УДК 669.213.4

DOI: 10.25018/0236_1493_2022_111_0_169

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ПИРИТА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХЛОРИНАЦИИ

Ю.П. Морозов¹, А.И. Вальцева², И.В. Пестряк³, А.С. Шевченко¹

 Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия;
Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия;
З Национальный исследовательский технологический университет —

Московский институт стали и сплавов, Москва

Аннотация: Одной из важных задач золотодобывающей отрасли является вовлечение в переработку труднообогатимых золотосодержащих руд. Переработку руд данного типа обычно проводят по сложным комбинированным схемам и режимам, сочетающим гравитационное, флотационное и химическое обогащение. Многие золотосодержащие руды в большом количестве содержат включения золота, которые находятся в пирите, халькопирите, пирротине и арсенопирите и являются труднообогатимыми, так как из них не извлекаются металлы методом гидрометаллургии. На сегодняшний день существует необходимость поиска новых технических решений для удешевления и упрощения производства, а также новые технологии должны отвечать современным требованиям по защите окружающей среды и воздействию на экологию. Изучение этих вопросов нашло отражение в работах [1–5]. В данной статье в ходе экспериментальных исследований установлена закономерность смещения коррозионного потенциала при различных концентрациях хлорида натрия в процессе контактной электрохлоринации, а также авторами предложена модель групповой ячейки, в которой протекают процессы переноса зарядов на контакте и в объеме минеральных зерен, электролите и через границы раздела фаз твердое-жидкое. В статье были произведены расчеты параметров эквивалентной схемы групповой ячейки и электрохимических процессов на рабочем электроде, определены соотношения различных электрохимических процессов при проведении контактной электрохлоринации. Изучение электрохимических процессов, происходящих при окислении труднообогатимых золотосодержащих руд на примере пирита, является перспективным направлением, которое способно решить проблему более полного извлечения золота и других ценных минералов.

Ключевые слова: электрохлоринация, пирит, электродные потенциалы, электрохимическая ячейка, электролизер, потенциодинамические кривые, сульфидные минералы, метод суперпозиций, поляризация.

Для цитирования: Морозов Ю.П., Вальцева А.И., Пестряк И.В., Шевченко А.С. Исследование кинетики окисления пирита в процессе электрохлоринации // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2022. — № 11-1. — С. 169—189. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_111_0_169.

[©] Ю.П. Морозов, А.И. Вальцева, И.В. Пестряк, А.С. Шевченко. 2022

Investigation of the kinetics of pyrite oxidation during electrochlorination

Yu. P. Morozov¹, A. I. Valtseva¹, I. V. Pestryak¹, A. S. Shevchenko¹

¹ Ural State Mining University, Yekaterinburg, Russia

Abstract: One of the important tasks of the gold mining industry is the involvement in the processing of hard-to-enrich gold-bearing ores. Processing of ores of this type is usually carried out according to complex combined schemes and modes combining gravity, flotation and chemical enrichment. Many gold-bearing ores contain gold inclusions in large quantities, which are found in pyrite, chalcopyrite, pyrrhotite and arsenopyrite and are difficult to enrich, since metals are not extracted from them by hydrometallurgy. Today, there is a need to find new technical solutions to reduce the cost and simplify production, as well as new technologies must meet modern requirements for environmental protection and environmental impact. In this article, in the course of experimental studies, the regularity of the displacement of the corrosion potential at different concentrations of sodium chloride during contact electrochlorination has been established, and the authors have also proposed a model of a group cell in which charge transfer processes occur at the contact and in the volume of mineral grains, electrolyte and through the solid-liquid phase boundaries. In the article, the parameters of the equivalent scheme of the group cell and electrochemical processes at the working electrode were calculated, the ratios of various electrochemical processes during contact electrochlorination were determined. The study of electrochemical processes occurring during the oxidation of difficult-to-enrich gold-bearing ores on the example of pyrite is a promising direction that can solve the problem of more complete extraction of gold and other valuable minerals.

Key words: electrochlorination, pyrite, electrode potentials, electrochemical cell, electrolyzer, potentiodynamic curves, sulfide minerals, superposition method, polarization.

For citation: Morozov Yu. P., Valtseva A. I., Pestryak I. V., Shevchenko A. S. Investigation of the kinetics of pyrite oxidation during electrochlorination. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2022;(11-1): 169–189. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_111_0_169.

Введение

Задачей процесса контактной электрохлоринации является вскрытие (растворение) зерен пирита с целью извлечения из них золота. Действие процесса контактной электрохлоринации заключается в сочетании ускорения коррозии пирита при повышенной концентрации ионов хлора и электрохимическом растворении минерала на поверхности положительно заряженного электрода. Оба механизма окисления пирита представляют собой электрохимические процессы, подчиняющиеся одинаковым законам электрохимии и имеющие схожие закономерности [6]. Поэтому для их изучения были использованы экспериментальные методы вольтамперометрии и потенциометрии.

В проводимых исследованиях для снятия потенциодинамических кривых на пиритном электроде использован потенциостат-гальваностат Р40-Х с трехэлектродной ячейкой. Методика исследований включала приготовление раствора хлорида натрия заданной концентрации (10, 50 и 100 г/л), компоновку трехэлектродной измерительной ячейки с пиритным электродом (анодом) и электродом из нержавеющей стали (катодом). При получении потенциодинамических кривых использовались следующие параметры: развертка потенциала от -600 до +1400 мВ, скорость развертки 10 мВ/с, с перемешиванием, температура 24 °С. Перед каждым измерением пиритный электрод зачищали и выдерживали в рабочей среде в течение 10 мин для установления равновесного потенциала. Обработка результатов измерений проводилась при помощи встроенной программы, позволяющей фиксировать основные параметры системы и рассчитывать величину коррозионного тока при стационарном потенциале. Определение величины анодного тока при поляризации +300 мВ проводилось по полученным поляризационным кривым.

При концентрации хлорида натрия 10 г/л (по соли) анодная кривая характеризуется более продолжительным Тафелевским участком в начале кривой поляризации. Область пассивации электрода смещается в более положительную область и выражена более отчетливо, что говорит о большей интенсивности окислительных процессов [7]. Перепассивация пиритного электрода наступает при существенно большем перенапряжении (более 900 мВ отн. Н. В.Э.), что обусловлено влиянием значительной по толщине пленки окисленных соединений железа.

При концентрации хлорида натрия 50 г/л (по соли) анодная кривая характеризуется еще более продолжительным Тафелевским участком (где зависимость тока от перенапряжения определяется стадией переноса заряда и носит прямолинейный характер в полулогарифмических координатах) в начале кривой поляризации. Область пассивации электрода практически исчезает, и на зависимости отчетливо прослеживается увеличение наклона Тафелевского участка, говорящее об изменении количества электронов, передаваемых при элементарном акте электрохимической реакции. Такие результаты говорят о том, что при данной концентрации соли: a — не происходит закрепления нерастворимых продуктов окисления пирита на поверхности; б — увеличивается количество электронов, освобождающихся в ходе анодного процесса. Это возможно вследствие подкисления среды в приповерхностной области и выпадения гидроокислов железа уже в объеме электролита [8].

Отмеченные тенденции усиливаются при дальнейшем увеличении концентрации хлорида натрия до 100 г/л, когда отмечается отсутствие области пассивации поверхности пирита непроводящими продуктами окисления и изменение механизма электродной реакции — увеличение наклона Тафелевской прямой, указывающее на увеличение количества электронов, передаваемых при элементарном акте электрохимической реакции.

