau = K_v \cdot S \cdot V^p, \quad (6)$$

где скорость осаждения меди ($\omega_{c,v}$, с⁻¹) при τ (с), концентрации реагента (C_o , моль/дм³), скорости перемешивания пульпы (V , рад·с⁻¹); константе скорости реакции ($K_{c,v}$) при изменении соответствующего параметра; поверхность дисперсной фазы (S , дм²); порядок реакции по концентрации реагента (n_c); кажущийся «порядок реакции» (p_v).

Значения n_c , p_v определяют по уравнениям:

$$n_c = \Delta \lg \omega / \Delta \lg C_{o(V,T)}; \quad (7)$$

$$p_v = \Delta \lg \omega / \Delta \lg V. \quad (8)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждение меди из раствора автоклавной переработки металлургической пыли.

При обработке раствора автоклавного выщелачивания без добавления пирита получили осадок красного цвета, содержащего гидролизованное железо. Для оценки степени соосаждения меди с осадком железа и эффективности использования сульфидизатора при ГТО проведены эксперименты с добавлением пирита и без него при базовых значениях параметров: $T = 180^\circ\text{C}$; Ж:Т = 12 (пирит/медь = 8,3 г/г); $V = 70$ рад·с⁻¹, $\tau = 1$ ч (табл. 1).

Установлено, что в интервале температур $150\text{--}220^\circ\text{C}$ введение в систему пирита повысило степень осаждения меди с 1,5–4,5% до 7,3–82,3%. В растворе без сульфидизатора железо осаждается на 13,5–25,8% в виде гидроксида и основного сульфата, при наличии пирита извлечение железа в раствор составило до 8%.

Показано, что уменьшение Ж:Т до 6 (пирит/медь = 16,6 г/г), добавление ПАВ для удаления с поверхности частиц дисперсной фазы элементной серы, механическая активация поверхности пирита и увеличение продолжительности процесса при $T = 180^\circ\text{C}$

Таблица 1. Показатели процесса осаждения металлов без сульфидизатора и с пиритом
Table 1. Indicators of the sulphidizer-free metal deposition process with pyrite

T, °C	Осаждения металлов без сульфидизатора/с пиритом, %		
	Cu	Fe	Содержание Cu в кеке, %
150	1,5/7,3	13,5/–	6,3/0,87
180	2,3/26,3	15,4/–	10,7/3,06
200	3,3/56,1	17,8/–	15,3/6,31
220	4,5/82,3	25,8/–	20,4/8,99

увеличивают степень осаждения меди на 1,8–22,7% и снижают содержание меди в кеке до 1,39% по сравнению с базовым вариантом (табл. 2).

В результате установлено, что для растворов автоклавного выщелачивания при отсутствии мышьяка в растворах (содержание As до 0,5 г/дм³) оптимальным является проведение операции осаждения меди при температуре 220 °С, Ж:Т = 6:1, в течение 2 ч, при данных параметрах осаждение меди из раствора составило 96% при содержании меди в кеке 5,2%. Анализ фазового состава кека после автоклавного осаждения меди без использования ПАВ выявил присутствие CuS, Cu₂S, Cu_{1,84}S, Fe₂O₃, SiO₂. Значимого количества серы элементной не обнаружено; медь представлена сульфидами меди (I), (II); железо присутствует в виде непрореагировавшего пирита, часть – в виде гидролизованного или окисленного железа (III).

Осаждение меди из раствора автоклавной переработки металлургической пыли. Растворы сернокислотного выщелачивания с высоким содержанием мышьяка (16,3 г/дм³ As), в отличие от автоклавного, обрабатывали пиритом при $T = 200\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 0\text{--}0,8\text{ МПа}$, пирит/медь = 12,5–25 г/г (табл. 3).

Увеличение соотношения пирит/медь, г/г: 12,5–25 ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$); 12,5–25 ($T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$), повышает степень осаждения меди, %: 31,9–55,7; 32,1–92,4 соответственно. Мышьяк осаждается пропорционально извлечению

меди из раствора. Концентрация меди в растворе снизилась с 8,2 до 0,5 г/дм³, содержание меди в осадке возросло с 0,6 до 4,5%. При добавлении кислорода в диапазоне 0,3–0,8 МПа степень осаждения меди снижается в интервале 32,1–8,9%, в то время как извлечение мышьяка в форме арсената железа (III) увеличивается в диапазоне 3,9–27,8%.

Для разделения меди и мышьяка предложено двухстадийное осаждение в режимах автоклавного окислительного выщелачивания и гидротермальной обработки в одном аппарате, что значительно снижает расходы на охлаждение и нагрев автоклава и исключает промежуточную фильтрацию. На первой стадии предусмотрено окисление пирита с переводом железа в раствор, для осаждения мышьяка в виде арсената железа FeAsO₄ при молярном соотношении Fe:As = 4:1. На второй стадии при гидротермальной обработке осаждают медь в виде сульфида на поверхности пирита.

Параметры первой стадии – окислительное выщелачивание: $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P(\text{O}_2) = 1,0\text{ МПа}$; FeS₂/Cu = 12,5 г/г. После окончания первой стадии избыток давления удаляется из автоклава. Параметры второй стадии – гидротермальное осаждение: $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 120\text{ мин}$. Проведены эксперименты с продолжительностью первой стадии 15 и 120 мин. Пробы отбирали по окончании первой стадии и через 60 мин после начала второй (табл. 4).

