

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ КЕКОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ХАЛЬКОПИРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА

© 2020 г. **А.В. Крицкий, М.А. Третьяк, К.А. Каримов, С.С. Набойченко**

Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 18.06.19 г., доработана 11.07.19 г., подписана в печать 15.07.19 г.

При флотационном обогащении медно-порфировых руд месторождений Челябинской области (Южный Урал) получают халькопиритные концентраты состава, мас. %: 21,5 Cu, 24,5 Fe, 26,5 S, 0,4 Pb, 17,6 SiO₂, 1,8 CaO, 2–6 Au (ppm), 20–40 Ag (ppm). Классическая пирометаллургическая технология переработки такого сырья включает автогенную плавку, конвертирование штейна и рафинирование черновой меди. Наиболее перспективной альтернативной технологией переработки халькопиритных концентратов считается автоклавное окислительное выщелачивание (АОВ), в результате которого образуется кек следующего состава, мас. %: 56–65 Fe₂O₃, 25–30 SiO₂, 2,7 Ca, 0,3–1,0 Cu, 2–7 S, 0,6–0,8 Pb, 4–12 Au (ppm), 40–80 Ag (ppm), – выход которого составляет 55–63 %. Стандартный метод цианирования кеков позволяет достичь удовлетворительных показателей извлечения благородных металлов, однако требует организации громоздкого участка их переработки и не решает проблему утилизации остатка, в связи с чем в настоящей работе исследован способ доработки кеков с применением автоклавного кондиционирования (АК) для удаления железа. Показано влияние на результаты этого процесса следующих параметров АК: $t = 110 \pm 210$ °С, исх. H₂SO₄ = 15÷60 г/дм³, $\tau = 45 \pm 120$ мин. Построено статистическое описание операции АК. Предложены условия АК ($t = 110$ °С, исх. H₂SO₄ = 60 г/дм³, $\tau = 60 \pm 100$ мин), при которых выход кек операции АОВ снижается до 30–35 % от массы исходного материала и имеет следующий состав, %: 28–33 Fe₂O₃, 47–53 SiO₂, 2–5 Ca, 0,6–2,0 Cu, 0,8–1,5 Pb, 2–8 S; в то же время содержание благородных металлов в кек достигает 12–16 Au (ppm) и 80–120 Ag (ppm). Предложены варианты использования продуктов АК.

Ключевые слова: автоклавное окислительное выщелачивание, автоклавное кондиционирование, халькопиритный концентрат, гематитокварцевый кек, удаление железа, выход кек, серная кислота, драгметаллы.

Крицкий А.В. – аспирант, инженер, ассистент кафедры металлургии цветных металлов (МЦМ) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: a.v.kritsky@urfu.ru.

Третьяк М.А. – магистрант кафедры МЦМ, УрФУ.

Каримов К.А. – канд. техн. наук, зав. лабораторией кафедры МЦМ, УрФУ. E-mail: k.a.karimov@urfu.ru.

Набойченко С.С. – докт. техн. наук, профессор-консультант кафедры МЦМ, УрФУ. E-mail: elg-mtf@yandex.ru.

Для цитирования: Крицкий А.В., Третьяк М.А., Каримов К.А., Набойченко С.С. Кондиционирование кеков окислительного автоклавного выщелачивания халькопиритного концентрата. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2020. No. 1. С. 13–18. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-13-18.

Kritskii A.V., Tretyak M.A., Karimov K.A., Naboichenko S.S.

Autoclave treatment of cakes after pressure oxidation leaching of chalcopyrite concentrates

