

НАУЧНЫЙ ОБЗОР

УДК 622.7

DOI 10.17513/use.38469

**ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ
МЕДНОГО СЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА
«ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ – ЦЕМЕНТАЦИЯ – ФЛОТАЦИЯ»**

Александрова Т.Н. ORCID ID 0000-0002-3069-0001,

Люблянова В.А. ORCID ID 0009-0005-2302-7454

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», Санкт-Петербург,
Российская Федерация, e-mail: lyublyanvova.spb.lera@yandex.ru*

Сокращение запасов легкообогатимых медных руд обуславливает необходимость переработки труднообогатимого сырья, для которого характерен неравномерный минералогический состав, а также тонкая вкрапленность ценных компонентов. Проблемой в области переработки окисленных и смешанных медных руд является высокая стоимость и низкая экологичность ионообменных смол, что предопределяет необходимость поиска альтернативных методов, среди которых комбинированный способ – «выщелачивание – цементация – флотация». Цель работы – систематизация данных и теоретический расчет термодинамических параметров выщелачивания и цементации для обоснования возможных направлений совершенствования процессов переработки медных окисленных и смешанных руд методом «выщелачивание – цементация – флотация». В ходе исследования проведен анализ более 100 источников научной и научно-технической литературы (1973–2025 гг.), опубликованных в рецензируемых журналах ВАК, а также в базах данных Scopus, Web of Science, из которых выделены для подробного изучения 37. Информация была систематизирована и сопоставлена с результатами собственных термодинамических расчетов, основанных на связи между термодинамическим потенциалом и электродным потенциалом реакции. Установлено, что на стадии выщелачивания большое влияние оказывают ионы кальция, железа и др., существенно увеличивающие расход серной кислоты. Показано, что при цементации эффективность процесса зависит от соотношения основной реакции восстановления Cu^{2+} и побочных процессов окисления осаждаемой меди и взаимодействия железа с серной кислотой. Обосновано, что перспективным направлением для исследований в области флотации цементной меди является изучение возможности применения новых, селективных азотсодержащих реагентов. Результаты проведенного анализа подтверждают перспективность использования схемы «выщелачивание – цементация – флотация» для переработки труднообогатимых окисленных и смешанных медных руд благодаря большей экологичности и экономичности процесса и возможности извлечения сопутствующих ценных компонентов.

Ключевые слова: цементная медь, флотация, выщелачивание, термодинамика, сульфгидрильные собиратели

**MAIN DIRECTIONS AND OPPORTUNITIES
FOR IMPROVING COPPER ORE PROCESSING USING
THE LEACHING – CEMENTATION – FLOTATION METHOD**

Aleksandrova T.N. ORCID ID 0000-0002-3069-0001,

Lyublyanova V.A. ORCID ID 0009-0005-2302-7454

*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
“Saint Petersburg Mining University of Empress Catherine II”, Saint Petersburg,
Russian Federation, e-mail: lyublyanvova.spb.lera@yandex.ru*

The reduction in reserves of easily enrichable copper ores necessitates the processing of difficult-to-process ore, which are characterised by uneven mineralogical composition and fine dispersion of valuable components. The problem in the processing of oxidised and mixed copper ores is the high cost and low environmental friendliness of ion exchange resins, which necessitates the search for alternative methods, including the combined method of ‘leaching – cementation – flotation’. The aim of the work is to systematise data and theoretically calculate the thermodynamic parameters of leaching and cementation processes to substantiate possible directions for improving the processing of oxidised and mixed copper ores using the ‘leaching-cementation-flotation’ method. During the study, more than 100 sources of scientific and scientific-technical literature (1973–2025) published in peer-reviewed journals of the Higher Attestation Commission, as well as in the Scopus and Web of Science databases, were analysed, of which 37 were selected for detailed study. The information was systematised and compared with the results of our own thermodynamic calculations based on the connection between the thermodynamic potential and the electrode potential of the reaction. It has been established that calcium, iron and other ions have a significant impact on the leaching stage, substantially increasing the consumption of sulphuric acid. It has been shown that during cementation, the efficiency of the process depends on the ratio of the main Cu^{2+} reduction reaction and the side processes of oxidation of precipitated copper and the interaction of iron with sulphuric acid. It has been substantiated that a promising direction for research in the field of cement copper flotation is to study the possibility of using new, selective nitrogen-containing reagents. The results of the analysis confirm the promise of using the ‘leaching-cementation-flotation’ scheme for processing difficult-to-enrich oxidised and mixed copper ores due to the greater environmental friendliness and cost-effectiveness of the process and the possibility of extracting associated valuable components.

Keywords: cement copper, flotation, leaching, thermodynamics, sulphhydryl collectors

Введение

Минерально-промышленный сектор занимает ключевое место в структуре мировой экономики, а одна из его приоритетных задач состоит в рациональном использовании природно-ресурсной базы [1, 2]. Сокращение доступной минерально-сырьевой базы на фоне устойчивого роста спроса на медь обуславливает необходимость вовлечения в переработку все более сложных, труднообогатимых видов сырья, характеризующегося низким содержанием и тонкой вкрапленностью ценных компонентов, а также неоднородным минералогическим составом [3, 4]. К ним относятся смешанные и окисленные медные руды, в которых медь находится в составе различных минералов, таких как сульфиды, карбонаты, силикаты и др. [5]. Актуальные направления повышения эффективности обогащения комплексного сырья включают модернизацию флотационных и рудоподготовительных [6, 7] операций, использование различных физических воздействий на минеральное сырье, а также развитие цифровых и математических методов [8] описания процессов, что позволяет комплексно воздействовать на обогатительные процессы, одновременно повышая степень раскрытия минеральных сростков, избирательность реагентных режимов, а также обеспечивать более точный прогноз и контроль основных технологических показателей. При переработке медных руд сложного вещественного состава перспективным методом является выщелачивание [9], поскольку оно позволяет избирательно переводить медь и сопутствующие компоненты в раствор, обеспечивает высокую степень селективности за счет точного контроля Eh–pH-параметров и среды выщелачивания, представляя возможность эффективного вовлечения в переработку окисленных минералов, имеющих тонкую вкрапленность.