Анализ результатов измерения потенциалов и токов коррозии на пиритном электроде показал следующее. Увеличение концентрации хлорида натрия ведет к существенному смещению коррозионного потенциала в отрицательную область (с +0,153 В до -0,094 В относительно нормального водородного элемента, что свидетельствует о снижении перенапряжения окислительной реакции и ускорении реакции катодного восстановления кислорода (табл. 1) [9].

Ток коррозии, рассчитанный при помощи встроенной программы программного обеспечения потенциостата П-40-Х, существенно возрастает при увеличении концентрации хлорида натрия (с 64,5 до 331,4 мА/м²). Уровень повышения скорости окисления пирита при электрохимической обработке можно также оценить по величине анодного тока минерала при поляризации +200 мВ (относительно стационарного потенциала), который может быть придан зернам пирита

Таблица 1

Электрохимические параметры окислительных процессов на пирите в растворе NaCl (pH=6,5-6,8))

Nº	Концен- трация хлорида натрия, г/л	Равновес- ный элек- тродный потенциал, В	Ток корро- зии, мА/м²	Ток рас- творения при поля- ризации +200 мВ, мА/м ²	Скорость окисления пирита при стационар- ном потен- циале, ммоль/м ² ч	Скорость окисления пирита при поля- ризации +200 мВ, ммоль/м ² ч
1	0 (фоновый раствор)	0,183	64,5	524,8	0,40	1,78
2	10	0,134	134,8	1004,3	0,68	3,41
3	50	0,054	251,2	1258,9	0,85	4,27
4	100	-0,094	331,4	1548,3	1,12	5,25

Electrochemical parameters of oxidative processes on pyrite in NaCl solution (pH=6.5-6.8))

при анодной поляризации в контакте с рабочим электродом с потенциалом +600 мВ при эффективности передачи заряда 33%, подтвержденной результатами исследований на суспензионном электроде [9, 10]. При поляризации +200 мВ относительно стационарного потенциала при повышенной концентрации хлорида натрия ток окисления пирита возрастает в 5-5,5 раз (табл. 1). Выбранный для расчета токов окисления потенциал поляризации (+200 мВ) обусловлен тем, что при этих значениях не происходит интенсивного окисления хлоридных ионов, и весь ток можно отнести к процессу окисления пирита.

Однако необходимо учитывать, что в условиях возрастающей поляризации анодный процесс идет с передачей большего количества электронов [6], что означает, что количество окислившегося пирита при прохождении того же тока будет меньше [11].

Для окисления (коррозии) пирита в обычных условиях характерна реакция с переходом железа в степень окисления +2 и серы в степень окисления +3. В окислительной среде, или при анодной поляризации, железо окисляется до степени +3, а сера минерала окисляется до степени +6 [12]: $FeS_{_2} + 3H_{_2}O \rightarrow Fe^{^{2+}} + S_{_2}O_{_3}^{^{2-}} + 6H^{^+} + 6e^{^-} \text{ (1)}$

 $FeS_{_2}+6H_{_2}O \rightarrow Fe^{_{3+}}+2SO_{_3}^{2-}+12H^{_+}+11e^{_-} \ \ \text{(2)}$

Соответственно, количество освобождающихся электронов в результате анодной реакции увеличивается с 6 до 11. Рассчитанная с учетом изменения механизма реакции окисления мольная скорость окисления пирита возрастает при увеличении концентрации хлорида натрия в 2,5 раза (с 0,04 до 0,1 ммоль/м²ч, табл. 1). При поляризации пирита на +200 мВ относительно стационарного потенциала в выбранном интервале концентраций хлорида натрия скорость окисления возрастает в 3,5–4 раза, а при поляризации пирита на +400 мВ — в 5,5–8 раз.

Полученные результаты расчетов показывают степень влияния хлорида натрия на фактическую скорость коррозии пирита (ммоль/м²) при стационарном потенциале (увеличение скорости до 2,5 раз при увеличении концентрации хлорида натрия до 100 г/л) и возможность увеличения скорости окисления в 3,5–8 раз в условиях анодной поляризации пирита при его контакте с рабочим электродом.

Методы

Одним из наиболее широко используемых электрохимических методов исследования является электрохимический, позволяющий получать информацию о параметрах поверхностных реакций, сопровождающихся переносом электронов. С целью исследования воздействий внешних условий на поверхностные процессы принято применять потенциометрический метод [13]. При наложении переменного электрического поля непосредственное измерение электродных потенциалов можно выполнить микроамперметром, который может быть включен в схему потенциометра, с чувствительным усилителем к постоянному току. Для исследования электрохимических процессов, происходящих на минералах в процессе флотации, авторами использовался метод стационарных поляризационных кривых, суть которого заключается в регистрировании потенциала электрода при варьировании проходящего через него тока. Графические зависимости тока от потенциала поляризации — это результат подобных потенциоинамических исследований, данная методика измерений применялась в [14].

Важным условием при получении объективных результатов считается правильная методика изготовления рабочего (измерительного) электрода, а также отсутствие высокого омического сопротивления в поляризационной цепи. Сам рабочий электрод может быть изготовлен из миноминеральных образцов. После изготовления образца минерала необходимо было провести сенсибилизирование в растворе хлористого олова, а затем при помощи электролиза рабочий электрод покрывали тонким слоем серебра, затем — наносился тонкий слой меди (10-50 мкм), эта толщина была достаточна для избежания нагрева при пайке контакта. Также для предотвращения нагревания можно использовать индий. Область припаивания контакта к минералу покрывалась электроизоляционным лаком, а излишнее меднение удалялось травлением в азотной кислоте. Минеральный образец затем был помещен в тефлоновый цилиндр и заливался эпоксидной смолой. Собственное сопротивление пиритового электрода составляло 0,5–1,2 Ом.

Методика подготовки измерительного электрода к работе содержала зачистку на корундовом абразиве, шлифовку и полировку на сукне. После подготовки электрод переносился в исследуемую среду, и после установления стационарного потенциала проводилась его поляризация [14].

Вольт-амперометрический анализ окислительных процессов на минералах предполагает определение тока коррозии в условиях равенства анодного и катодного токов электрохимической реакции. Анодная и катодная поляризация обычно проявляются при плотностях тока, превышающих коррозионный ток (ток саморастворения) изучаемого металла.

По причине того, что окисление сульфидных минералов — это сложный, многостадиальный процесс, необходимо исследовать стадии и закономерности, которые могут определять характеристики окислительного процесса в целом. Согласно данным большинства исследователей, лимитирующей стадией процесса окисления сульфидных минералов является стадия передачи заряда от окислителя поверхности минерала [15]. Скорость окисления сульфидных минералов зависит от энергии активации реакции, которая сопровождается передачей электрона, разности свободных энергий образования окисленных и восстановленных компонентов, их концентраций [16].

В наших исследованиях для снятия коррозионных кривых использован потенциостат-гальваностат Р40-Х с трехэлектродной ячейкой (рис. 1).