Таблица 2. Показатели процесса осаждения меди с пиритом

Table 2. Indicators of the copper deposition process with pyrite

Показатель процесса	Параметр процесса				
	Базовый (180 °С)	Ж:Т = 6:1	Добавка ПАВ	Механическая активация	$\tau = 2\text{ ч}$
Осаждение Cu, %	26,3	49,0	32,8	28,1	29,5
Содержание Cu в кеке, %	3,06	1,39	2,42	2,78	2,64

Таблица 3. Результаты гидротермального осаждения и автоклавной обработки

Table 3. Results of hydrothermal deposition and pressure treatment

Параметры			Осаждение Cu/As, %	Извлечение Fe в раствор, %
T, °C	P(O ₂), МПа	FeS ₂ /Cu, г/г		
200	0	12,5	31,9/33,1	10,2
		20	51,4/41,1	3,5
		25	55,7/44,9	2,4
220	0,3	12,5	32,1/3,9	44,4
	0,8		8,9/27,8	40,2
	0		76,3/10,6	16,5
		15,0	92,4/25,3	13,6

Таблица 4. Состав растворов при двухстадийной обработке
Table 4. Solution composition under two-stage treatment

1 стадия – 15 мин	Содержание, г/дм ³				1 стадия – 120 мин	Содержание, г/дм ³			
	Cu	Fe	Zn	As		Cu	Fe	Zn	As
Исходный раствор	8,2	3,1	21,8	16,3	Исходный раствор	8,2	3,1	21,8	16,3
Проба 15 мин	8,0	7,4	20,9	9,5	Проба 120 мин	8,5	21,7	21,1	3,1
2 стадия (ГТО)					2 стадия (ГТО)				
Проба 60 мин	6,7	18,1	21,2	4,5	Проба 60 мин	7,1	25,6	21,6	2,9
Фильтрат 120 мин	3,5	19,7	21,1	1,4	Фильтрат 120 мин	5,1	23,8	21,3	0,8

На первой стадии выщелачивания окисляется основная масса пирита, создавая дефицит сульфидного реагента для гидротермального осаждения меди. Продолжительность выщелачивания практически не влияет на концентрацию меди в растворе (8,0–8,5 г/дм³), но значительно снижает концентрацию мышьяка: с 16,3 г/дм³ до 9,5–3,1 г/дм³.

При последующей гидротермальной обработке концентрация мышьяка продолжает снижаться с 9,5 г/дм³ до 4,5–1,4 г/дм³ (τ = 15 мин) и с 3,1 г/дм³ до 2,9–0,8 г/дм³ (τ = 120 мин) через 60 и 120 мин соответственно. Осаждение мышьяка на стадии ГТО, вероятно, связано с продолжением реакции образования арсената железа в растворе из окисленных соединений железа (III) и мышьяка (V).

Высокая остаточная концентрация меди (3,5–5,1 г/дм³) после ГТО обусловлена недостатком сульфидов и пассивацией их поверхности, на которой происходит осаждение. Для количественного двухстадийного выделения меди на непрореагировавшем пирите и мышьяка использовали кислород в количестве 0,025–0,045 дм³/г от загружаемого пирита (FeS₂/Cu = 12,5 г/г). Параметры проведения первой/второй стадий: T = 180/200 °C; P(O₂) = 0,5/0 МПа; τ = 120/120 мин приведены в табл. 5, на рис. 2 кривые 1, 3.

При повышении удельного расхода кислорода в интервале 0,025–0,045 дм³/г степень осаждения меди/мышьяка изменяется в диапазоне, %: 95,4–79,5 и 91,4–98,6 соответственно. При увеличении удельной загрузки пирита FeS₂/Cu = 15 г/г при расходе кислорода 0,025–0,03 дм³/г степень извлечения

(%) меди/мышьяка повышается до 95,7–92,9/96,5–97,4 (рис. 2, кривые 2, 4). За счет увеличения количества загружаемого пирита снижается содержание меди в кеке и ее концентрация в пенном продукте, что сокращает варианты вовлечения флотационного продукта в существующие технологии переработки.

Состав кека, полученного при двухстадийном осаждении меди, %, следующий: 39,6–46,2 Fe; 3,9–8,3 Cu; 5,7–8,1 As. Фазовый состав кека представлен пиритом, сульфидами меди, арсенатом железа. Присутствуют частицы пирита с высоким содержанием примесей, %: 26,9 Cu; 9,0 As,

Извлечение, %

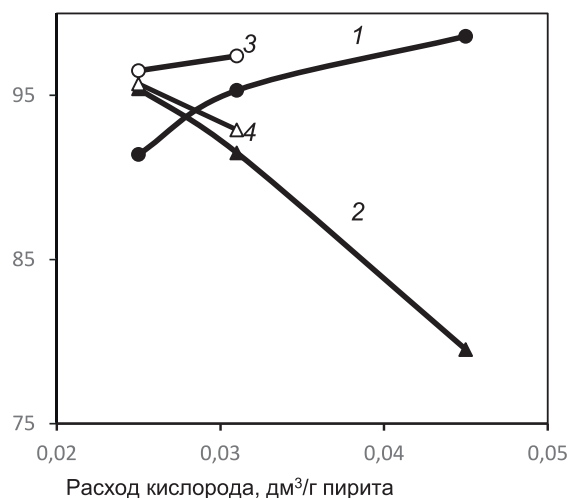


Рис. 2. Зависимость извлечения в кек мышьяка (1, 3) и меди (2, 4) от удельного расхода кислорода при FeS₂/Cu, г/г: 12,5 (1, 2); 15 (3, 4)

Fig. 2. Dependence of arsenic (1, 3) and copper (2, 4) extraction into cake on specific oxygen consumption at FeS₂/Cu, g/g: 12.5 (1, 2); 15 (3, 4)

Таблица 5. Результаты двухстадийной обработки раствора после ГТО
Table 5. Solution two-stage treatment results after hydrothermal deposition

Расход O ₂ , дм ³ /г	Осаждение Cu/As, %	Выход кека, %	Состав кека/фильтрата, % / г/дм ³		
			Cu	Fe	As
0,025	95,4/91,4	117,6	5,2/0,3	17,1/10,2	5,7/1,2
0,031	91,5/95,3	119,6	5,1/0,6	17,6/9,0	7,9/0,7
0,045	79,5/98,6	112,8	3,9/1,4	18,0/7,8	8,1/0,2

образующиеся при соосаждении мышьяка, что ухудшает качество получаемого медного продукта и снижает степень разделения меди и мышьяка из металлургической пыли.

Осаждение меди из раствора автоклавной переработки металлургической пыли.

Для получения кондиционного медного концентрата металлургические пыли перерабатывают в серно-азотнокислых растворах, в которые переходят медь, мышьяк, цинк с их последующим разделением ГТО в автоклаве. В растворах выщелачивания часть мышьяка (V) и железа (III) уже окислены, а присутствие нитрат-ионов позволит получить необходимый избыток железа в растворе при окислении пирита для осаждения мышьяка в форме FeAsO_4 , с максимальным разделением мышьяка и меди, ранее перешедшими в раствор.