Для извлечения меди из смешанных и окисленных медных руд возможно применение метода «выщелачивание – цементация – флотация», основными достоинствами метода являются: большая экологичность по сравнению с применением экстракции, возможность работы с растворами умеренной концентрации меди (5–15 г/л), для которых жидкостная экстракция и электролиз обычно не применяются, а также возможность использования доступного и дешевого железного материала как восстановителя на стадии цементации. Однако процесс переработки руд смешанного и окисленного

типа с применением метода «выщелачивание – цементация – флотация» требует комплексного учета как химико-минералогических особенностей сырья, так и специфики каждого из перечисленных этапов.

На стадии выщелачивания режимные параметры, формирующие необходимые характеристики продуктивного раствора, определяют возможность и эффективность последующего выделения меди на стадиях цементации и флотации. По причине многокомпонентности и сложности минералогического состава медных руд, в том числе присутствия кальция в виде карбонатов, кальцитов, перовскитов и др., а также железа, входящих в состав сульфидных или окисленных минералов, актуальным направлением исследований является применение термодинамического моделирования [10], которое позволит оценить возможность и степень взаимодействия данных элементов с серной кислотой, что тем самым даст возможность спрогнозировать необходимость увеличения расхода серной кислоты, подаваемой в процесс выщелачивания.

Полученные значения извлечения и концентрации меди служат исходными условиями при выборе способа ее выделения из раствора. На стадии цементации меди на железной стружке одним из ключевых факторов является термодинамическое соотношение основной реакции восстановления меди до металлической формы и ряда побочных реакций, протекающих в многокомпонентном растворе. В присутствии ионов железа и растворенного кислорода возможно окисление осажденной меди, что приводит к потере части металла, также возможно значительное увеличение расхода кислоты, затрачиваемой на окисление железа. По этой причине актуальными являются исследования с применением термодинамического моделирования, позволяющие количественно оценить вероятностные направления протекания сопутствующих реакций и тем самым обосновать оптимальные области pH, окислительно-восстановительного потенциала и соотношения Fe:Cu для минимизации вторичного растворения меди и перерасхода железа и серной кислоты.

Образующаяся цементная медь далее подвергается флотации [11] в кислой среде, где в качестве реагентов-собирателей используются реагенты класса дитиофосфаты. Однако в настоящее время синтезируется большое количество новых реагентов, отно-

сящихся как к категории сульфидрильных, так и к категории неионогенных (тионоксамбаты) собирателей, способных к флотации в условиях и кислых и щелочных сред. Также разрабатываемые в настоящее время месторождения медных руд часто можно отнести к комплексным, так как в своем составе помимо меди, они содержат другие ценные компоненты [12], такие как благородные металлы, которые не переходят в продуктивный раствор при выщелачивании, что предопределяет актуальность поиска новых реагентов и оценки возможности извлечения их при флотации цементной меди.

Таким образом, **цель исследования** – систематизация данных и теоретический расчет термодинамических параметров выщелачивания и цементации для обоснования возможных направлений совершенствования процессов переработки медных окисленных и смешанных руд методом «выщелачивание – цементация – флотация».

Материалы и методы исследования

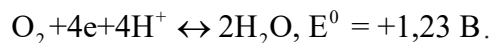
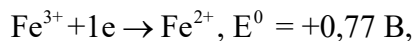
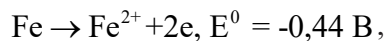
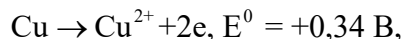
Методологическую основу работы составил систематический обзор научной и технической литературы, посвященный проблематике процесса флотационного обогащения цементной меди, а также анализ особенностей протекания процесса выщелачивания и цементации. Поиск соответствующих теме исследования научных статей производился в наукометрических базах данных Scopus, Web of Science, также в качестве источников информации использовались научные статьи журналов, индексируемых в базе данных ВАК. При проведении исследования было проработано более 100 источников в период с 1973 по 2025 г., из которых было выделено 37 русскоязычных и зарубежных научных статей для более детального анализа и обработки полученной информации.

В качестве метода определения изменения энергии Гиббса для окислительно-восстановительных реакций, а также реакций обмена был принят метод, использующий связь между изменением термодинамического потенциала и электродным потенциалом реакции:

$$\Delta G = -nFE,$$

где n – число электронов, участвующих в реакции; E – электродный потенциал гальванического элемента, который рассчитывается как разность потенциалов окислителя и восстановителя, В; F – постоянная Фарадея $F = 96485$ Кл/моль.