Рис. 1. Схема трехэлектродной ячейки для вольт-амперометрических измерений Fig. 1. Diagram of a three-electrode cell for voltammetric measurements

Действие потенциостата основывается на обеспечении заданного закона измерения потенциала (или тока при электрохимических измерениях) методом формирования регулируемых и стабилизированных силы постоянного тока в электрохимической ячейке и напряжения. Приборы функционируют в режиме стабилизации и регулирования напряжения (это потенциостатический и потенциодинамические режимы), а также могут работать в режиме стабилизации и регулирования тока (гальваностатический и гальванодинамический режимы). Выходные напряжения и силы тока регулируются независимо на основе сигналов обратной связи, которые поступают с электродов ячейки и обрабатываются микроконтроллером, формирующим управляющие сигналы для встроенного источника напряжения и тока. Метод кривых спада потенциала является разновидностью амперстатического режима, который позволяет определять характер соединений, образующихся на поверхности. Исследованные в [17] кривые спада пиритного электрода позволяют определить условия пассивации минерала продуктами окисления.

В начале проведения экспериментов необходимо промыть стеклянные части ячейки водой, затем ополоснуть их дистиллятом. Ячейка собирается согласно рис.1 и наполовину заполняется раствором. Капилляр солевого мостика, который примыкает к центральной части ячейки, заполняют до линии крана рабочим раствором, а часть, которая примыкает к сосуду электрода сравнения, — насыщенным раствором хлорида кальция. Хлорсеребряный электрод сравнения необходимо поместить в сосуд солевого мостика, а исследуемый минерал закрепляют в держателе рабочего электрода таким образом, чтобы было погружение в раствор на 2–5 мм. Важно отметить необходимость неизменности площади исследуемого образца.

Основой расчетов по методу эквивалентных схем является положение о представлении составляющих электрохимического процесса отдельно, это возможно при помощи реакции определенных электрических элементов на протекание через них постоянного или переменного тока. Считается [18], что протекание тока через электролит или в объеме частицы можно соотнести с протеканием тока через активное сопротивление, то есть резистор. Падение напряжения связано с законом Ома. Активное сопротивление в частотной области считается возможным представить как вещественную часть комплексного сопротивления, называемого импендансом Z [6], Ом:

$$Z = Z^{+} Z^{,}$$
(3)

где $Z^{\sim} = R$, а $Z^{\sim} - мнимая$ составляющая, которая для активного сопротивления равна 0. При идеальном поляризуемом электроде, т. е. таком электроде через межфазную границу которого не происходит переноса заряда (отсутствует Фарадеевский процесс), его можно уподобить конденсатору. Импеданс $Z(\omega)$ в этом случае равен $Z^{,}$ поскольку $Z^{(-)} = 0$: $Z^{(-)} = -j/(\omega + C)$, где $j = \sqrt{-1}$ — мнимая единица, ω — угловая частота переменного тока, а импеданс является частотно зависимой величиной. В обратном случае, при достаточно долгом протекании процесса, когда ток заряжения — разряжения двойного слоя равен нулю, импеданс $Z(\omega)$ в этом случае равен Z^{\cdot} .

Для сульфидных минералов, в том числе для пирита, общую скорость процесса определяет скорость переноса заряда в электрохимической реакции [2]. Возникающее при этом перенапряжение может называться перенапряжением переноса заряда. Все положения теории являются справедливыми как для процесса окисления, так и для процесса восстановления. Необходимо отметить, что скорость процесса в обе стороны зависит от потенциала. Скорость электрохимического процесса обычно выражают в единицах тока, отнесенного к единице площади поверхности электрода. Эта величина носит название плотности тока и в зависимости от направления процесса обозначается $i_{\rm K}$ — для катодного тока, $i_{\rm a}$ — для анодного тока.

Согласно [19], в случае электрообработки макромодель изменения состояния минеральных частичек включает в себя следующие стадии:

 – заряжение частиц при столкновениях с рабочим электродом;

- перенос частиц в пульпе;

 – разряд частиц в результате протекания электрохимических реакций;

выравнивание потенциала частиц
при взаимных столкновениях.

Результаты

Ранее разрабатываемые модели электрохимической обработки минеральной дисперсной среды были предназначены для флотационных пульп, характеризующихся плотностью около 40-50% твердого, в которых контакты минеральных зерен с рабочим электродом и между собой относительно редкие и характеризуются неполной передачей заряда [20, 21]. Принципиальным отличием рабочей среды при проведении процесса контактной электрохлоринации является существенно большая плотность (доля твердого) и существенно более интенсивный контакт минеральных зерен с рабочим электродом и между собой. В таких условиях рассматриваемая система представляет собой объемную матрицу, в которой реализуется смешанный механизм передачи заряда и протекающей электрохимической реакции. Рассматриваемая модель системы, представленная на рис. 2, включает рабочий электрод, диафрагму и размещенные между ними зерна минерала, находящиеся в весьма плотном контакте между собой.

Моделирование сложных и повторяющихся по структуре систем проводят



Рис. 2. Принципиальна схемы расположения зерен минерала в рабочем пространстве диафрагменного электролизера при проведении процесса контактной электрохлоринации: а — анод; д — диафрагма, Ру — зерна пирита, ВФ — водная фаза; ____ — типовая групповая ячейка.

Fig. 2. Schematic diagrams of the arrangement of mineral grains in the working space of the diaphragm electrolyzer during the process of contact electrochlorination: a – anode; d – diaphragm, Py – pyrite grains, VF – water phase; – a typical group cell

путем декомпозиции с использованием типовой групповой ячейки, включающей основные типы взаимодействий [22]. В результате такой декомпозиции сложная система представляется в виде многоуровневой конструкции из взаимосвязанных элементов, объединенных в подсистемы различных уровней. Типовая модель ячейки, представленная на рис. 3, включает рабочий электрод и минеральные зерна, находящиеся в контакте с электродом и между собой. В ячейке протекают процессы переноса зарядов на контакте и в объеме минеральных зерен, в объеме электролита, а также через границы раздела фаз твердое — жидкое. Эквивалентная схема ячейки рассчитывается с применением традиционных методов расчета линейных электрических цепей [23].

Переход от ячейки к объемной модели предполагает аддитивное суммирование передаточных функций по площади электрода, достигаемое пропорциональным увеличением величины токов отдельных ячеек и рассмотрение передаточных функций последующих слоев зерен минералов, для которых входным сигналом является выходной сигнал предыдущего слоя.

Для решения поставленной задачи был проведен предварительный анализ значений элементов эквивалентной схемы, представленной на рис.4. Расчеты проводились для ячейки с зернами пирита диаметром 1 мм и площадью электрода 2 мм².

Измерение электрического сопротивления октаэдра пирита размером 8x8x4 мм с напаянными на противоположные грани контактами показало величину сопротивления от 16 до 32 ом. Объемное сопротивление (ρ_v), рассчитанное по уравнению [24]:

$$v = \frac{R_v S}{h} , \qquad (4)$$

где R_v — измеренное сопротивление; S — площадь образца; h — толщина образца;

составило 0,256-0,512 (среднее — 0,384) Ом·м. При размере зерна пирита до 1 мм среднее объемное сопротивление R_{vm} составило 384 Ом.