The existing technologies for copper-porphyry ores enrichment, located in deposits in the Urals of Russia, allow the production of chalcopyrite concentrates of the following composition, %: 21.5 Cu, 24.5 Fe, 26.5 S, 0.4 Pb, 17.6 SiO₂, 1.8 CaO, 2–6 Au (ppm), 20–40 Ag (ppm). A conventional technology for processing such concentrates includes autogenous smelting, matte desulfurization and blister copper refining. Pressure oxidation leaching (POX) is considered the most promising alternative technology for chalcopyrite concentrate processing. The POX of concentrates originated from Mikheevskii GOK allow the production a cake of the following chemical composition, %: 56–65 Fe₂O₃, 25–30 SiO₂, 2.7 Ca, 0.3–1.0 Cu, 2–7 S, 0.6–0.8 Pb, 4–12 Au (ppm), 40–80 Ag (ppm); mass loss was 37–45 %. A standard method of cake cyaniding provides satisfactory indicators of precious metal extraction, but it requires a cumbersome area to be arranged for their processing and offers no solution for residue disposal. In this regard, this paper investigates the method of subsequent cake processing using autoclave treatment (AT) for iron removal. The study shows how the following parameters affect the results of this process: $t = 110 \pm 210$ °C, H₂SO₄ = 15÷60 g/dm³, $\tau = 45 \pm 120$ min. A statistic description of the AT operation is developed. Recommended AT conditions ($t = 110$ °C, H₂SO₄ = 60 g/dm³, $\tau = 60 \pm 100$ min) allow to obtain the POX cake yield reduced to 30–35 % of the source material with the following composition, %:

28–33 Fe₂O₃, 47–53 SiO₂, 2–5 Ca, 0.6–2.0 Cu, 0.8–1.5 Pb, 2–8 S. At the same time, the content of precious metals in the cake reaches 12–16 Au (ppm) and 80–120 Ag (ppm). Options for using AT products are proposed.

Keywords: pressure oxidation leaching, autoclave treatment, chalcopyrite concentrate, hematite-quartz cake, iron removal, cake yield, sulfuric acid; precious metals.

Kritskii A.V. – postgraduate student, engineer, assistant of the Department of metallurgy of non-ferrous metals (MNFM), Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: a.v.kritsky@urfu.ru.

Tretyak M.A. – student of the Department of MNFM, UrFU.

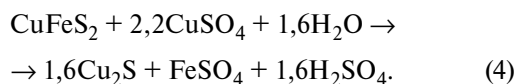
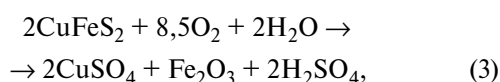
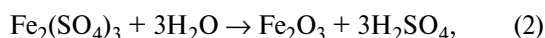
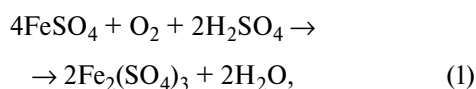
Karimov K.A. – Cand. Sci. (Tech.), head of laboratory of the Department of MNFM, UrFU. E-mail: k.a.karimov@urfu.ru.

Naboichenko S.S. – Dr. Sci (Tech.), professor-consultant of the Department of MNFM, UrFU. E-mail: elg-mtf@yandex.ru.

Citation: Kritskii A.V., Tretyak M.A., Karimov K.A., Naboichenko S.S. Autoclave treatment of cakes after pressure oxidation leaching of chalcopyrite concentrates. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 1. P. 13–18 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-1-13-18.

Введение

Современные технологии флотационного обогащения медных руд позволяют получать халькопиритные концентраты с содержанием меди 20–30 % в зависимости от минералогического состава сырья и тонины измельчения руды [1, 2]. Наиболее распространенный метод переработки халькопиритных концентратов включает автогенную плавку, конвертирование штейна и рафинирование черновой меди [3]. Среди гидрометаллургических подходов [4–10] к переработке халькопиритных концентратов наиболее перспективным считается автоклавное окислительное выщелачивание (АОВ) [11–14]. Высокотемпературный режим АОВ свыше 200 °С приводит к полному окислению компонентов халькопиритного концентрата [3] с образованием сульфатов меди (II) и железа (II). Сульфидная сера окисляется до сульфатной, большая часть растворенного железа (II) окисляется до трехвалентного (уравнение (1)) и гидролизуется в виде гематита (уравнение (2)). Суммарная реакция процесса АОВ описывается уравнением (3) [3]. В ряде источников ступенчатый механизм окисления ионов (II) железа с последующим гидролитическим осаждением ионов железа (III) в форме гематита называют процессом «Hematite» [15–18].