Ниже приведены стандартные электродные потенциалы, требуемые для проведения расчетов в рамках работы [13]:



Термодинамическое моделирование зависимости нахождения элементов в различных формах от изменения уровня pH среды произведено с использованием программного обеспечения Hydra, Medusa.

Результаты исследования и их обсуждение

Основными этапами процесса обогащения окисленных и смешанных медных руд по методу «выщелачивание – цементация – флотация» являются:

1. Выщелачивание меди из поступающей на обогащение медной руды.
2. Цементация меди на поверхности железной стружки.
3. Извлечение цементной и сульфидной меди, а также благородных металлов с применением метода флотации и отправка полученного продукта на дальнейшую металлургическую переработку.

Процесс выщелачивания меди из смешанных и окисленных медных руд

Наиболее распространенным реагентом для выщелачивания меди является серная кислота, поскольку она обеспечивает высокую степень растворения оксидов меди при относительно низких концентрациях (0,5–3 %), является доступным и экономичным реагентом, также процесс может происходить в щелочных [14], аммиачных [15] растворах. Для интенсификации процесса выщелачивания возможно добавление различных окислителей: перекиси водорода [16], нитрат-ионов [17], ионов трехвалентного железа [18] и др. В окислительных условиях минералы подвергаются растворению в разбавленных растворах серной кислоты с концентрацией 0,5–3 %. Присутствующие в руде сульфидные минералы практически не растворяются. Расход кислоты при выщелачивании варьируется в широких пределах – от 5 до 15 (в некоторых случаях до 40) кг на одну тонну перерабатываемой руды – и определяется минеральным и химическим составом исходного сырья.

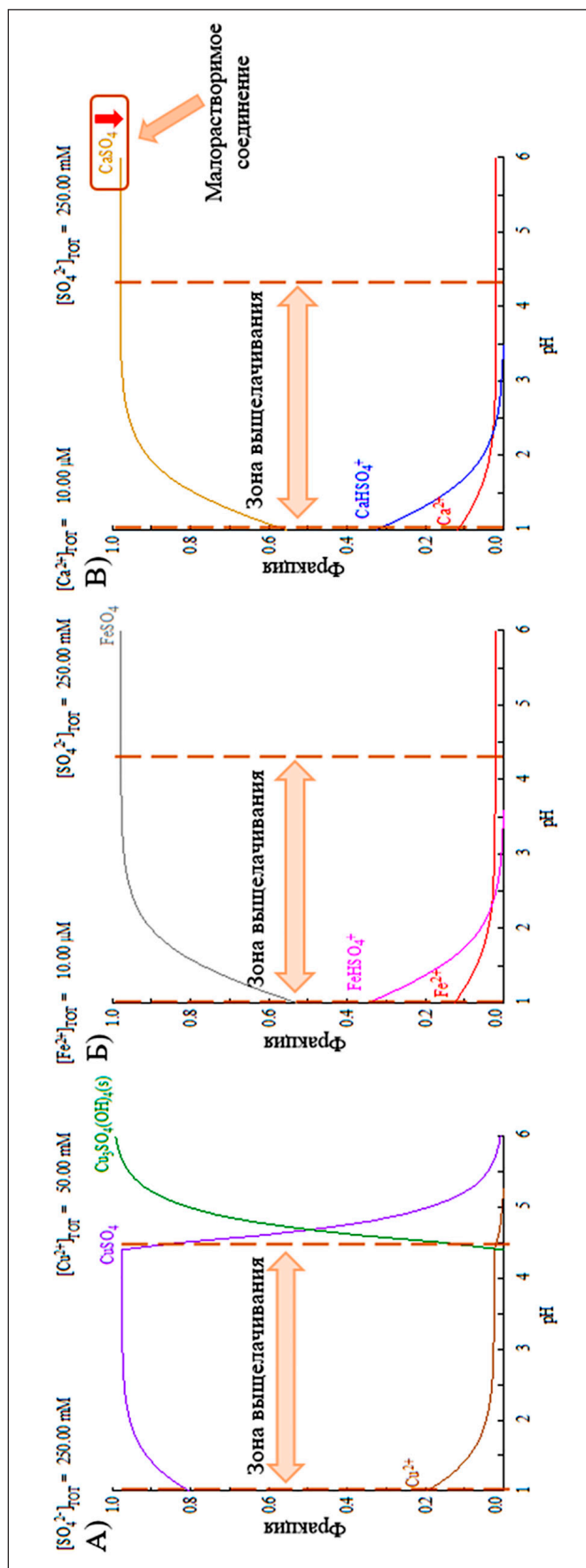


Рис. 1. Зависимость распределения форм элементов при сернокислотном выщелачивании в зависимости от pH для А – меди; Б – железа; В – кальция
Примечание: составлен авторами по результатам данного исследования

На рис. 1 представлены результаты термодинамического моделирования распределения форм меди, железа и кальция в зависимости от pH в присутствии серной кислоты.

Анализ данных, представленных на рис. 1, позволил установить, что:

- при высокой концентрации сульфат-ионов и изменении уровня pH до 4,5 (рис. 1, А) возможно образование твердого зеленого осадка – антлерита, что снижает эффективность выщелачивания, а также может затруднить дальнейший процесс цементации меди;

- наличие в рудах минералов, в состав которых входят ионы железа, таких как халькопирит, борнит, магнетит, пирит, гетит, ильменит и др., приводит к необходимости значительного увеличения расхода подаваемой в процесс серной кислоты, в связи с тем, что железо при сернокислотном выщелачивании активно взаимодействует с сульфат-ионами (рис. 1, Б);

- ионы кальция, входящие в состав большого количества минералов, слагающих значительную часть вмещающих пород большей части месторождений, при контакте с серной кислотой в процессе выщелачивания образуют малорастворимое соединение – сульфат кальция (рис. 1, В), который выпадает в осадок и затрудняет дальнейшее протекание процесса. Наличие таких минералов также требует значительного увеличения расхода серной кислоты.