Величина контактного сопротивления металл — зерно пирита была измерена по сопротивлению цепи двух металлических (серебряных) контактов, установленных под углом друг к другу и замкнутых 10 зернами пирита размером 1 мм. Сопротивление цепи составило 688 Ом. Соответственно, сопротивление единичного контакта составило 6880 Ом. Учитывая, что контакт металл-минерал в цепи встречается дважды и сравнительно малое объемное сопротивление можно принять, что сопротивление контакта металл-минерал



Рис. 3. Эквивалентная схема групповой ячейки электрод-минеральные зерна-электролит в процессе контактной электрохлоринации. Цепи: AD, AE, BD — прямая передача заряда; BE, BD — объемная поляризация; CF — химическая поляризация (продуктами анодной реакции на рабочем электроде). Элементы ячейки: R_{cme} — сопротивление контакта минералэлектрод; R_{cmm} — сопротивление контакта минерал-минерал; R_{vm} — сопротивление в объеме минерала, R_{wp} — сопротивление в объеме водной фазы; R_{ea} — сопротивление анодной реакции на электроде; R_{ema} — сопротивление анодной реакции на минерале; R_{emc} — сопротивление катодной реакции на минерале

Fig. 3. Equivalent scheme of a group cell electrode-mineral grains-electrolyte in the process of contact electrochlorination. Circuits: AD, AE, BD – direct charge transfer; BE, BD – volumetric polarization; CF – chemical polarization (by products of the anode reaction on the working electrode). Cell elements: Rcme – mineral-electrode contact resistance; Rcmm – mineral-mineral contact resistance; Rvm – resistance in the volume of the mineral, Rwp – resistance in the volume of the anode reaction on the mineral-resistance of the anode reaction on the mineral resistance of the cathode reaction on the mineral resistance of the anode reaction on the mineral resistance of the anode reaction on the mineral resistance of the cathode reaction on the mineral resistance of the anode reaction on the mineral resistance of the cathode reaction on the mineral resistance of the anode reaction on the mineral resistance of the cathode reaction on the mine

будет в 2 раза меньше — около 3440 Ом. Электрическое сопротивление контакта между двумя минеральными зернами, рассчитанное как удвоенное сопротивление контакта металл-минерал, составит 6880 Ом.

Расчет сопротивления электролита в эквивалентной схеме (R_{wp}) проводился по уравнению [19]:

$$R_{wp} = \frac{p \cdot \rho \cdot h}{S}, \qquad (5)$$

где P — коэффициент пористости (p = = $\mathcal{K} / (\mathcal{K} + T / \delta)$); ρ — удельное сопротивление; h — толщина слоя электролита; S — площадь контакта электрода с ячейкой.

При плотности пульпы 90% твердого и плотности твердой фазы δ = = 5,6 г/см³ объемный коэффициент пористости составляет 0,25. Площадь контакта ячейки с рабочим электродом, принятая при расчетах, составила 2 мм². Толщина слоя электролита звеньев R_{wp} и R'_{wp} в цепях AD, BD, BE и CF составила 1 и 2 мм. Результаты расчетов значений электрофизических элементов эквивалентной схемы групповой ячейки зерен пирита представлены в табл. 2.

Электрическое удельное сопротивление раствора хлорида натрия по данным справочной литературы составляет 0,083 Ом·м для раствора с концентра-

Таблица 2

Расчет значений электрофизических элементов эквивалентной схемы групповой ячейки зерен пирита на рабочем электроде в процессе контактной электрохлоринации Calculation of the values of electrophysical elements of the equivalent scheme of a group cell of pyrite grains on a working electrode in the process of contact electrochlorination

Элемент	Удельное значение	Измеренное значение	Сопротив- ление звена в ячейке, Ом
Объемное сопротивление минерала R _{wp} , Ом·м	—	0,384	384,0
Сопротивление контакта минерал- электрод R _{сme} , Ом	—	3440,0	3440,0
Сопротивление контакта минерал-минерал R _{cmm} , Ом	—	6880,0	6880,0
Объемное сопротивление электролита звеньев AD, BE (10% NaCl по массе) R _{wp} , Ом·м	0,083 (20 °C)	0,085 (25 °C)	85
Объемное сопротивление электролита звена CF (10% NaCl по массе) R' _{wp} , Ом·м	0,083 (20 °C)	0,085 (25 °C)	170

цией хлорида натрия 10 г/л при 20 °C [25]. Результаты измерений в специальной ячейке при 25°С показали близкую величину — 0,085 Ом·м, которая использовалась в дальнейших расчетах.

Величина электрического сопротивления электрохимической реакции рассчитывался как отношение величины перенапряжения электрохимической реакции к плотности протекающего тока [26]. Величина электрического сопротивления электрохимической реакции в моделируемой групповой ячейке определялась на поперечное сечение октаэдрического зерна пирита с гранью 1 мм, составляющего 1 мм².

При проведении расчетов величин электрических (активных) сопротивлений электрохимических процессов на рабочем электроде принималась площадь контакта электрод — электролит, равная 2 мм² (для ячейки с размером зерен пирита 1 мм).

Расчеты проводились для условий обработки, при которых не происходит электрохимического разложения хлорида натрия (перенапряжение на рабочем электроде +0,6В), и условий, когда электрохимическое разложение хлорида натрия протекает интенсивно (перенапряжение на рабочем электроде +1,2В). Потенциалы пиритного электрода (+200 и +400 мВ) соответствовали эффективности передачи заряда от рабочего электрода 33% [27].

Результаты проведенных измерений и расчетов, представленные в табл. 3, показывают, что величина сопротивления электродного процесса зависит от приложенного напряжения и составляет от 50⁻⁵ до 2,1510⁻⁴ Ом м².

С использованием полученных данных измерений и расчетов с использованием метода суперпозиций [28] было определено соотношение принципиально отличающихся электрохимических процессов, протекающих в элементарной групповой ячейке (рис. 3) при проведении процесса контактной электрохлоринации при контакте анода (нержавеющая сталь) с обрабатываемым минералом. Как видно из табл. 4, при поляризации 0,6 В наименьшим сопротивлением обладают цепи AD, AE, соответствующие контактному механизму поляризации. При большем

Таблица З

Расчет значений электрохимических элементов эквивалентной схемы групповой ячейки зерен пирита на рабочем электроде

Calculation of the values of electrochemical elements of the equivalent scheme of a group cell of pyrite grains on a working electrode

Электрохимическая реакция	Перена- пряжение электро- химиче ской реакции, В	Плотность тока, А/м²	Удельное сопротив- ление, Омм ²	Сопро- тивление элемента в эквива- лентной схеме ячейки, Ом
Анодная реакция на рабочем	0,6	0,45	1,35	674157,30
электроде R _{ea}				
Анодная реакция на рабочем	1,2	188,80	0,01	3177,97
электроде R _{ea}				
Анодная реакция на пирите R _{ета}	0,2	1,55	0,13	129198,97
Анодная реакция на пирите R _{ета}	0,4	14,82	0,03	26994,20
Катодная реакция на пирите R _{emc}	-0,2	1,47	0,14	135777,33
Катодная реакция на пирите R _{emc}	-0,4	14,85	0,03	26936,03

Таблица 4

Параметры электродных процессов в элементарной групповой ячейке зерен пирита на рабочем электроде (РЭ) в процессе контактной электрохлоринации

Parameters of electrode processes in an elementary group cell of pyrite grains on a working electrode (RE) during contact electrochlorination

Цепь	Состав цепи	Сопротивл	ение, кОм	Ток, мА		
		При поля- ризации РЭ 0,6В	При поля- ризации РЭ 1,2В	При поля- ризации РЭ 0,6В	При поля- ризации РЭ 1,2В	
AD	$R_{cme} + R_{vm} + R_{ema} + R_{wp}$	133,037	30,906	0,00451	0,0388	
AE	$R_{cme} + R_{vm} + R_{cmm} + R_{rm} + R_{rm}$	140,216	34,784	0,00571	0,0345	
BD	$R_{ea} + R_{wp} + R_{emc} +$ + $R_{cmm} + R_{ema} + R_{wp}$	810,803	37,519	0,000987	0,0320	
BE	$R_{ea} + R_{wp} + R_{emc} +$ + $R_{vm} + R_{ema}$	939,602	88,586	0,000851	0,0135	
CF	R _{ea} + R _{wp}	674,327	3,347	0,00118	0,35853	

перенапряжении существенно снижается сопротивление цепи CF, отвечающей процессу электролиза на рабочем электроде (табл. 4).