Различают две стадии процесса, связанные с окислением пирита, интенсивным осаждением меди как на поверхности пирита, так и на поверхности образующихся соединений (9), (10), продолжением взаимодействия меди с сульфидными минералами и осаждением сульфида меди (I) (11):

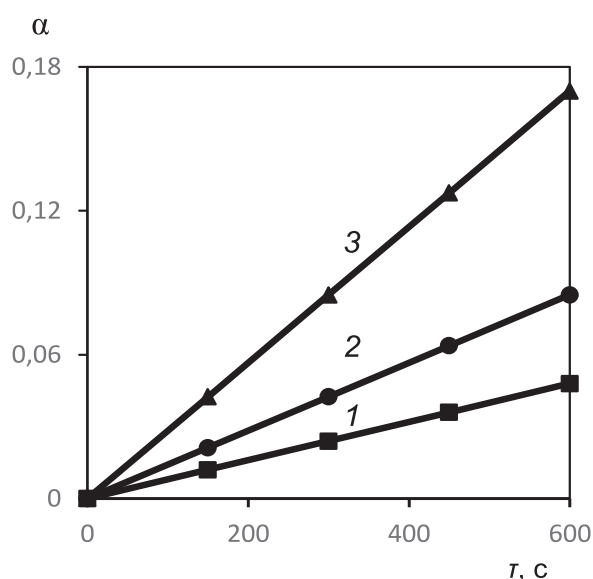
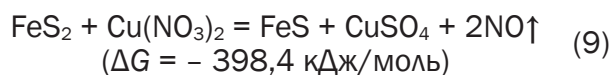
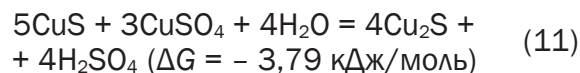


Рис. 3. Зависимость степени осаждения меди от продолжительности при температуре, °C: 180 (1); 200 (2); 220 (3)

Fig. 3. Dependence of the copper deposition degree on duration at temperature, °C: 180° (1); 200° (2); 220° (3)



Для системы состава, г/дм³: 10 Cu; 50 H₂SO₄; 5 NO₃⁻, с параметрами $V = 70 \text{ рад}\cdot\text{с}^{-1}$, $T = 180\text{--}220^\circ\text{C}$, загрузка пирита 15 г/г меди изучена зависимость степени осаждения меди от продолжительности процесса (рис. 3).

Энергия активации (кДж/моль), рассчитанная по различным методикам, составила 64,6 (по классической) и 60,5 (по методике сжимающегося ядра), см. рис. 4. Это соответствует кинетическому режиму осаждения меди.

При базовом варианте системы ($V = 70 \text{ рад}\cdot\text{с}^{-1}$, $T = 220^\circ\text{C}$) использовался раствор следующего состава, г/дм³: 10 Cu; 50 H₂SO₄; 5 NO₃⁻; изучена зависимость степени осаждения меди во времени от концентрации кислот и интенсивности перемешивания с соответствующими кинетическими параметрами (табл. 6).

Увеличение концентрации минеральных кислот в растворах выщелачивания снижает скорость осаждения меди, вследствие чего значения порядка реакции по H₂SO₄/HNO₃ отрицательные: $-n_c = 0,113/0,377$. Вероятная причина – интенсификация окисления пирита, что приводит к недостатку сульфидизатора для осаждения сульфида меди. Исходя из абсолютной величины порядка реакции, негативное воздействие азотной кислоты на скорость осаждения меди ($d\alpha/dt = 3,36 \cdot 10^{-4}$

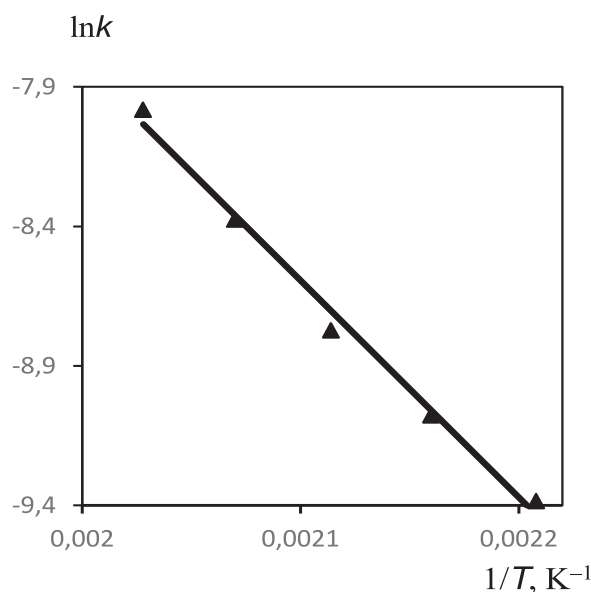


Рис. 4. Зависимость константы скорости осаждения меди от температуры по классической модели

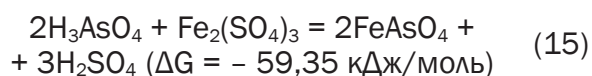
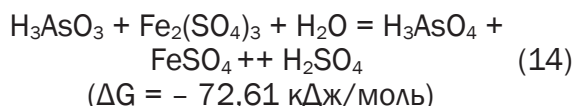
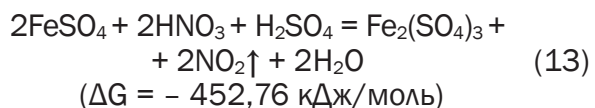
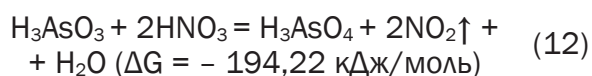
Fig. 4. Dependence of the copper deposition rate constant on temperature according to the classical model

Таблица 6. Показатели процесса осаждения меди при различных параметрах
Table 6. Indicators of the copper deposition process at various parameters

H ₂ SO ₄ , моль/дм ³	dα/dt, с ⁻¹	S, дм ²	n _c	C _o ⁿ	K _c , дм/моль·с
1,2	2,872·10 ⁻⁴	16,8	-0,113	0,98	1,745·10 ⁻⁵
0,8	3,007·10 ⁻⁴			1,026	
0,3	3,359·10 ⁻⁴			1,146	
HNO ₃ , моль/дм ³	dα/dt, с ⁻¹		n _c	C _o ⁿ	K _c , дм/моль·с
0,32	1,993·10 ⁻⁴		-0,377	1,537	7,72·10 ⁻⁶
0,16	2,589·10 ⁻⁴			1,995	
0,08	3,359·10 ⁻⁴			2,591	
V, рад·с ⁻¹	dα/dt, с ⁻¹		p _v	V ^p	K _v , 1/рад·дм ²
30	2,999·10 ⁻⁴		0,134	1,577	1,132·10 ⁻⁵
50	3,211·10 ⁻⁴			1,689	
70	3,359·10 ⁻⁴			1,767	