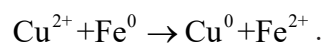
Эффективность выщелачивания определяется множеством взаимосвязанных параметров, среди которых ключевую роль играют физико-химические характеристики среды и материала. Также на эффективность выщелачивания могут повлиять применение ультразвукового [19] или сверхвысоко-частотного излучения [20]. Для интенсификации процесса выщелачивания труднообогащаемых (упорных) руд и достижения более высоких концентраций металлов в продуктивном растворе, возможен нагрев пульпы до диапазона температур 45–70 °С, при котором скорость основных окислительно-восстановительных превращений существенно возрастает. Такое тепловое воздействие может быть достигнуто, например, путем подачи пара в реакционную среду [11].

Таким образом, протекание процесса выщелачивания меди из окисленных и смешанных медных руд зависит от используемых реагентов, наличия окислителей, ультразвукового или сверхвысоко-частотного излучений, увеличивающих скорость протекания реакций. Наиболее распространенным реагентом для выщелачивания является сер-

ная кислота. В зависимости от минерального состава поступающей на обогащение руды, наличия в ней большого количества минералов, в состав которых входят такие элементы, как железо, кальций и др., способные к взаимодействию с серной кислотой, ее расход и концентрация могут изменяться в значительных диапазонах.

Процесс цементации меди

Для выделения меди из растворов выщелачивания могут применяться различные методы: жидкостная экстракция с последующим осаждением, электролиз, сорбция на ионообменных смолах, цементация железом и др. [21]. Ключевым ограничивающим фактором при выборе технологии выделения меди является достигнутая в процессе выщелачивания концентрация металла в продуктивном растворе. Жидкостная экстракция с применением органических реагентов и электрохимическое осаждение экономически эффективны, когда содержание меди в растворе более 15 г/л [22]. Цементация меди на железной стружке – это гетерогенный процесс, представляющий собой реакцию ионного обмена, в процессе которого ионы меди восстанавливаются до металлической формы на поверхности железа с одновременным ее окислением и выделением в раствор ионов железа, который описывается уравнением



Возможность самопроизвольного протекания данной реакции определяется положением металлов в электрохимическом ряду напряжений.

Процесс восстановления медьсодержащих ионов при взаимодействии с поверхностью железа происходит в четыре последовательных стадии [23]:

- Диффузионная стадия: переход ионов Cu^{2+} сквозь пограничный диффузионный слой жидкости к активной поверхности металлического железа и одновременный отвод образованных ионов Fe^{2+} в объем раствора. При этом интенсивность процесса зависит от коэффициента диффузии и концентрационного градиента.

- Электрохимическая стадия: восстановление катионов меди на участках пониженного потенциала поверхности железа и ионизация (окисление) атомов железа на анодных участках.

- Образование электрокристаллических слоев: осаждение меди в виде гендритных или дендритных структур [24], растущих

из ранее образованных медных частиц, прилипших к поверхности железа. Характер и морфология образуемого осадка определяются анионным составом раствора и параметрами процесса.

– Кристаллизация и консолидация: образование сплошного медного слоя с определенной морфологией осадка.

Для осаждения меди могут применяться различные источники железа, однако наиболее распространенными являются железная стружка, скрап или губчатое железо крупностью около 0,1 мм [25]. Теоретически необходимое соотношение между железом и медью $\text{Fe}:\text{Cu} = 56:64 = 7:8$, но в связи с протеканием в процессе цементации побочных реакций расход железа на 1 кг извлекаемой меди может варьироваться в широких диапазонах – от 1,2–1,3 до 4 кг, а в некоторых случаях до 10 кг. Время проведения процесса цементации обычно составляет 10–60 мин.

Осажденная при цементации медь может окисляться при взаимодействии с ионами трехвалентного железа и кислорода, находящегося в продуктивном растворе. В связи с этим важным параметром, который необходимо контролировать в процессе цементации, является перемешивание без аэрации. Поскольку процесс цементации является диффузионным [26], увеличить скорость его протекания возможно при повышении температуры раствора или интенсивности перемешивания, повышении концентрации ионов меди и частиц железа.

При протекании процесса цементации помимо основной реакции также можно отметить реакции, протекающие параллельно:

окисление железа серной кислотой, восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} , растворение образующейся цементной меди. С целью оценки термодинамической вероятности самопроизвольного протекания описываемых процессов составлены сокращенные ионные уравнения реакций, а также рассчитаны изменения энергии Гиббса, данные приведены в табл. 1.

Обработка данных, представленных в табл. 1, и их последующий анализ позволил установить, что наиболее отрицательное значение изменения энергии Гиббса отмечено в реакциях окисления железа до двухвалентного иона в присутствии растворенного кислорода, а также перехода образующейся цементной меди в ионную форму; изменение энергии Гиббса для реакции цементации более чем в 2 раза ниже упомянутых выше уравнений. Остальные реакции также имеют отрицательное изменение энергии Гиббса, что говорит о возможности их самопроизвольного протекания. На основании этого можно сделать вывод о том, что контроль подаваемого в процесс количества как железной стружки, так и серной кислоты является одним из основных условий для успешного протекания цементации.