При переработке халькопиритного концентрата Михеевского ГОКа (Южный Урал) с применением высокотемпературного АОВ [19] ($t = 190 \div 220$ °С, $P_{\text{O}_2} = 4 \div 6$ атм, $\tau = 120$ мин) образуется гематитокварцевый кек (кек) следующего состава, %: 39 Fe, 15,3 Si, 2,6 Al, 2,7 Ca, 0,3–1,0 Cu, 5,6 S, 4–12 Au (ppm), 40–80 Ag (ppm). Выход его составляет 55–63 %, а основными компонентами являются Fe₂O₃ (56–65 %) и SiO₂ (25–30 %).

Согласно работам [20, 21] возможно использование насыщенного медного раствора операции АОВ для гидротермальной обработки (ГТО) халькопиритного концентрата (уравнение (4)) и получения халькозинового концентрата, впоследствии направляемого в классический пирометаллургический цикл получения меди. Применение такой схемы не требует контроля содержания железа на стадии АОВ, поскольку на стадии ГТО железо концентрируется в растворе и затем выделяется в самостоятельный продукт (например, водный сульфат железа). Таким образом, «хвостом» описанного метода являются кеки стадии АОВ, содержащие благородные металлы.

Для уменьшения выхода кека АОВ, а значит, повышения содержания благородных металлов предлагали различные способы селективного растворения оксидов железа, в том числе с использованием диоксида серы [22, 23].

Нами предложен более интенсивный, не требующий токсичных реагентов способ доработки кеков — автоклавное выщелачивание в растворах

серной кислоты, названный автоклавным кондиционированием (АК).

Материалы и методы

Использовали халькопиритный концентрат, полученный при обогащении медно-порфировой руды Михеевского месторождения (Южный Урал). Химический и фазовый составы концентрата приведены в табл. 1. Представленный концентрат характеризуется повышенным содержанием кварца и низкой долей пирита.

Фазовый и химический составы концентрата и кеков определяли с помощью оптической и сканирующей электронно-оптической микроскопии — SEM (Carl Zeiss Sigma VP, ZEISS Microscopy), рентгеновской дифракции — XRD (XRD-7000, SHIMADZU), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой — ICP-ES (iCAP 6500 Duo, Thermo Electron Corp.) — после полного растворения образцов. Анализ содержания компонентов растворов проводили с применением ICP-ES; серную кислоту анализировали титрованием.

При выполнении опытов по АК придерживались следующей последовательности проведения операций:

- предварительная операция АОВ пробы халькопиритного концентрата при следующих параметрах: $t = 220\text{ }^\circ\text{C}$; 5 атм; $P = 5\text{ атм}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 15 \div \pm 60\text{ г/дм}^3$; $\text{Cu}_{\text{исх}} = 5\text{ г/дм}^3$; $\tau = 120\text{ мин}$; $\text{Ж/Т} = 6$; $v = 800\text{ об/мин}$;

- сброс давления кислорода и установка требуемой температуры;

- операция АК в нейтральной атмосфере.

Опыты по АК проводили в титановом автоклаве (1 л) при температуре 110–210 °С и продолжительности опыта 5–120 мин. Изменение величины

концентрации серной кислоты на стадии АК кека достигалось путем варьирования кислотности перед началом стадии АОВ (15–60 г/дм³ H₂SO₄).

Концентрат обезвоживали в сушильном шкафу при $t = 50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч перед обработкой в автоклаве. Навеску халькопиритного концентрата взвешивали с помощью аналитических весов (OHAUS Pioneer, PA214C). Исходный раствор готовили из реагентов ЧДА и анализировали на содержание H₂SO₄. Автоклав герметизировали и опресовывали азотом (при давлении 10 атм). После удаления азота автоклав нагревали до требуемой температуры и подавали кислород в реактор до заданного давления для проведения стадии АОВ. В конце операции АОВ перекрывали клапан подачи кислорода, автоклав охлаждали проточной водой, а общее давление снижали до давления паров воды при заданной температуре (табл. 2) — этот момент являлся началом стадии АК. По окончании стадии АК автоклав охлаждали до комнатной температуры, после чего из него удаляли пульпу, фильтровали и измеряли объем фильтрата. Кек стадии АК промывали дистиллированной водой и сушили в печи (50 °С, 24 ч), затем взвешивали и анализировали. Промывную воду объединяли с фильтратом.