– 1,99·10⁻⁴ с⁻¹) превалирует над серной кислотой (dα/dt = 3,36·10⁻⁴ – 2,87·10⁻⁴ с⁻¹). Положительное влияние скорости перемешивания пульпы при V = 30–70 рад·с⁻¹ по количественным показателям (p_v = 0,134; dα/dt = 1,99·10⁻⁴ – 3,36·10⁻⁴ с⁻¹) соизмеримо с воздействием концентрации электролитов в растворах осаждения меди.

При автоклавном осаждении меди из растворов серной и азотной кислот возможно протекание попутных реакций:



Реакции с участием нитрат-иона происходят в начальный период с образованием NO (9), (10), что подтверждается низким содержанием азота в растворах (N < 100 мг/дм³) при T = 220 °С, поскольку NO имеет низкую растворимость в воде (0,01 г/100 г H₂O), в отличие от NO₂, который в ней растворяется.

Состав кека автоклавного осаждения меди (99,8%) и мышьяка (98,5%) из серно-азотнокислых растворов, %: 5,2–6,0 Cu; 39,9–43,2 Fe; 4,8–6,2 As. Сульфиды меди осаждаются на поверхности частиц пирита, мышьяк входит в состав сульфидов и арсената железа.

Для извлечения меди предложена флотация коллективного сульфидного концентрата из пульпы автоклавного осаждения меди со следующими параметрами: pH пульпы 0,5–2; расход реагентов, г/т: 250 – бутиловый ксантогенат калия; 80 – масло сосновое флотационное (табл. 7).

Пенный продукт разделяют на концентраты – медный и оборотный пиритный, что позволяет максимально использовать сульфидную серу и улучшить качество медного концентрата. Извлечение мышьяка в коллективный концентрат составило не более 5%; переход драгоценных металлов из пирита во флотоконцентрат, %: 92,7 Au; 96,5 Ag. Для разделения концентратов (медного и пиритного) проводят флотацию в щелочной области (pH = 11) с добавлением извести в качестве регулятора среды. Предварительно материал обрабатывают в шаровой мельнице для разрушения сростков сульфида меди и пирита. В результате флотационного разделения получен медный концентрат следующего состава, %: 22–27 Cu; 30–35 Fe. Данный продукт является сортовым концентратом (КМЗ-4) для пирометаллургической пере-

Таблица 7. Результаты флотационного обогащения
Table 7. Flotation concentration results

Выход пенного продукта, %	Извлечение в пенный продукт, %			Состав концентрата, %		
	Cu	Fe	S	Cu	Fe	S
65,8	96	70	85	12	37,4	38,9

работки. Обратный пиритный концентрат содержит сульфат кальция, увеличивающий массу продукта, однако на стадии флотационного обогащения в кислой среде данная примесь выводится с хвостами флотации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермальное осаждение меди в автоклавах является эффективным методом извлечения ценного компонента из поликомпонентных растворов выщелачивания металлургических пылей.

Осаждение меди гидротермальным взаимодействием с пиритом при оптимальных параметрах ($T = 220^\circ\text{C}$; $\tau = 2$ ч, соотношение пирит/медь = 15 г/г) позволяет извлекать более 95% меди из различных по составу растворов.

Для растворов сернокислотного выщелачивания с высокой концентрацией мышьяка предложена двухстадийная схема окислительно-гидротермальной обработки с параметрами: 1 стадия – $T = 180^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ ч; расход кислород/пирит = 0,026 дм³/г; 2 стадия – $T = 200^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ ч. Извлечение в раствор (%) медь/мышьяк составило 95,4/91,4. Осаждение меди и мышьяка происходит в форме сульфида меди (I) и арсената железа, соответственно, что позволяет разделить Cu и As при последующей флотации.

Растворы серно-азотнокислого выщелачивания представлены сложной системой с арсенат-, арсенит- и нитрат-ионами. Гидротермальная обработка с добавлением пирита сопровождается реакцией восстановления нитрат-ионов до NO и NO₂. При автоклавной обработке многокомпонентного Cu-Zn-Fe-As-NO₃⁻ раствора в присутствии пи-

рита при $T = 180\text{--}220^\circ\text{C}$ по двум методикам проведен расчет энергии активации, значения которой (кДж/моль) составили: 64,6 (при классической) и 60,5 (по методике сжимающегося ядра), что соответствует кинетическому режиму осаждения меди.

Впервые определены кинетические параметры систем CuSO₄-H₂SO₄-FeS₂-H₂O и CuNO₃-H₂SO₄-FeS₂-H₂O. Установлено, что увеличение концентрации минеральных кислот в растворах выщелачивания снижает скорость осаждения меди, вследствие чего значения порядка реакции по H₂SO₄/HNO₃ отрицательные: $-n_c = 0,113/0,377$. Исходя из абсолютной величины порядка реакции, негативное воздействие азотной кислоты на скорость осаждения меди ($d\alpha/dt = 3,36 \cdot 10^{-4} - 1,99 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$) превалирует над действием серной кислоты ($d\alpha/dt = 3,36 \cdot 10^{-4} - 2,87 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$). Положительное влияние скорости перемешивания пульпы при $V = 30\text{--}70 \text{ рад c}^{-1}$ по количественным показателям ($p_v = 0,134$; $d\alpha/dt = 1,99 \cdot 10^{-4} - 3,36 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$) соизмеримо с воздействием концентрации электролитов в Cu-растворах.

При флотационном обогащении кеков автоклавного осаждения меди получена высокая селективность Cu/As при флотации в кислой области (pH = 0,5–2,0) непосредственно после выгрузки из автоклава. Извлечение составило, %: > 95 Cu; < 5 As; 70 Fe. Драгоценные металлы из пирита переходят во флотоконцентрат, %: 92,7 Au, 96,5 Ag. Состав первичного концентрата, %: 12 Cu; 35 Fe, 37 S. При дополнительной флотации данного концентрата возможно получение сортового медного концентрата (KM-3,4) состава, %: 22–27 Cu; 30–35 Fe, 34–36 S.