Исходя из представленных данных, метод цементации применим для продуктивных растворов с концентрацией металла до 15 г/л. Термодинамический анализ реакций и диффузионная природа процесса позволяют сделать вывод о том, что для максимизации доли осажденной меди следует контролировать интенсивность перемешивания пульпы, объемы подаваемых в процесс серной кислоты и железной стружки.

Таблица 1

Изменение энергии Гиббса реакций, протекающих в процессе цементации меди

№	Уравнение	ΔG , кДж/моль
1	$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^0 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Fe}^{2+}$	-148,587
2	$\text{Fe}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$	-84,906
3	$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-177,532
4	$2\text{Fe}^0 + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-644,519
5	$\text{Fe}^0 + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}$	-233,493
6	$2\text{Cu}^0 + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-343,486
7	$\text{Cu}^0 + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$	-82,977

Примечание: составлена авторами на основе расчетов в ходе проведения исследования.

Флотация цементной меди

Для флотационного обогащения цементной меди возможно применение реагентов, используемых при флотации сульфидных медных минералов или переработке медного шлама, так как металлическая и сульфидная медь принадлежат к одной группе по флотуемости, что обуславливает схожее взаимодействие с сульфгидрильными собирателями. Основные типы используемых реагентов представлены на рис. 2.

На основании анализа научно-технической литературы была составлена табл. 2 для применяемых в современной промышленности и синтезируемых реагентов для флотационного обогащения медных руд.

Основываясь на анализе данных, представленных в табл. 2, можно выделить три основных направления исследований, проводимых в области флотационного обогащения сульфидных медных минералов: изучение возможности повышения извлечения меди с применением традиционных реагентов-собирателей за счет варьирования условий протекания процесса, исследование и оптимизация соотношений собирателей в их комбинациях и разработка и синтез новых селективных флотационных реагентов.

Исследования, относящиеся к первому направлению, нацелены на повышение эффективности флотационного обогащения при применении наиболее широко распространенных сульфгидрильных собирателей – чаще всего дитиофосфатов (аэрофлотов) и ксантогенатов. В рамках этого направления ученые изучают влияние физико-химических параметров пульпы на извлечение меди в пенный продукт флотации. Одним из таких параметров является температура:

в работе [32] показано, что при повышении температуры до 65 °С при применении амилowego ксантогената, краевого угла смачивания поверхности халькопирита изменился с 77 до 96°, это позволяет сделать вывод о том, что эффективность действия ксантогената с нагревом увеличивается. Также значительное влияние на процесс флотации оказывает pH пульпы. Так, при варьировании уровня pH с 8 до 10 [33] извлечение меди изменяется более чем на 10 %.

Значительный объем научных публикаций, посвященных повышению извлечения меди при флотационном обогащении сульфидных и смешанных медных руд, сосредоточен на исследовании возможности применения различных комбинаций реагентов и выявления их синергетического эффекта. Так, в работе [28] добавление к аэрофлоту более селективного по отношению к меди реагента Z-200 позволило достичь прироста в извлечении более чем на 8 % при одновременном снижении суммарного расхода реагентов. В работах [27, 31] авторы рассматривают влияние комбинаций собирателей, состоящих из трех реагентов. Например, показано, что добавление в систему из сульфгидрильных собирателей неионогенных собирателей [31] позволяет повысить гидрофобность поверхности минерала и достичь извлечения, равного 83,58 %.

Третьим направлением исследований является разработка новых [37], селективных по отношению к меди и медным минералам реагентов. Современные технологии позволяют производить синтез сложных соединений, структура которых адаптирована к особенностям кристаллических решеток конкретных минералов (халькопирита, борнита и т.д.).

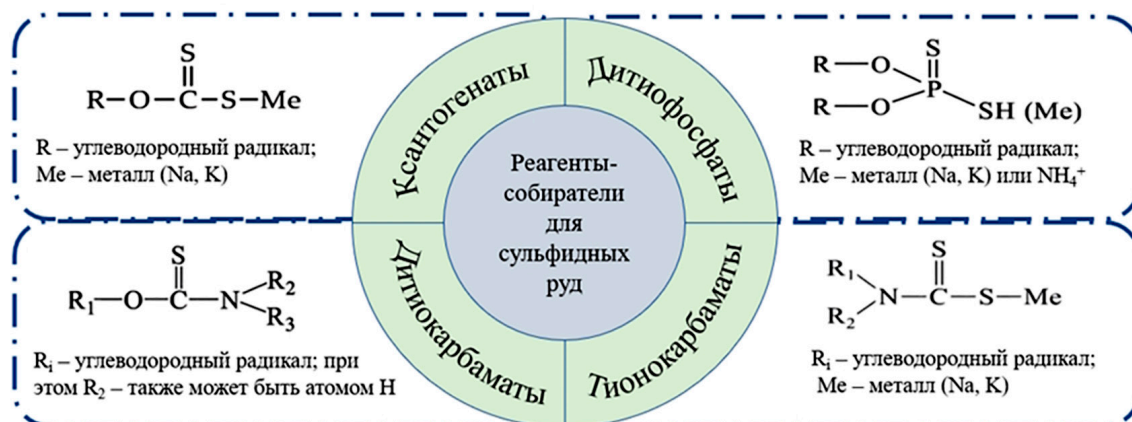


Рис. 2. Основные типы реагентов, применяемых для флотационного обогащения сульфидной и металлической меди
Примечание: составлен авторами по результатам данного исследования