Результаты опытов обобщены и проанализированы с использованием статистических программ и программ моделирования (Statgraphics Centurion XVIII (18.1.06); MODDE Pro (12.1.0.5491)). Параметры стадии АОВ, за исключением исходной концентрации серной кислоты, поддерживали постоянными. При АК кеков исследовали влияние температуры (110–210 °С) и исходной концентрации серной кислоты (15–60 г/дм³) на изменение выхода кека. Продолжительность (45 мин) при АК на протяжении матричной серии опытов оставалась постоянной (табл. 2).

Таблица 1

Химический и фазовый составы халькопиритного концентрата

Химический состав, мас.%								
Cu	Fe	S	Pb	SiO ₂	CaO	Au, ppm	Ag, ppm	Прочее
21,5	24,5	26,5	0,4	17,6	1,8	2–6	20–40	9,8
Фазовый состав, мас.%								
CuFeS ₂	FeS ₂	Cu ₅ FeS ₄	MoS ₂			SiO ₂	Прочее	
62	9	3	0,2			16,2	9,6	

Таблица 2
Условия и результаты опытов по АК кеков АОВ

Номер опыта	$t, ^\circ\text{C}$	$[\text{H}_2\text{SO}_4], \text{ г/дм}^3$	Выход кека, мас. %
1	200	60	53,7
2	160	40	51,5
3	160	40	50,8
4	110	40	45,58
5	210	40	55,25
6	120	60	40,0
7	160	40	51,2
8	160	15	56,7
9	120	15	55,03
10	200	15	59,9
11	160	60	44,15

Длительность балансовых и кинетических опытов была увеличена до 120 мин.

В кинетических опытах ($\tau = 120$ мин) отбирали пробы при работающей мешалке.

Результаты и их обсуждение

Согласно результатам, приведенным в табл. 2 (опыты 1, 6, 11), увеличение температуры АК приводит к повышению выхода кека — при постоянной концентрации серной кислоты (60 г/дм^3) его выход возрастает с 40 до 53,7 %. Аналогичную зависимость наблюдали при увеличении температуры АК со 120 до 200 $^\circ\text{C}$ при $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 40 \text{ г/дм}^3$ в

опытах 2, 4 и 5. Тенденция сохраняется и при пониженной концентрации серной кислоты (опыты 8, 9 и 10). Подобная зависимость может объясняться развитием процесса гидролиза железа при повышенных температурах даже в условиях дефицита окислителя.

Увеличение исходного содержания серной кислоты с 15 до 60 г/дм^3 при $t = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, напротив, позволяет снизить выход кека с 59,9 до 53,7 % (опыты 1, 5 и 10). Аналогичная тенденция наблюдается при повышении H_2SO_4 при 160 $^\circ\text{C}$ (опыты 2, 8, 11) и 120 $^\circ\text{C}$ (опыты 4, 6, 9).

Полученные данные были обобщены графически (рис. 1) и математически:

$$M = 89,9 - 0,4t - 0,49H + 0,0012t^2 + 0,0024tH - 0,00197H^2, \quad (5)$$

где M — выход кека АК, %; t — температура (110—210 $^\circ\text{C}$); H — исходное содержание серной кислоты ($15\text{--}60 \text{ г/дм}^3$).

Получено значение коэффициента $R^2 = 0,96$.

Таким образом, наиболее эффективными условиями операции АК являются высокое содержание серной кислоты в исходном растворе ($>40 \text{ г/дм}^3$) и низкая температура ($<160 \text{ }^\circ\text{C}$).

В следующих опытах уточняли влияние температуры на выход кека АК в диапазоне 110—160 $^\circ\text{C}$ при выбранных условиях ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 60 \text{ г/дм}^3$, $\tau = 45$ мин). Полученные результаты представлены на рис. 2. Показатели выхода кека совпадают с расчетными по уравнению (5), предел погрешности составляет ± 3 %, что подтверждает адекватность параметрической зависимости для данного типа сырья.