Анализ параметров электродных процессов в элементарной групповой ячейке зерен пирита на рабочем электроде показывает, что при небольшой поляризации рабочего электрода (0,6 В), при которой еще не протекает процесс разложения хлорида натрия, основная энергия затрачивается на протекание электродных процессов на пирите (91,09%, табл. 5). При этом основным процессом является контактная поляризация (77,2%).

Объемная поляризация пирита протекает менее интенсивно (13,88%). При

Таблица 5

Параметры электродных процессов в элементарной групповой ячейке зерен пирита на рабочем электроде при проведении процесса контактной электрохлоринации Parameters of electrode processes in the elementary group cell of pyrite grains on the working electrode during the process of contact electrochlorination

Вид электрохимической обра-	Ток	мА	Доля от общего тока,%	
ботки (задействованные цепи)	Поля- ризация 0,6 В	Поля- ризация 1,2 В	Поля- ризация 0,6 В	Поля- ризация 1,2 В
Контактная поляризация (AD + AE + BD)	0,0102	0,0733	77,20	15,36
Объемная поляризация (BD + BE)	0,00184	0,0455	13,88	9,53
Химическая поляризация (CF)	0,00118	0,3585	8,91	75,11
Суммарно	0,01324	0,4773	100,00	100,00

перенапряжении на рабочем электроде 1,4 В протекают интенсивные процессы окисления хлорид-иона с образованием молекулярного хлора и различных соединений хлора с кислородом (хлоратов, перхлоратов и др.), с которыми связана основная доля общего электродного процесса (75,11%). При этом прямое действие электрической энергии на окисление пирита путем контактной и объемной поляризации снижается, но остается весомым (24,89%).

Для проверки результатов моделирования были сняты потенциодинамические кривые на суспензионном пиритовом электроде.

Насыпной электрод размещался в стандартной электрохимической ячейке потенциостата П-40-Х по трехэлектродной схеме с размещением вспомогательного электрода с внешней стороны токопроводящей диафрагмы. Методика получения поляризационной кривой не отличалась от описанных выше.

Насыпной электрод представлял собой помещенный в стеклянную трубку внутренним диаметром 7 мм окисно-рутениевый титановый электрод (OPTA) с сечением 2×4 мм (рис. 4). Внутренняя полость трубки разделяла прианодное пространство ячейки пористой перегородкой (фильтром Шотта). В нижнюю часть трубки засыпался порошкообразный пирит крупностью 0,5–1 мм. Исходная навеска пирита составляла 0,5 г.

Изучались два режима электролиза. В первом режиме обработка пирита проводилась только в режиме объемной поляризации (рис. 4, *a*). Рабочий электрод размещался над слоем пирита. Толщина слоя пирита составляла 10 мм. Глубина погружения рабочего электрода в раствор составляла 14 мм.

Во втором режиме обработка пирита проводилась в режиме контактной поляризации (рис. 4, *б*). Рабочий электрод размещался внутри слоя пирита. Толщина слоя пирита составляла 13 мм. Глубина погружения рабочего электрода в раствор составляла 14 мм.

Первоначально были сняты поляризационные кривые насыпного электрода в обоих режимах. В качестве электролита использовался 5%-ный раствор хлорида натрия с естественным значением pH 6,7, в кислой среде — pH 2,5.

Во второй серии насыпной электрод был подвержен поляризации при потенциале +1,4 В (ток 7–12 мА). После обработки в течение 15 минут ток отключили и производили взвешивание пирита.





Puc. 4. Общий вид насыпного электрода в режиме объемной (a) и контактной (б) поляризации Fig. 4. General view of the bulk electrode in the mode of volumetric (a) and contact (b) polarization

Равновесный потенциал суспензионного электрода заметно отрицательнее потенциала стационарного электрода, что обусловлено влиянием рабочего электрода (Е = -255 мВ). Результаты анализа потенциодинамической кривой показали, что при малой поляризации (до 70 мВ) зависимость ток — потенциал имеет вид Тафелевской кривой, и ее вид определяется электрохимической кинетикой (стадией передачи заряда), рис. 5. Измеренный коррозионный ток суспензионного электрода (14,4 мА/см²) вдвое ниже аналогичного значения для компактного электрода (табл. 6).

Дальнейшие исследования проводили на лабораторной установке элетрохлоринации. Установка состояла из насыпного пиритного электрода и противоэлектрода из нержавеющей стали.

При проведении электролиза наблюдается существенное подкисление прианодного пространства (от pH = 6,7 до pH = = 3,5-3,6). Образовавшиеся при окислении ионы железа мигрируют через диафрагму и выпадают в виде гидроокиси в прикатодном объеме, окрашивая раствор в коричневый цвет. При подкислении исходного раствора до pH = 2,5 (при помощи соляной кислоты) образования гидроокиси железа в прикатодном пространстве не происходит. В прианодном пространстве достигается pH = 2. Зерна пирита покрываются налетом желто-зеленого цвета, предположительно серой, образующейся при окислении пирита (рис. 6).

Результаты экспериментов по электрохлоринации пирита показали, что при контактной поляризации сила тока практически не возрастает, что кинетика процесса определяется образованием газообразных продуктов электролиза, однако скорость окисления пирита возрастает по сравнению с объемной поляризацией в 2,5 раза (табл. 7).

Близкие закономерности прослеживаются и при подкислении рабочей среды. Ток через электролизер при подкислении среды до pH = 2,5 возрастает в 1,7 раза, что обусловлено как снижением омических потерь, так и уменьшением перенапряжения реакций образования газообразных продуктов анодной реакции. Аналогичным образом увеличивается потеря массы пиритным электродом при электрохлоринации.





Figure 5. Potentiodynamic curves of a bulk pyrite electrode in a sodium chloride solution with a concentration of 50 g/l: a - in the volumetric polarization mode; b - in the contact mode

Таблица б

Электрохимические параметры коррозионных процессов на насыпном пиритном электроде Electrochemical parameters of corrosion processes on bulk pyrite electrode

Nº	Тип электрода	Равновесный электродный потенциал, В	Ток коррозии, мА	Ток при поляризации +0,2 В, мА	Ток при потенциале +1,4B, мА
1	Стационарный (без пирита)	-0,480			
2	Насыпной — объемный режим	-0,300	0,00355	0,311	3,89
3	Насыпной — контакт- ный режим	-0,273	0,0282	0,891	7,94

Доля электричества, затраченного на окисление пирита (выход по току), рассчитывалась в предположении окисления минерала до Fe^{2+} и $S_2O_3^{2-}$ (реакция 2) по уравнению:

$$B\Pi T = \frac{q \cdot n \cdot 22, 4}{M \cdot I \cdot m}, \qquad (6)$$

где q — убыль массы минерала; n число электронов в электродном процессе; 22,4 — количество электричества, необходимое для окисления 1 моля вещества по одноэлектронной реакции; M — молекулярная масса минерала; I — ток, протекающий через электрод; т — продолжительность электролиза.