Таблица 2

Сводная таблица реагентов, используемых
для флотации сульфидной и металлической меди

Реагент-собираТЕЛЬ	Результаты	Источник
Комбинация дибутилдитиофосфата аммония (дБДА), бутилового (БКК) и этилового (ЭКК) ксантогената калия	Достигнуто извлечение меди 20,08 % при ее извлечении 87,73 % при расходе общем расходе 10 г/т и соотношении дБДА:БКК:ЭКК = 1:0,5:0,5	[27]
Комбинация дибутилдитиофосфата аммония (дБДА), Z-200	Достигнут прирост извлечения меди на 8,13 % при применении соотношений расходов собирателей дБДА:Z-200 = 60 г/т:60 г/т	[28]
Комбинация бутилового ксантогената калия (БКК) и аэрофлотов	При соотношении БКК:аэрофлот = 65:35 % и суммарном расходе 50 г/т достигнуто извлечение меди 89,45 %	[29]
Комбинация изобутилового ксантогената натрия, вторичного дибутилдитиофосфата натрия	Достигнуто извлечение меди 96,3 % и содержание 24,7 % при соотношении ксантогенат:аэрофлот = 1:3	[30]
Комбинация бутилового ксантогената натрия (БКН), тионокарбамата (ТК) и дитиокарбамата (дТК)	При соотношении дТК:ТК:БКН = 1:3:15 получен медно-молибденовый концентрат при извлечении меди 83,58 % и содержании 18,2 %	[31]
Амиловый ксантогенат калия (АмКК)	Повышение температуры с 25 до 65 °С позволило достигнуть извлечения меди более 92 %	[32]
Диэтилдитиофосфат натрия (дЭДН)	Извлечение меди 85,22 % при pH 8–10 и расходе собирателя 70 г/т	[33]
О-бутил-S-(1-хлорэтил) карбонодитиоат	Достигнуто извлечение халькопирита 96,5 % против извлечения 89,5 % при аналогичном расходе бутилового ксантогената натрия	[34]
О-бутоксизопропил-N-этоксикарбонил тионокарбамат (ВІРЕСТС), О-(2-бутоксиз-1-метилэтоксиз)пропил-N-этоксикарбонил тионокарбамат (ВМІРЕСТС)	При расходе собирателей 24 г/т при применении ВІРЕСТС извлечение меди достигло 84,39 %, при применении ВМІРЕСТС – 85,02 %, что доказывает эффективность и селективность разработанных собирателей	[35]
Смесь Z-200, алканов (C6-C12)	При соотношении Z-200:алканы = 3:1 получено извлечение меди до 88,63 %, превышающее показатели, полученные применением чистого Z-200	[36]
М-ТФ (смесь дитиофосфата и тионокарбамата)	Применение частично-селективной схемы флотации позволило достичь извлечения меди более 80 %	[3]

Примечание: составлена авторами на основе полученных данных в ходе исследования.

В работе [34] приведены данные по использованию О-бутил-S-(1-хлорэтил) карбонолитиоата. В сравнении с бутиловым ксантогенатом натрия применение нового реагента позволило повысить извлечение халькопирита с 89,5 до 96,5 %. Важным аспектом в этом направлении исследований является возможность снижения расходов реагентов. Авторами в работе [35] показано, что применение собирателей, синтезированных на основе тионокарбаматов, позволило снизить расход реагента до 24 г/т при извлечении меди в пенный продукт около 84–85 %, что указывает на высокую удельную гидрофобизирующую способность синтезированного реагента.

Анализ приведенных исследований и обобщение полученной информации по-

зволили установить, что флотация медных минералов в настоящее время развивается в трех ключевых направлениях: совершенствовании условий применения традиционных сульфидрильных собирателей для повышения их эффективности, комбинировании нескольких реагентов, обладающих большей собирательной силой по сравнению с применением монореагентов и синтезе новых селективных реагентов, обеспечивающих высокое извлечение меди при сниженных расходах.

Заключение

Вовлечение в переработку более сложных видов минерального сырья вызвано необходимостью поддержания уровня производства катодной меди и медных concentra-

тов, спрос на которые определяется устойчивым ростом потребления меди в энергетике, машиностроении и других областях промышленности. Эффективная переработка окисленных и смешанных медных руд возможна с применением метода «выщелачивание – цементация – флотация». Установлено, что на стадии выщелачивания ключевое значение имеют режимные параметры, формирующие концентрацию меди в продуктивном растворе при наличии в системе множества сопутствующих катионов. Обоснована необходимость применения термодинамического моделирования для количественной оценки степени взаимодействия кальция и железа с серной кислотой, прогнозирования дополнительного расхода реагента и выбора рациональных областей pH, при которых влияние этих примесей на процесс выщелачивания минимизируется.