Список источников

1. Lee Ji-Hyeon, Han Kyu-Sung, Hwang Kwang-Taek, Kim Jin-Ho. Recycling of steelmaking electric arc furnace dust into aqueous cyan ceramic ink for inkjet printing process and its printability // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. Iss. 12. P. 16964–16971. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.005>.
2. Omran M., Fabritius T. Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: Ferrochrome converter (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts // *Powder Technology*. 2017. Vol. 308. P. 47–60. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.11.049>.
3. Yang Lingzhi, Hu Hang, Wang Mengxian, Chen Feng, Wang Shuai, Guo Yufeng, et al. Comparative life cycle assessment and techno-economic analysis of electric arc furnace steelmaking processes integrated with solar energy system // *Journal of Cleaner Production*. 2023. Vol. 425. P. 138868. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138868>.
4. Elkribi-Boukhris S., Boughattas I., Sappin-Didier V., Helaoui S., Coriou C., Bussiere S., et al. Exposure to polymetallic contaminated sites induced toxicological effects on chicken lungs: a multi-level analysis // *Chemosphere*. 2024. Vol. 354. P. 141574. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141574>.
5. Chen Zhen-yu, Zhao Yuan-yi, Chen Dan-li, Huang Hai-tao, Zhao Yu, Wu Yu-jing. Ecological risk assessment and early warning of heavy metal cumulation in the soils near the Luanchuan molybdenum polymetallic mine concentration

- area, Henan Province, central China // *China Geology*. 2023. Vol. 6. Iss. 1. P. 15–26. <https://doi.org/10.31035/cg2023003>.
6. Xiaohui Zhang, Kang Tian, Yimin Wang, Wenyu Hu, Benle Liu, Xuyin Yuan, et al. Identification of sources and their potential health risk of potential toxic elements in soils from a mercury-thallium polymetallic mining area in Southwest China: Insight from mercury isotopes and PMF model // *Science of The Total Environment*. 2023. Vol. 869. P. 161774. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161774>.
7. Xu Xianqing, Guo Zhengqi, Zhu Deqing, Pan Jian, Yang Congcong, Li Siwei. Application of coal-based direct reduction-magnetic separation process for recycling of high-iron-content non-ferrous metallurgical wastes: challenges and opportunities // *Process Safety and Environmental Protection*. 2024. Vol. 183. P. 59–76. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.12.057>.
8. Wang Xuchao, Ding Chengyi, Long Hongming, Wu Yuxi, Jiang Feng, Chang Rende, et al. A novel approach to treating nickel-containing electroplating sludge by solidification with basic metallurgical solid waste // *Journal of Materials Research and Technology*. 2023. Vol. 27. P. 3644–3654. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.10.132>.
9. Ray A.R., Mishra S. Hydro metallurgical technique as better option for the recovery of rare earths from mine tailings and industrial wastes // *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2023. Vol. 36. P. 101311. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101311>.
10. Li Qingzhu, Lai Xinting, Liu Zhenxing, Chai Fei, Zhao Feiping, Peng Cong, et al. Thiourea-assisted selective removal of arsenic from copper smelting flue dusts in NaOH solution // *Hydrometallurgy*. 2024. Vol. 224. P. 106246. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106246>.
11. Che Jianyong, Zhang Wenjuan, Ma Baozhong, Chen Yongqiang, Wang Ling, Wang Chengyan. A shortcut approach for cooperative disposal of flue dust and waste acid from copper smelting: decontamination of arsenic-bearing waste and recovery of metals // *Science of The Total Environment*. 2022. Vol. 843. P. 157063. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157063>.
12. Shi Tengfeng, Xu Baoqiang, He Jilin, Liu Xinyang, Zuo Zibin. Arsenic release pathway and the interaction principle among major species in vacuum sulfide reduction roasting of copper smelting flue dust // *Environmental Pollution*. 2023. Vol. 330. P. 121809. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121809>.
13. Niu Wenquan, Li Yan, Li Qiang, Wang Jingsong, Wang Guang, Zuo Haibin, et al. Physical and chemical properties of metallurgical coke and its evolution in the blast furnace ironmaking process // *Fuel*. 2024. Vol. 366. P. 131277. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131277>.
14. Hongjie Yan, Huanyu Xie, Wenyan Zheng, Liu Liu. Numerical simulation of combustion and melting process in an aluminum melting furnace: A study on optimizing stacking mode // *Applied Thermal Engineering*. 2024. Vol. 245. P. 122840. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4524736>.
15. Pashchenko D., Karpilov I., Polyakov M., Popov S.K. Techno-economic evaluation of a thermochemical waste-heat recuperation system for industrial furnace application: operating cost analysis // *Energy*. 2024. Vol. 295. P. 131040. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.131040>.
16. Набойченко С.С., Ковязин А.А., Тимофеев К.Л., Краюхин С.А. Переработка металлургических пылей в сульфатно-азотнокислых средах // *Цветные металлы*. 2020. № 11. С. 19–23. <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.11.03>. EDN: TSBAOP.
17. Zhang Jiarun, Liu Zhiyong, Liu Zhihong. An efficient and affordable hydrometallurgical process for co-treatment of copper smelting dust and arsenic sulfide residue // *Journal of Cleaner Production*. 2023. Vol. 419. 137955. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137955>.
18. Ettler V., Raus K., Mihaljevič M., Křibek B., Vaněk A., Penížek V., et al. Bioaccessible metals in dust materials from non-sulfide Zn deposit and related hydrometallurgical operation // *Chemosphere*. 2023. Vol. 345. P. 140498. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140498>.
19. Rong Tao, Yuan Yaqiang, Yang Haoqing, Yu Huafang, Zuo Haibin, Wang Jingsong, et al. Investigation of the enrichment-purification process and electrochemical performance of kish graphite in dust from blast furnace tapping yard // *Waste Management*. 2024. Vol. 175. P. 121–132. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.12.055>.
20. Wu Xiao-bin, Zhu Zeng-li, Kong Hui, Fan You-qi, Cheng Si-wei, Hua Zhong-sheng. Electrochemical reduction mechanism of Zn^{2+} in molten NaCl–KCl eutectic // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2022. Vol. 32. Iss. 9. P. 3088–3098. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)66005-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)66005-9).
21. Liu Xinxin, Wu Fenghui, Qu Guangfei, Zhang Ting, He Minjie. Recycling and reutilization of smelting dust as a secondary resource: a review // *Journal of Environmental Management*. 2023. Vol. 347. P. 119228. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119228>.
22. Kovyazin A., Timofeev K., Krauhin S. Copper smelting fine dust autoclave leaching // *Materials Science Forum*. 2019. Vol. 946. P. 615–620. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.615>.
23. Song Qingming, Xia Qinyi, Yuan Xuehong, Xu Zhenming. Multi-metal electrochemical response mechanism for direct copper recovery from waste printed circuit boards via sulfate- and chloride-system electrolysis // *Resources, Conservation and Recycling*. 2023. Vol. 190. P. 106804. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106804>.
24. Zhou Yongfang, Yi Shen, Li Hongying. Electro-oxidation of 5-hydroxymethylfurfural by a catalyst containing copper nanoparticles and single copper atoms // *Materials Today Catalysis*. 2024. Vol. 4. P. 100041. <https://doi.org/10.1016/j.mtcata.2024.100041>.
25. Kalita N., Baruah P.P. Copper removal efficacy and stress tolerance potential of *Leptolyngbya* sp. GUEco1015 // *Heliyon*. 2024. Vol. 10. Iss. 8. P. e29131. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29131>.