Результаты расчетов показали, что интенсивность окисления пирита в контакте с анодом в 1,8 — 2,1 раза выше, чем при объемной поляризации (табл. 5). Подкисление среды ведет к росту тока и увеличению убыли массы пирита в 1,7 раза. Выход по току практически не изменяется с сохранением большего значения при контактной поляризации.

Обсуждение результатов

Полученные данные экспериментов по электрохлоринации пирита подтверждают данные моделирования и электрохимических исследований и позволяют сделать заключение, что на прямое электрохимическое окисление пирита в растворе хлорида натрия расходуется около 24% протекающего тока и наиболее эффективным режимом является обработка в режиме насыпного электрода с обеспечением непрерывного контакта твердого с поверхностью электрода. Показано, что обработка в режиме насыпного электрода с обеспечением непрерывного контакта твердого с поверхностью электрода позволяет увеличить конечную скорость электрохлоринации пирита в 2,1 — 2,5 раза.

В ходе экспериментов установлено, что увеличение концентрации хлорида натрия в водной фазе пульпы при проведении процесса контактной электрохлоринации с 0 до 100 г/л ведет к смещению коррозионного потенциала пирита в отрицательную область, с 183 до –93 мВ, и до 2,5 раз увеличивает скорость коррозии пирита. Установлено, что анодная поляризация пирита с перенапряжением 0,2–0,4 В, достигаемая при контакте зерен минерала с рабочим электродом, увеличивает скорость его окисления в 3,5–8 раз.

Авторами статьи предложена модель групповой ячейки процесса контактной электрохлоринации, которая включает рабочий электрод и минеральные зерна, находящиеся в контакте с электродом и между собой. В ячейке протекают процессы переноса зарядов на контакте и в объеме минеральных зерен, в объеме электролита, а также через границы раздела фаз твердое — жидкое. С применением методов расчета линейных электрических цепей определены параметры эквивалентной схемы групповой ячейки электрод-минеральные зерна, включая объемные и контактные сопротивления минеральных зерен и водной фазы, электрохимических процессов на рабочем электроде и поверхности зерен пирита.

Помимо всего прочего, было определено соотношение принципиально отличающихся электрохимических процессов, протекающих в элементарной групповой ячейке при проведении процесса контактной электрохлоринации. Показано, что при поляризации рабочего электрода (0,6В), при которой еще не протекает процесс разложения хлорида натрия, основная энергия затрачивается на протекание электродных процессов на пирите (91,09%). При этом основным процессом является окисление минерала вследствие контакт-



Рис. 6. Снимки пробы пирита до и после процесса электрохлоринации Fig. 6. Pictures of the pyrite sample before and after the electrochlorination process

Таблица 7

Скорость окисления навески пирита (0,5 г) на насыпном пиритном электроде при обработке 15 мин при напряжении на ячейке 5 В.

The oxidation rate of a pyrite sample (0.5 g) on a bulk pyrite electrode during processing for 15 minutes at a voltage of 5 V

Nº	Тип электрода	Ток, А	Конечное рН в прианод- ном прост- ранстве	Уменьше- ние массы навески, мг	Уменьше- ние массы, %	Выход по току,%
pН	= 6,7		-	-		
1	Насыпной — объемный режим	0,2	3,5	5,3	0,8	14,2
2	Насыпной — контактный режим	0,2	3,6	9,2	2,2	24,7
pН	= 2,5					
1	Насыпной — объемный режим	0,34	2,0	8,1	1,8	12,8
2	Насыпной — контактный режим	0,34	2,0	16,5	4,6	26,0

ной поляризации (77,2%). Показано, что при перенапряжении на рабочем электроде 1,4 В преобладают процессы окисления хлорид-иона, с которыми связана основная доля общего электродного процесса (75,1%). При этом прямое действие электрической энергии на окисление пирита путем контактной и объемной поляризации снижается, но остается весьма весомым (24,9%).

Результаты экспериментальных исследований процесса электрохлоринации показали, что интенсивность окисления пирита в контакте с анодом и выход по току в 1,8—2,1 раза выше, чем при объемной поляризации. При подкислении среды до pH=2,5 достигается увеличение тока в 1,7 раза. Показано, что обработка в режиме насыпного электрода с обеспечением непрерывного контакта твердого с поверхностью электрода позволяет увеличить скорость окисления пирита в процессе электрохлоринации в 2,1 – 2,5 раза.

Заключение

В целом экспериментальные исследования показали перспективность исследования электрохимических процессов электрохлоринации пирита. Полученные результаты моделирования позволяют достаточно точно определять оптимальные параметры типовой ячейки для проведения процесса контактной электрохлоринации, параметры ее эквивалентной схемы и работы. Исследованные различные зависимости позволяют проводить процессы окисления минерала гораздо эффективнее.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фёдоров С. А., Амдур А. М., Малышев А. Н., Каримов П. Ф. Обзор техногенных и вторичных золотосодержащих отходов и способы извлечения из них золота // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2021. — №11–1. — С. 346–365. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_111_0_346.

2. Хатькова А. Н., Шумилова Л. В., Патеюк С. А. Разработка безотходной технологии переработки минерального сырья, расширяющая функциональные возможности горно-экологической концепции // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2022. — № 10. — С. 51–61. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_10_0_51.

3. Василюк П. А., Размахнин К. К. Результаты гидрометаллургических исследований окисленной золотосодержащей руды участка «Северо-Восточный» месторождения «Дельмачик» // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2020. — № 9. — С. 77–86. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-9-0-77–86.

4. Абен Е. Х., Рустемов С. Т., Бахмагамбетова Г. Б., Ахметханов Д. Повышение извлечения металла на основе активации выщелачивающего раствора // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2019. — № 12. — С. 169–179. DOI: 10.25018/0236-1493-2019-12-0-169–179.

5. Смирнов А. Н., Клочковский С. П., Крылова С. А., Сысоев В. И. Исследование процессов комплексной переработки высокомагнезиального железорудного сырья // Известия вузов. Горный журнал — 2020. — № 8. — С. 62–70. DOI: 10.21440/0536-1028-2020-8-62–70.

6. *Морозов Ю. П., Шевченко А. С., Вальцева А. И.* Комбинированная технология переработки хвостов обогащения // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XXVII междунар. науч.-практ. конф. — 2022. — С. 261–266.

7. Шевченко А. С., Морозов Ю. П., Вальцева А. И., Битимбаев М. Ж. Комбинированная технология переработки техногенного сырья // Проблемы комплексной и экологически безопасной переработки природного и техногенного минерального сырья: материалы междунар. конф. — 2021. — С. 478–481.

8. Baltazar C., Ryan T., Corpuz D., Igarashi T., Villacorte-Tabelin M., Ito M., *Hiroyoshi N.* Hematite-catalysed scorodite formation as a novel arsenic immobilisation strategy under ambient conditions. Chemosphere, vol. 233, 2019, pp. 946–953. DOI: 1016/j. chemosphere.2019.06.020.