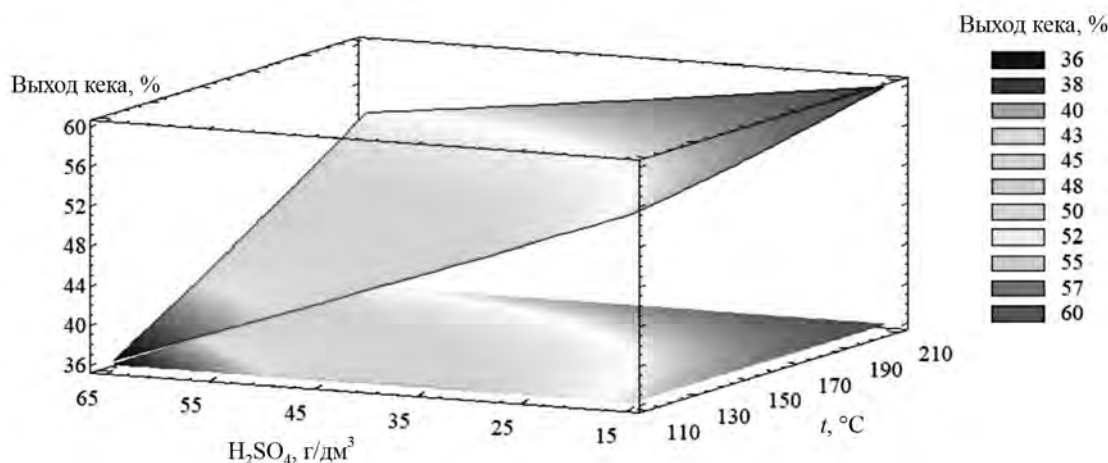


Рис. 1. Графическое описание процесса АК кеков

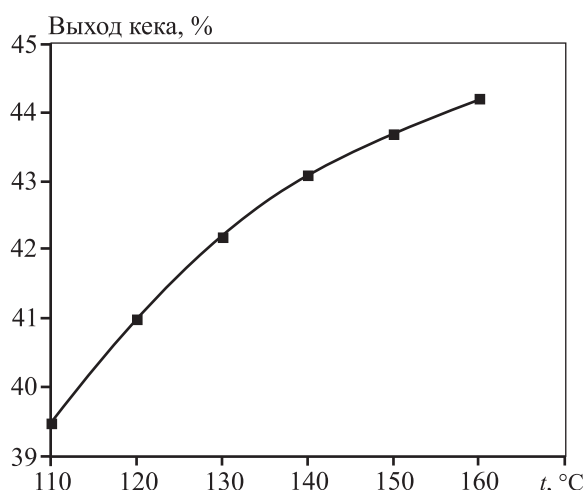


Рис. 2. Зависимость выхода кека операции АК от температуры
 $[H_2SO_4] = 60 \text{ г/дм}^3$; $\tau = 45 \text{ мин}$

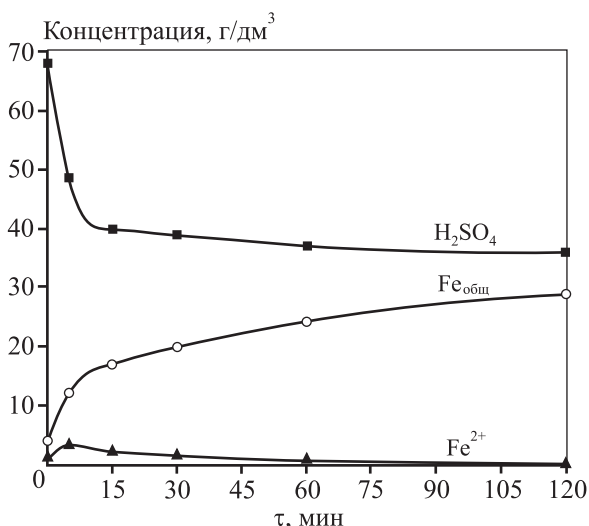
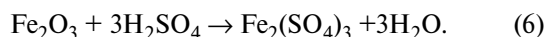


Рис. 3. Кинетическое исследование операции АК
 $t = 110 \text{ }^\circ\text{C}$; $[H_2SO_4] = 60 \text{ г/дм}^3$; $\tau = 120 \text{ мин}$