26. Padilla J.T., Watts D.W., Szogi A.A., Johnson M.G. Evaluation of a pH- and time-dependent model for the sorption of heavy metal cations by poultry litter-derived biochar // *Chemosphere*. 2024. Vol. 347. P. 140688. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140688>.
27. Youcef M.H., Reffas H., Benabdallah T. Comparative study on extraction of copper(II) cations from highly saline media using 2-((phenylimino)methyl)phenol chelating mono-Schiff base /kerosene as novel extractant system // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9. Iss. 6. P. 106351. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106351>.
28. Pouyan M., Rounaghi G.H., Deiminiat B. Development of a fabric phase sorptive extraction method using ethylenediamine tetra-acetic acid modifier for quantitative determination and elimination of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} cations in real sample solutions // *Microchemical Journal*. 2024. Vol. 198. P. 110119. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.110119>.
29. Максимов В.В., Логинова А.Ю. Обзор основных химических методов извлечения в гидрометаллургии меди // Приоритетные научные направления: от теории к практике. 2013. № 7. С. 123–129. EDN: RDYQUT.
30. Granata G., Tsendorj U., Liu Wenying, Tokoro C. Direct recovery of copper nanoparticles from leach pad drainage by surfactant-assisted cementation with iron powder // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019. Vol. 580. P. 123719. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123719>.
31. Sun Kai, Shao Yuewen, Ming Cong, Fan Mengjiao, Fan Huailin, Zhang Lijun, et al. Copper-based catalysts synthesized during hydrogenation // *Chemical Engineering Science*. 2023. Vol. 276. P. 118819. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118819>.
32. Sadou M., Saadi A., Meliani M.H., Suleiman R.K., Saleh T.A. Facile preparation of supported copper-modified SBA-15 catalysts for efficient benzaldehyde hydrogenation // *Surfaces and Interfaces*. 2022. Vol. 30. P. 101955. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101955>.
33. Ji Yali, Guan Anxiang, Zheng Gengfeng. Copper-based catalysts for electrochemical carbon monoxide reduction // *Cell Reports Physical Science*. 2022. Vol. 3. Iss. 10. P. 101072. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.101072>.
34. Cao Guoqiang, Deskins N.A., Yi Nan. Carbon monoxide oxidation over copper and nitrogen modified titanium dioxide // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. Vol. 285. P. 119748. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119748>.
35. Chang Jie, Li Dong, Zhang Lei, Qin Hong, Ren Xingting, Feng Demao, et al. Efficient reductive leaching of valuable elements from oxygen pressure leaching residue of high-grade nickel matte within sulfur dioxide // *Chemical Engineering Journal*. 2024. Vol. 483. P. 149295. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149295>.
36. Ding Ran, Zhang Bing, Yang Le, Ma Tao, Gang Dong, Mao Yue-Yuan, et al. Copper catalyst-promoted regioselective multicomponent cascade cyclization of 3-aza-1,5-enynes with sulfur dioxide and cycloketone oxime esters to access cyanoalkylsulfonlated 1,2-dihydropyridines // *The Journal of Organic Chemistry*. 2024. Vol. 89. Iss. 3. P. 1515–1523. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.3c02117>.
37. Teli A.M., Beknalkar S.A., Mane S.M., Chaudhary L.S., Patil D.S., Pawar S.A., et al. Facile hydrothermal deposition of copper-nickel sulfide nanostructures on nickel foam for enhanced electrochemical performance and kinetics of charge storage // *Applied Surface Science*. 2022. Vol. 571. P. 151336. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151336>.
38. Rodríguez-Hernández P.E., Quiñones Galván J.G., Meléndez-Lira M., Santos-Cruz J., Contreras-Puente G., Guillén-Cervantes A., et al. Amorphous copper sulfide films deposited by pulsed laser deposition using pellets as target // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2021. Vol. 555. P. 120532. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120532>.

References

1. Lee Ji-Hyeon, Han Kyu-Sung, Hwang Kwang-Taek, Kim Jin-Ho. Recycling of steelmaking electric arc furnace dust into aqueous cyan ceramic ink for inkjet printing process and its printability. *Ceramics International*. 2021;47(12):16964-16971. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.005>.
2. Omran M., Fabritius T. Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: Ferrochrome converter (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts. *Powder Technology*. 2017;308:47-60. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.11.049>.
3. Yang Lingzhi, Hu Hang, Wang Mengxian, Chen Feng, Wang Shuai, Guo Yufeng, et al. Comparative life cycle assessment and techno-economic analysis of electric arc furnace steelmaking processes integrated with solar energy system. *Journal of Cleaner Production*. 2023;425:138868. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138868>.
4. Elkribi-Boukhris S., Boughattas I., Sappin-Didier V., Helaoui S., Coriou C., Bussiere S., et al. Exposure to polymetallic contaminated sites induced toxicological effects on chicken lungs: a multi-level analysis. *Chemosphere*. 2024;354:141574. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141574>.
5. Chen Zhen-yu, Zhao Yuan-yi, Chen Dan-li, Huang Hai-tao, Zhao Yu, Wu Yu-jing. Ecological risk assessment and early warning of heavy metal cumulation in the soils near the Luanchuan molybdenum polymetallic mine concentration area, Henan Province, central China. *China Geology*. 2023;6(1):15-26. <https://doi.org/10.31035/cg2023003>.
6. Xiaohui Zhang, Kang Tian, Yimin Wang, Wenyou Hu, Benle Liu, Xuyin Yuan, et al. Identification of sources and their potential health risk of potential toxic elements in soils from a mercury-thallium polymetallic mining area in Southwest China: Insight from mercury isotopes and PMF model. *Science of The Total Environment*. 2023;869:161774. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161774>.