9. *Nicol M., Zhang S., Tjandrawan V.* The electrochemistry of pyrite in chloride solutions. Hudrometallurgy, vol. 178, 2018, pp. 116–123. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.04.013.

10. *Nicol M*. Does galvanic coupling with pyrite increase the rate of dissolution of chalcopyrite under ambient conditions? An electrochemical study. Hudrometallurgy, vol. 208, 2022, 105824. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105824.

11. Ahtiainen R., Liipo J., Lundstoem M. Simultaneous sulfide oxidation and gold dissolution by cyanide-free leaching from refractory and double refractory gold concentrates. Minerals Engineering, vol. 170, 2021, 107042. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107042.

12. *Ahtiainen R., Lundstroem M., Liipo J.* Preg-robbing verification and prevention in gold chloride-bromide leaching. Minerals Engineering, vol. 128, 2018, pp.153–159. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.08.037.

13. Ahtiainen R., Lundstroem M. Cyanide-free gold leaching in exceptionally mild chloride solutions. Journal of Cleaner Production, vol. 234, 2019, pp. 9–17. DOI: 10.1016/j. jclepro.2019.06.197.

14. Dong Z., Zhu Y., Han Y., Gu X., Jiang K. Study of pyrite oxidation with chorine dioxide under mild conditions. Minerals Engineering, vol. 133, 2019, pp. 106–114. DOI: 10.1016/j.mineng.2019.01.018.

15.*Elomaa H., Rintala L., Aromaa J., Lundstroem M.* Open circuit potential and leaching rate of pyrite in cupric chloride solution. Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 57 (4), 2018, pp. 416–421. DOI: 10.1080/00084433.2018.1477652.

16. Wang Q., Hu X., Zi F., Qin X., Nie Y., Zhang Y. Extraction of gold from refractory gold ore using bromate and ferric chloride solution. Minerals Engineering, vol. 136, 2019, pp. 89–98. DOI: 10.1016/j.mineng.2019.02.037.

17. *Wang J., Zeng H.* Recent advances in electrochemical techniques for characterizing surface properties of minerals. Advances in Colloid and Interface Science, vol. 288, 2021, 102346. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102346.

18. *Liu T., Hu Y., Chen N., He Q., Feng Ch.* High redox potential promotes oxidation of pyrite under neutral conditions: Implications for optimizing pyrite autotrophic denitrification. Journal of Hazardous Materials, vol. 416, 2021, 125844. DOI: 10.1016/j. jhazmat.2021.125844.

19. *Liu T.*, *Hu Y.*, *Chen N.*, *Xue L.*, *Feng Ch.*, *Ye Yu*. Electrochemical investigation of the oxidation of pyrite in neutral solutions. Electrochimica Acta, vol. 393, 2021, 139078. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139078.

20. Jaramillo K., Vargas T. Kinetics of cupric leaching of pyrite in 4 M NaCl solutions. Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 59 (3), 2020, pp. 360–367. DOI: 10.1080/00084433.2020.1780559.

21. *Lampinen M, Seisko S, Forsström O, et al.* Mechanism and kinetics of gold leaching by cupric chloride. Hydrometallurgy, vol. 169, 2017; pp. 103–111. DOI: 10.1016/j. hydromet.2016.12.008.

22. Zha L., Li H., Wang N. Electrochemical Study of Galena Weathering in NaCl Solution: Kinetics and Environmental Implications. Minerals, vol. 10(5) № 416, 2020. DOI: 10.3390/min10050416.

23. Aikawa K., Ito M., Segawa T., Jeon S., Park I., Tabelin C. B., Hiroyoshi N. Depression of lead-activated sphalerite by pyrite via galvanic interactions: Implications to the selective flotation of complex sulfide ores. Minerals Engineering, vol. 152, 2020, 106367. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106367.

24. Consolazio N., Lowry G. V., Karamalidis A. K. Hydrolysis and degradation of dazomet with pyrite: Implications for persistence in produced waters in the Marcellus Shale. Applied Geochemistry, vol. 108, 2019, 104383. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.104383.

25. Johnson A. C. Experimental determination of pyrite and molybdenite oxidation kinetics at nanomolar oxygen concentrations. Geochimica Et Cosmochimica Acta, vol. 249, 2019, pp. 160–172. DOI: 10.1016/j.gca.2019.01.022.

26. *Li L.*, *Ghahreman A*. The Synergistic Effect of Cu²⁺ Fe²⁺ Fe³⁺ Acidic System on the Oxidation Kinetics of Ag-Doped Pyrite. Journal of Physical Chemistry C, vol. 122(47), 2018, pp. 26897–26909. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06727.

27. Schaible M. J., Pinto H. P., McKee A. D., Leszczynski J., Orlando T. M. Characterization and simulation of natural pyrite surfaces: A combined experimental and theoretical study. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 123, 2019, pp. 26397–26405. DOI: 10.1021/acs. jpcc.9b07586.

28. Stojanov L., Vasilevski H., Makreski P., Jovanovski G., Mirceski V. Voltammetry of Solid Microparticles of Some Common Iron and Copper-Iron Sulfide Minerals. International Journal of Electrochemical science, vol. 17, 2022, 220346. DOI: 10.20964/2022.03.46.

REFERENCES

1. Fedorov S. A., Amdur A. M., Malyshev A. N., Karimova P. F. Industrial and secondary gold-bearing waste and gold recovery techniques: Review. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2021;(11–1):346–365. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_111_0_346.

2. Khatkova A. N., Shumilova L. V., Pateuk S. A. Development of a waste-free technology for processing mineral raw materials, expanding the functionality of the mining and environmental concept. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2022;10:51–61. [In Russ]. DOI: 10.2 5018/0236_1493_2022_10_0_51.

3. Vasilyuk P.A., Razmakhnin K.K. Hydrometallurgical test data of oxidized gold ore from the North East site of the Delmachik deposit. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2020;(9):77-86. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-9-0-77-86.

4. Aben E. Kh., Rustemov S. T., Bakhmambegov G. D., Akhmetkhanov D. Increased metal extraction based on activation of the leaching solution. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2019;(12):169–179. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236-1493-2019-12-0-169-179.

5. Smirnov A. N., Klochkovskii S. P., Krylova S. A., Sysoev V. I. Study of high-magnesia iron ore feedstock integrated processing. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. *Gornyi zhurnal* = News of the Higher Institutions. Mining Journal. 2020; 8: 62–70 [In Russ.]. DOI: 10.21440/0536-1028-2020-8-62–70

6. Morozov Yu. P., Shevchenko A. S., Valtseva A. I. Combined processing technology of enrichment tailings. Scientific foundations and practice of processing ores and man-made raw materials. Proceedings of the XVII International scientific-practical conference, 2022, pp. 261–266. [In Russ].

7. Shevchenko A. S., Morozov Yu. P., Valtseva A. I., Bitimbayev M. Zh. Combined technology of processing of technogenic raw materials. Problems of complex and environmentally safe processing of natural and man-made mineral raw materials. Proceedings of the International scientific conference, 2021, pp. 478–481. [In Russ].