Балансовые опыты по АК кеков стадии АОВ проводили при $t = 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $[H_2SO_4] = 60 \text{ г/дм}^3$ и увеличенной продолжительности ($\tau = 120 \text{ мин}$). Конечное содержание $Fe_{общ}$ и H_2SO_4 стабилизировалось на уровне 27 и 41,5 г/дм³ соответственно. Основными фазами кека операции АК являются Fe_2O_3 (28–33 %) и SiO_2 (47–53 %), выход кека составил 34 %, его химический состав был следующим, мас. %: 21,9 Fe; 24,3 Si; 2–5 Ca; 0,6–2,0 Cu; 0,8–1,5 Pb; 2–8 S; 12–16 Au (ppm); 80–120 Ag (ppm).

По данным кинетических опытов (рис. 3) наиболее интенсивное растворение железа происходит в первые 5 мин операции АК, в том числе во время охлаждения автоклава с 220 до 110 °С. Да-

лее концентрация железа постепенно, в течение 60 мин, повышалась с 14,6 до 27 г/дм³ $Fe_{общ}$. В свою очередь, содержание серной кислоты постепенно снижалось с 48,6 до 37,6 г/дм³ в связи с протеканием реакции



На протяжении всего процесса наблюдали снижение содержания ионов Fe^{2+} в растворе.

Заключение

Предложены параметры автоклавного кондиционирования ($t = 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $[H_2SO_4] \geq 60 \text{ г/дм}^3$, $\tau = 60 \div 100 \text{ мин}$) для снижения выхода кека операции автоклавного окислительного выщелачивания до 30–34 % от массы исходного концентрата. Основными компонентами кека после АК являются Fe_2O_3 (28–33 %) и SiO_2 (47–53 %); химический состав, мас. %: 21,9 Fe, 24,3 Si, 2–5 Ca, 0,6–2,0 Cu, 0,8–1,5 Pb, 2–8 S. Содержание благородных металлов в гематитокварцевом кеке достигает (ppm) 12–16 Au и 80–120 Ag. Железосодержащие растворы предлагается утилизировать одним из известных способов (нейтрализация известью, гематит-процесс, упаривание).

Авторы выражают благодарность коллективам центральной лаборатории АО «Уралгидрометь», исследовательского центра АО «Уралэлектромедь» и кафедры физико-химических методов анализа УрФУ за помощь в выполнении анализов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (грант № 18-19-00186).

Литература/References

1. *Graeme J., Jameson E.* Coarse chalcopryrite recovery in a universal froth flotation machine. *Miner. Eng.* 2019. Vol. 134. P. 118–133. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.01.024>.
2. *Chipfunhua D., Chipfunhua D., Bournivalc G., Dickieb S., Atac S.* Performance characterisation of new frothers for sulphide mineral flotation. *Miner. Eng.* 2019. Vol. 131. P. 272–279. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.014>.
3. *Dreisinger D.* Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper. *Hydrometallurgy.* 2006. Vol. 83. P. 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.032>.
4. *Tanda B., Eksteen J., Oraby E., O'Connor G.* The kinetics of chalcopryrite leaching in alkaline glycine/glycinate