7. Xu Xianqing, Guo Zhengqi, Zhu Deqing, Pan Jian, Yang Congcong, Li Siwei. Application of coal-based direct reduction-magnetic separation process for recycling of high-iron-content non-ferrous metallurgical wastes: challenges and opportunities // *Process Safety and Environmental Protection*. 2024;183:59-76. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.12.057>.
8. Wang Xuchao, Ding Chengyi, Long Hongming, Wu Yuxi, Jiang Feng, Chang Rende, et al. A novel approach to treating nickel-containing electroplating sludge by solidification with basic metallurgical solid waste. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023;27:3644-3654. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.10.132>.
9. Ray A.R., Mishra S. Hydro metallurgical technique as better option for the recovery of rare earths from mine tailings and industrial wastes. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2023;36:101311. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101311>.
10. Li Qingzhu, Lai Xinting, Liu Zhenxing, Chai Fei, Zhao Feiping, Peng Cong, et al. Thiourea-assisted selective removal of arsenic from copper smelting flue dusts in NaOH solution. *Hydrometallurgy*. 2024;224:106246. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106246>.
11. Che Jianyong, Zhang Wenjuan, Ma Baozhong, Chen Yongqiang, Wang Ling, Wang Chengyan. A shortcut approach for cooperative disposal of flue dust and waste acid from copper smelting: decontamination of arsenic-bearing waste and recovery of metals. *Science of The Total Environment*. 2022;843:157063. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157063>.
12. Shi Tengfeng, Xu Baoqiang, He Jilin, Liu Xinyang, Zuo Zibin. Arsenic release pathway and the interaction principle among major species in vacuum sulfide reduction roasting of copper smelting flue dust. *Environmental Pollution*. 2023;330:121809. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121809>.
13. Niu Wenquan, Li Yan, Li Qiang, Wang Jingsong, Wang Guang, Zuo Haibin, et al. Physical and chemical properties of metallurgical coke and its evolution in the blast furnace ironmaking process. *Fuel*. 2024;366:131277. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131277>.
14. Hongjie Yan, Huanyu Xie, Wenyan Zheng, Liu Liu. Numerical simulation of combustion and melting process in an aluminum melting furnace: A study on optimizing stacking mode. *Applied Thermal Engineering*. 2024;245:122840. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4524736>.
15. Pashchenko D., Karpilov I., Polyakov M., Popov S.K. Techno-economic evaluation of a thermochemical waste-heat recuperation system for industrial furnace application: operating cost analysis. *Energy*. 2024;295:131040. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.131040>.
16. Naboychenko S.S., Kovyazin A.A., Timofeev K.L., Krayukhin S.A. Processing of metallurgical dusts in sulfate-nitrate solutions. *Tsvetnye Metally*. 2020;11:19-23. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.11.03>. EDN: TSBAOP.
17. Zhang Jiarun, Liu Zhiyong, Liu Zhihong. An efficient and affordable hydrometallurgical process for co-treatment of copper smelting dust and arsenic sulfide residue. *Journal of Cleaner Production*. 2023;419:137955. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137955>.
18. Ettler V., Raus K., Mihaljevič M., Kříbek B., Vaněk A., Penížek V., et al. Bioaccessible metals in dust materials from non-sulfide Zn deposit and related hydrometallurgical operation. *Chemosphere*. 2023;345:140498. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140498>.
19. Rong Tao, Yuan Yaqiang, Yang Haoqing, Yu Huafang, Zuo Haibin, Wang Jingsong, et al. Investigation of the enrichment-purification process and electrochemical performance of kish graphite in dust from blast furnace tapping yard. *Waste Management*. 2024;175:121-132. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.12.055>.
20. Wu Xiao-bin, Zhu Zeng-li, Kong Hui, Fan You-qi, Cheng Si-wei, Hua Zhong-sheng. Electrochemical reduction mechanism of Zn^{2+} in molten NaCl-KCl eutectic. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2022;32(9):3088-3098. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)66005-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)66005-9).
21. Liu Xinxin, Wu Fenghui, Qu Guangfei, Zhang Ting, He Minjie. Recycling and reutilization of smelting dust as a secondary resource: a review. *Journal of Environmental Management*. 2023;347:119228. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119228>.
22. Kovyazin A., Timofeev K., Krauhin S. Copper smelting fine dust autoclave leaching. *Materials Science Forum*. 2019;946:615-620. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.615>.
23. Song Qingming, Xia Qinyi, Yuan Xuehong, Xu Zhenming. Multi-metal electrochemical response mechanism for direct copper recovery from waste printed circuit boards via sulfate- and chloride-system electrolysis. *Resources, Conservation and Recycling*. 2023;190:106804. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106804>.
24. Zhou Yongfang, Yi Shen, Li Hongying. Electro-oxidation of 5-hydroxymethylfurfural by a catalyst containing copper nanoparticles and single copper atoms. *Materials Today Catalysis*. 2024;4:100041. <https://doi.org/10.1016/j.mtcata.2024.100041>.
25. Kalita N., Baruah P.P. Copper removal efficacy and stress tolerance potential of *Leptolyngbya* sp. GUEco1015. *Heliyon*. 2024;10(8):e29131. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29131>.
26. Padilla J.T., Watts D.W., Szogi A.A., Johnson M.G. Evaluation of a pH- and time-dependent model for the sorption of heavy metal cations by poultry litter-derived biochar. *Chemosphere*. 2024;347:140688. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140688>.
27. Youcef M.H., Reffas H., Benabdallah T. Comparative study on extraction of copper (II) cations from highly saline media using 2-((phenylimino)methyl) phenol chelating mono-Schiff base /kerosene as novel extractant system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(6):106351. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106351>.