8. Baltazar C., Ryan T., Corpuz D., Igarashi T., Villacorte-Tabelin M., Ito M., Hiroyoshi N. Hematite-catalysed scorodite formation as a novel arsenic immobilisation strategy under ambient conditions. Chemosphere, vol. 233, 2019, pp. 946–953. DOI: 1016/j. chemosphere.2019.06.020.

9. Nicol M., Zhang S., Tjandrawan V. The electrochemistry of pyrite in chloride solutions. Hudrometallurgy, vol. 178, 2018, pp. 116–123. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.04.013.

10. Nicol M. Does galvanic coupling with pyrite increase the rate of dissolution of chalcopyrite under ambient conditions? An electrochemical study. Hudrometallurgy, vol. 208, 2022, 105824. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105824.

11. Ahtiainen R., Liipo J., Lundstoem M. Simultaneous sulfide oxidation and gold dissolution by cyanide-free leaching from refractory and double refractory gold concentrates. Minerals Engineering, vol. 170, 2021, 107042. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107042.

12. Ahtiainen R., Lundstroem M., Liipo J. Preg-robbing verification and prevention in gold chloride-bromide leaching. Minerals Engineering, vol. 128, 2018, pp.153–159. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.08.037.

13. Ahtiainen R., Lundstroem M. Cyanide-free gold leaching in exceptionally mild chloride solutions. Journal of Cleaner Production, vol. 234, 2019, pp. 9–17. DOI: 10.1016/j. jclepro.2019.06.197.

14. Dong Z., Zhu Y., Han Y., Gu X., Jiang K. Study of pyrite oxidation with chorine dioxide under mild conditions. Minerals Engineering, vol. 133, 2019, pp. 106–114. DOI: 10.1016/j.mineng.2019.01.018.

15.Elomaa H., Rintala L., Aromaa J., Lundstroem M. Open circuit potential and leaching rate of pyrite in cupric chloride solution. Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 57 (4), 2018, pp. 416–421. DOI: 10.1080/00084433.2018.1477652.

16. Wang Q., Hu X., Zi F., Qin X., Nie Y., Zhang Y. Extraction of gold from refractory gold ore using bromate and ferric chloride solution. Minerals Engineering, vol. 136, 2019, pp. 89–98. DOI: 10.1016/j.mineng.2019.02.037.

17. Wang J., Zeng H. Recent advances in electrochemical techniques for characterizing surface properties of minerals. Advances in Colloid and Interface Science, vol. 288, 2021, 102346. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102346.

18. Liu T., Hu Y., Chen N., He Q., Feng Ch. High redox potential promotes oxidation of pyrite under neutral conditions: Implications for optimizing pyrite autotrophic denitrification. Journal of Hazardous Materials, vol. 416, 2021, 125844. DOI: 10.1016/j. jhazmat.2021.125844.

19. Liu T., Hu Y., Chen N., Xue L., Feng Ch., Ye Yu. Electrochemical investigation of the oxidation of pyrite in neutral solutions. Electrochimica Acta, vol. 393, 2021, 139078. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139078.

20. Jaramillo K., Vargas T. Kinetics of cupric leaching of pyrite in 4 M NaCl solutions. Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 59 (3), 2020, pp. 360–367. DOI: 10.1080/00084433.2020.1780559.

21. Lampinen M, Seisko S, Forsström O, et al. Mechanism and kinetics of gold leaching by cupric chloride. Hydrometallurgy, vol. 169, 2017; pp. 103–111. DOI: 10.1016/j. hydromet.2016.12.008.

22. Zha L., Li H., Wang N. Electrochemical Study of Galena Weathering in NaCl Solution: Kinetics and Environmental Implications. Minerals, vol. 10(5) no. 416, 2020. DOI: 10.3390/min10050416.

23. Aikawa K., Ito M., Segawa T., Jeon S., Park I., Tabelin C. B., Hiroyoshi N. Depression of lead-activated sphalerite by pyrite via galvanic interactions: Implications to the selective flotation of complex sulfide ores. Minerals Engineering, vol. 152, 2020, 106367. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106367.

24. Consolazio N., Lowry G. V., Karamalidis A. K. Hydrolysis and degradation of dazomet with pyrite: Implications for persistence in produced waters in the Marcellus Shale. Applied Geochemistry, vol. 108, 2019, 104383. DOI: 10.1016/j.apqeochem.2019.104383.

25. Johnson A. C. Experimental determination of pyrite and molybdenite oxidation kinetics at nanomolar oxygen concentrations. Geochimica Et Cosmochimica Acta, vol.249, 2019, pp. 160–172. DOI: 10.1016/j.gca.2019.01.022.

26. Li L., Ghahreman A. The Synergistic Effect of Cu²⁺ Fe²⁺ Fe³⁺ Acidic System on the Oxidation Kinetics of Ag-Doped Pyrite. Journal of Physical Chemistry C, vol. 122(47), 2018, pp. 26897–26909. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06727.

27. Schaible M. J., Pinto H. P., McKee A. D., Leszczynski J., Orlando T. M. Characterization and simulation of natural pyrite surfaces: A combined experimental and theoretical study. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 123, 2019, pp. 26397–26405. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b07586.

28. Stojanov L., Vasilevski H., Makreski P., Jovanovski G., Mirceski V. Voltammetry of Solid Microparticles of Some Common Iron and Copper-Iron Sulfide Minerals. International Journal of Electrochemical science, vol. 17, 2022, 220346. DOI: 10.20964/2022.03.46.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Морозов Юрий Петрович — докт. техн. наук, профессор, Уральский государственный горный университет, 620144, Екатеринбург, Куйбышева, д. 30, Россия, e-mail: tails2002@inbox.ru. ORCID ID: 0000-0003-0554-5176; Вальцева Александра Игоревна — старший преподаватель, Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. 620002, Екатеринбург, Мира, д. 19, Россия, e-mail: a.i.valtseva@urfu.ru; Пестряк Ирина Васильевна — докт. техн. наук, профессор, Национальный исследовательский технологический университет, Московский институт стали и сплавов» Минобрнауки РФ, 117049, Москва, Ленинский проспект 4, Россия, 117049, e-mail: spestryak@mail.ru; Шевченко Александр Сергеевич — аспирант, Уральский государственный горный университет, 620144, Екатеринбург, Куйбышева, д. 30, Россия, e-mail: opi96@yandex.ru. Для контактов: Вальцева Александра Игоревна, e-mail: a.i.valtseva@urfu.ru.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Morozov Yu. P., Dr. Sci. (Eng.), Professor, Ural State Mining University, Kuybysheva st. 30, Yekaterinburg, Russia, 620144, e-mail: tails2002@inbox.ru, ORCID ID: 0000-0003-0554-5176: Valtseva A. I., senior lecturer, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Mira st. 19, Yekaterinburg, Russia, 620002, e-mail: a.i.valtseva@urfu.ru; Pestryak I. V., Dr. Sci. (Eng.), Professor, National Research Technological University, Moscow Institute of Steel and Alloys, Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Leninsky Prospekt 4, Moscow, Russia, 117049, e-mail:spestryak@mail.ru; Shevchenko A.S., graduate student, Ural State Mining University, Kuybysheva st. 30, Yekaterinburg, Russia, 620144, e-mail: opi96@yandex.ru.

Получена редакцией 16.06.2022; получена после рецензии 14.09.2022; принята к печати 10.10.2022. Received by the editors 16.06.2022; received after the review 14.09.2022; accepted for printing 10.10.2022.