Согласно термодинамическим расчетам, наибольшая вероятность самопроизвольного протекания отмечена у реакций окисления железа до двухвалентного иона в присутствии растворенного кислорода, а также перехода образующейся цементной меди в ионную форму, протекающих параллельно основному процессу цементации. Это предопределяет необходимость контроля количества подаваемых железной стружки и серной кислоты. Оптимизация реагентных режимов флотации цементной меди, включая использование селективных собирателей, в том числе класса тионокарбаматов, а также оптимизация соотношений комбинаций собирателей представляет актуальное направление исследований, способствующих повышению полноты извлечения ценных компонентов и улучшения экономических показателей переработки минерального сырья.

Список литературы

1. Литвиненко В.С., Петров Е.И., Василевская Д.В., Яковенко А.В., Наумов И.А., Ратников М.А. Оценка роли государства в управлении минеральными ресурсами // Записки Горного института. 2023. Т. 259. С. 95–111. DOI: 10.31897/PMI.2022.100.
2. Zhukovskiy Y., Tsvetkov P., Koshenkova A., Skvortsov I., Andreeva I., Vorobeva V. A methodology for forecasting the KPIs of a region's development: Case of the Russian Arctic // Sustainability. 2024. Vol. 16. Is. 15. P. 6597. DOI: 10.3390/su16156597.
3. Игнаткина В.А. Селективные реагентные режимы флотации сульфидов цветных и благородных металлов из упорных сульфидных руд // Цветные металлы. 2016. № 11 (887). С. 27–33. DOI: 10.17580/tsm.2016.11.03.
4. Бодуэн А.Я., Петров Г.В., Кобылянский А.А., Булаев А.Г. Сульфидное выщелачивание медного концентрата с высоким содержанием мышьяка // Обогащение руд. 2022. № 1. С. 14–20. DOI: 10.17580/or.2022.01.03.
5. Aleksandrova T.N., Orlova A.V., Taranov V.A. Enhancement of copper concentration efficiency in complex ore processing by the reagent regime variation // Journal of Mining Science. 2020. Vol. 56. Is. 6. P. 982–989. DOI: 10.1134/S1062739120060101.
6. Николаева Н.В., Каллаев И.Т. Особенности процесса измельчения медно-молибденовых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2024. № 1. С. 52–66. DOI: 10.25018/0236_1493_2024_1_0_52.
7. Афанасова А.В., Абурава В.А., Прохорова Е.О., Лушина Е.А. Исследование влияния депрессоров на флотоактивные порообразующие минералы при флотации сульфидных золотосодержащих руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2022. Vol. 6. № 2. С. 161–174. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_62_0_161.
8. Машевский Г.Н., Ушаков Е.К., Яковлева Т.А. Цифровая технология оптимизации дозировки сульфида натрия при флотации медной руды // Обогащение руд. 2021. № 3. С. 18–33. DOI: 10.17580/or.2021.03.04.
9. Bulaev A., Melamud V., Boduen A. Bioleaching of non-ferrous metals from arsenic-bearing sulfide concentrate // Solid State Phenomena. 2020. Vol. 299. P. 1064. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.299.1064.
10. Чантурия В.А., Миненко В.Г., Самусев А.Л. Сорбция золота на модифицированном сапоните // Записки Горного института. 2025. Т. 276. Вып. 2. С. 49–57. EDN: UOUEJM.
11. Самадов А.У., Абдусамиева Л.Н. Кизи. Технология обогащения окисленных руд цветных металлов // ORIENSS. 2024. № 6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologiya-obogascheniya-okislennykh-rud-tsvetnykh-metallov> (дата обращения: 08.12.2025).
12. Vasileva A.A., Boduen A.Y. Mineralogical features and processing of copper zinc-containing concentrates (Uchalinsky mining and processing plant) // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. 2023. Vol. 334. Is. 3. P. 61–72. DOI: 10.18799/24131830/2023/3/3956.
13. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин: справочник. 10-е изд., испр. и доп. СПб.: Иван Федоров, 2003. 240 с. ISBN 5-8194-0071-2.
14. McDonald R.G. The effects of chloride on the high-temperature pressure oxidation of chalcopyrite: Some insights from batch tests – Part 1: Leach chemistry // Minerals. 2023. Vol. 13. Is. 8. 1065. DOI: 10.3390/min13081065.
15. Aracena A., Valencia A., Jerez O. Ammoniacal system mechanisms for leaching copper from converter slag // Metals. 2020. Vol. 10. Is. 6. Art. 712. DOI: 10.3390/met10060712.
16. Hao J., Wang X., Wang Y., Wu Y., Guo F. Optimizing the leaching parameters and studying the kinetics of copper recovery from waste printed circuit boards // ACS Omega. 2022. Vol. 7. Is. 4. P. 3689–3699. DOI: 10.1021/acsomega.1c06173.
17. Sokić M. et al. Leaching of Polymetallic Cu-Zn-Pb Concentrate with Sodium Nitrate in Sulphuric Acid // Tehnika. 2021. Vol. 72. P. 426–436. DOI: 10.5937/tehnika2104426S.
18. Taboada M.E., Hernández P.C., Padilla A.P., Jamett N.E., Graber T.A. Effects of Fe²⁺ and Fe³⁺ in pretreatment and leaching on a mixed copper ore in chloride media // Metals. 2021. Vol. 11. Is. 6. P. 866. DOI: 10.3390/met11060866.
19. Bao S., Chen B., Zhang Y., Ren L., Xin C., Ding W., Yang S., Zhang W. A comprehensive review on the ultrasound-enhanced leaching recovery of valuable metals: Applications, mechanisms and prospects // Ultrasonics Sonochemistry. 2023. Vol. 98. P. 106525. DOI: 10.1016/j.ultrsonch.2023.106525.
20. Chen J., Li X., Gao L., Guo S., He F. Microwave treatment of minerals and ores: Heating behaviors, applications, and future directions // Minerals. 2024. Vol. 14. Is. 3. Art. 219. DOI: 10.3390/min14030219.
21. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения: учебник. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Горная книга, 2008. 711 с. [Электронный ресурс]. URL: <https://e.lanbook.com/book/3269> (дата обращения: 25.11.2025). ISBN 978-5-7418-0507-7.
22. Миронов В.А., Шишкин А.Ю., Поляков А.В., Трейс Ю.К. Извлечение меди из водных растворов с использованием железных порошковых материалов // Журнал Бе-