28. Pouyan M., Rounaghi G.H., Deiminat B. Development of a fabric phase sorptive extraction method using ethylenediamine tetra-acetic acid modifier for quantitative determination and elimination of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} cations in real sample solutions. *Microchemical Journal*. 2024;198:110119. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.110119>.
29. Maksimov V.V., Loginova A.Yu. Review of the main chemical methods of copper extraction in hydrometallurgy. *Prioritetnye nauchnye napravleniya: ot teorii k praktike*. 2013;7:123-129. (In Russ.). EDN: RDYQUT.
30. Granata G., Tsendorj U., Liu Wenying, Tokoro C. Direct recovery of copper nanoparticles from leach pad drainage by surfactant-assisted cementation with iron powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019;580:123719. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123719>.
31. Sun Kai, Shao Yuewen, Ming Cong, Fan Mengjiao, Fan Huailin, Zhang Lijun, et al. Copper-based catalysts synthesized during hydrogenation. *Chemical Engineering Science*. 2023;276:118819. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118819>.
32. Sadou M., Saadi A., Meliani M.H., Suleiman R.K., Saleh T.A. Facile preparation of supported copper-modified SBA-15 catalysts for efficient benzaldehyde hydrogenation. *Surfaces and Interfaces*. 2022;30:101955. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101955>.
33. Ji Yali, Guan Anxiang, Zheng Gengfeng. Copper-based catalysts for electrochemical carbon monoxide reduction. *Cell Reports Physical Science*. 2022;3(10):101072. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.101072>.
34. Cao Guoqiang, Deskins N.A., Yi Nan. Carbon monoxide oxidation over copper and nitrogen modified titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021;285:119748. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119748>.
35. Chang Jie, Li Dong, Zhang Lei, Qin Hong, Ren Xingting, Feng Demao, et al. Efficient reductive leaching of valuable elements from oxygen pressure leaching residue of high-grade nickel matte within sulfur dioxide. *Chemical Engineering Journal*. 2024;483:149295. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149295>.
36. Ding Ran, Zhang Bing, Yang Le, Ma Tao, Gang Dong, Mao Yue-Yuan, et al. Copper catalyst-promoted regioselective multicomponent cascade cyclization of 3-aza-1,5-enynes with sulfur dioxide and cycloketone oxime esters to access cyanoalkylsulfonated 1,2-dihydropyridines. *The Journal of Organic Chemistry*. 2024;89(3):1515-1523. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.3c02117>.
37. Teli A.M., Beknalkar S.A., Mane S.M., Chaudhary L.S., Patil D.S., Pawar S.A., et al. Facile hydrothermal deposition of copper-nickel sulfide nanostructures on nickel foam for enhanced electrochemical performance and kinetics of charge storage. *Applied Surface Science*. 2022;571:151336. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151336>.
38. Rodríguez-Hernández P.E., Quiñones Galván J.G., Meléndez-Lira M., Santos-Cruz J., Contreras-Puente G., Guillén-Cervantes A., et al. Amorphous copper sulfide films deposited by pulsed laser deposition using pellets as target. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2021;555:120532. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120532>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ковязин Антон Андреевич,

заместитель начальника цеха,
АО «Уралэлектромедь»,
624091, г. Верхняя Пышма,
пр. Успенский, 1, Россия
✉ A.Kovyazin@uralcopper.com
<https://orcid.org/0009-0003-8218-7867>

Тимофеев Константин Леонидович,

Д.Т.Н.,
начальник отдела АО «Уралэлектромедь»,
624091, г. Верхняя Пышма,
пр. Успенский, 1, Россия;
научный руководитель кафедры металлургии,
Технический университет Уральской
горно-металлургической компании,
624091, г. Верхняя Пышма, пр. Успенский, 3, Россия
K.Timofeev@uralcopper.com
<https://orcid.org/0000-0002-9525-6476>

Мальцев Геннадий Иванович,

Д.Т.Н.,
старший научный сотрудник лаборатории
пирометаллургии цветных металлов,
Институт металлургии УрО РАН,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, Россия
maltsewg@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0750-0070>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anton A. Kovyazin,

Deputy Head of the Workshop,
JSC Uralelectromed,
1 Uspensky pr., Verkhnyaya Pyshma 624091, Russia
✉ A.Kovyazin@uralcopper.com
<https://orcid.org/0009-0003-8218-7867>

Konstantin L. Timofeev,

Dr. Sci. (Eng.),
Head of the Department,
JSC Uralelectromed,
1 Uspensky pr., Verkhnyaya Pyshma 624091, Russia;
Scientific Supervisor of the Metallurgy Department,
Technical University of the Ural Mining and
Metallurgical Company,
3 Uspensky pr., Verkhnyaya Pyshma 624091, Russia
K.Timofeev@uralcopper.com
<https://orcid.org/0000-0002-9525-6476>

Gennady I. Maltsev,

Dr. Sci. (Eng.),
Senior Researcher of the Laboratory of Non-ferrous
Metals Pyrometallurgy,
Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS,
101 Amundsen St., Yekaterinburg 620016, Russia
maltsewg@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0750-0070>

Краюхин Сергей Александрович,
к.т.н.,
директор по науке,
Технический университет Уральской
горно-металлургической компании,
624091, г. Верхняя Пышма, пр. Успенский, 3, Россия
university@tu-ugmk.com
<https://orcid.org/0009-0003-7753-1467>

Sergey A. Krayukhin,
Cand. Sci. (Eng.),
Director of Research,
Technical University of the Ural Mining
and Metallurgical Company,
3 Uspensky pr., Verkhnyaya Pyshma 624091, Russia
university@tu-ugmk.com
<https://orcid.org/0009-0003-7753-1467>

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Authors' contribution

The authors contributed equally to the article.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

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

Информация о статье

Статья поступила в редакцию 02.07.2024 г.; одобрена после рецензирования 21.07.2024 г.; принята к публикации 10.08.2024 г.

Information about the article

The article was submitted 02.07.2024; approved after reviewing 21.07.2024; accepted for publication 10.08.2024.