лорусского государственного университета. Экология. 2018. № 1. С. 97–102. EDN: WADOGT.

23. Fisher W.W., Groves R.D. Physical aspects of copper cementation on iron / Salt Lake City Metallurgy Research Center, Salt Lake City, Utah. Washington: U.S. Bureau of Mines, 1973. 9 p. (U.S. Bureau of Mines. Report of investigations; 7761).

24. Артамонов В.В., Артамонов В.П., Перекопная Е.Ю. Исследование процесса цементационного осаждения медного порошка // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. № 2. С. 3–7. EDN: QBFFFR.

25. Абрамов А.А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов. Кн. 1: Рудоподготовка и Cu, Cu-Py, Cu-Fe, Mo, Cu-Mo, Cu-Zn руды: учебное пособие для вузов. М.: Издательство Московского государственного университета, 2005. 575 с. URL: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_002590110/. (дата обращения: 21.11.2025). ISBN 5-7418-0346-6.

26. Agrawal R.D., Kapoor M.L. Theoretical considerations of the cementation of copper with iron // Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. 1982. Vol. 82. Is. 4. P. 106–111.

27. Geng Q., Han G., Wen S. Flotation of copper sulfide ore using ultra-low dosage of combined collectors // Minerals. 2024. Vol. 14. Is. 10. P. 1026. DOI: 10.3390/min14101026.

28. Yan B., Liu Y., Jia X., Enkhtur O., Tumendelger A., Bian Z. Synergistic recovery of copper, antimony, and silver refractory sulfide minerals using an ADD/Z-200 mixed collector system // Minerals. 2025. Vol. 15. Is. 11. P. 1219. DOI: 10.3390/min15111219.

29. Hu W., Tian K., Zhang Z., Guo J., Liu X., Yu H., Wang H. Flotation and tailing discarding of copper cobalt sulfide ores based on the process mineralogy characteristics // Minerals. 2021. Vol. 11. Is. 10. P. 1078. DOI: 10.3390/min11101078.

30. Dhar P., Thornhill M., Kota H.R. Investigation of copper recovery from a new copper ore deposit (Nussir) in Northern Norway: Dithiophosphates and xanthate-dithiophosphate blend as collectors // Minerals. 2019. Vol. 9. Is. 3. P. 146. DOI: 10.3390/min9030146.

31. Semushkina L., Abdykirova G., Mukhanova A., Mukhamedilova A. Improving the copper-molybdenum ores flotation technology using a combined collecting agent // Minerals. 2022. Vol. 12. Is. 11. P. 1416. DOI: 10.3390/min12111416.

32. An D., Zhang J. A study of temperature effect on the xanthate's performance during chalcocopyrite flotation // Minerals. 2020. Vol. 10. Is. 5. P. 426. DOI: 10.3390/min10050426.

33. Azizi A., Masdarian M., Hassanzadeh A., Bahri Z., Niedoba T., Surowiak A. Parametric optimization in rougher flotation performance of a sulfidized mixed copper ore // Minerals. 2020. Vol. 10. Is. 8. P. 660. DOI: 10.3390/min10080660.

34. Chi X., Guo Y., Zhong S., Li G., Lv X. Molecular modelling and synthesis of a new collector O-butyl S-(1-chloroethyl)carbonodithioate for copper sulfide ore and its flotation behavior // RSC Advances. 2020. Vol. 10. Is. 6. P. 3520–3528. DOI: 10.1039/c9ra09648e.

35. Zhao G., Peng J., Zhong H., Wang S., Liu G. Synthesis of novel ether thionocarbamates and study on their flotation performance for chalcocopyrite // Minerals. 2016. Vol. 6. Is. 3. P. 97. DOI: 10.3390/min6030097.

36. Liu Z., Feng Y., Tang X., Li Y., Wu D., Chen J., Chen Y. Insight into the physical assembly of alkanes with Z-200 molecules on surface hydrophobicity of chalcocopyrite CuFeS₂ // Surfaces and Interfaces. 2025. Vol. 62. P. 106196. DOI: 10.1016/j.surfin.2025.106196.

37. Абрамов А.А. Принципы конструирования селективных реагентов-собирающих // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2011. № 1. С. 90–104. EDN: NWZPCR.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest.

Финансирование: Работа выполнена в рамках государственного задания «Исследование термодинамических процессов Земли с позиции генезиса углеводородов на больших глубинах» FSRW–2024–0008.

Financing: The work was carried out within the framework of the state task “Study of thermodynamic processes of the Earth from the standpoint of the genesis of hydrocarbons at great depths” FSRW–2024–0008.