- solutions. *Miner. Eng.* 2019. Vol. 135. P. 118–128. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.035>.
5. Zhao H., Zhang X., Qian L., Sun M., Yang Y., Zhang Y., Wang J., Kim H., Qiu G. The dissolution and passivation mechanism of chalcopyrite in bioleaching: An overview. *Miner. Eng.* 2019. Vol. 136. P. 140–154. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.014>.
 6. Marsden J., Wilmot J., Hazen N. Medium-temperature pressure leaching of copper concentrates. Pt. I: Chemistry and initial process development. *Min. Metall. Explor.* 2007a. Vol. 24 (4). P. 193–204. <https://doi.org/10.1007/bf03403368>.
 7. Watling H. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure. 1. Review of acidic sulfate, sulfate-chloride and sulfate-nitrate process options. *Hydrometallurgy.* 2013. Vol. 140. P. 163–180. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.09.013>.
 8. Watling H.R. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure. 2. Review of acidic chloride process options. *Hydrometallurgy.* 2014. Vol. 146. P. 96–110. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.03.013>.
 9. Schippers A., Hedrich S., Vasters J., Drobe M., Sand W., Willscher S. Biomining: metal recovery from ores with microorganisms. *Adv. Biochem. Eng./Biotechnol.* 2013. Vol. 1. P. 1–47. DOI: 10.1007/10_2013_216.
 10. Padilla R., Vega D., Ruiz M. Pressure leaching of sulfidized chalcopyrite in sulfuric acid-oxygen media. *Hydrometallurgy.* 2007. Vol. 86. P. 80–88. DOI: 10.1016/j.hydromet.2006.10.006.
 11. McDonald R., Muir D. Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part I. Comparison of high and low temperature reaction kinetics and products. *Hydrometallurgy.* 2007. Vol. 86. P. 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.11.015>.
 12. Marsden J., Wilmot J., Hazen N. Medium-temperature pressure leaching of copper concentrates. Pt. II. Development of direct electrowinning and an acid-autogenous process. *Min. Metall. Explor.* 2007b. Vol. 24 (4). P. 205–217. <https://doi.org/10.1007/BF03403369>.
 13. Marsden J., Wilmot J., Mathern D. Medium-temperature pressure leaching of copper concentrates. Pt. III. Commercial demonstration at Bagdad, Arizona. *Min. Metall. Explor.* 2007c. Vol. 24 (4). P. 218–225. <https://doi.org/10.1007/BF03403371>.
 14. Marsden J., Wilmot J., Smith R. Medium-temperature pressure leaching of copper concentrates. Pt. IV. Application at Morenci, Arizona. *Min. Metall. Explor.* 2007d. Vol. 24 (4). P. 226–236. <https://doi.org/10.1007/BF03403371>.
 15. Cheng T., Demopoulos G., Shibachi Y., Masuda H. The precipitation chemistry and performance of the Akita hematite process — An integrated laboratory and industrial scale study. In: *Electrometallurgy and environmental hydrometallurgy*: Proc. Hydrometallurgy Intern. Symp. (Vancouver, Canada). TMS. 2003. Vol. 2. P. 1657–1674.
 16. Umetsu V., Tozawa K., Sasaki K. The hydrolysis of ferric sulfate solutions at elevated temperatures. *Canad. Metall. Quart.* 1977. Vol. 16. P. 111–117.
 17. Ismael M., Carvalho J. Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy. *Miner. Eng.* 2003. Vol. 16 (1). P. 31–39.
 18. Onozaki A., Sato K., Kuramochi S. Effect of some impurities on iron precipitation at the Iijima Zinc Refinery. In: *Iron control in hydrometallurgy*. Eds. J.E. Dutrizac, A.J. Monhemius. West Sussex (England): Ellis Horwood Limited, 1986. Vol. 1. P. 742–752.
 19. Крицкий А.В., Набойченко С.С. Автоклавное окислительное выщелачивание халькопиритного концентрата Михеевского ГОКа в сернокислых средах. *Цвет. металлы.* 2019. No. 8. С. 12–17.
 20. Kritskii A.V., Naboichenko S.S. Autoclavic oxidative leaching of the chalcopyrite concentrate of the Miheevsky mining and processing plant in sulfuric acid media. *Tsvetnye metally.* 2019. No. 8. P. 12–17 (In Russ.).
 21. Неустроев В.И., Набойченко С.С., Худяков И.Ф. Гидротермальная обработка полиметаллических халькопиритных концентратов сульфатом меди. *Цвет. металлы.* 1982. No. 6. С. 40–43.
 22. Neustroev V.I., Naboichenko S.S., Khudyakov I.F. Hydrothermal treatment of polymetallic chalcopyrite concentrates with copper sulfate. *Tsvetnye metally.* 1982. No. 6. P. 40–43 (In Russ.).
 23. Набойченко С.С., Неустроев В.И., Пинигин В.К., Худяков Ф.И. О гидротермальном взаимодействии халькопирита с сульфатом меди. *Цвет. металлы.* 1978. No. 4. С. 8–11.
 24. Naboichenko S.S., Neustroev V.I., Pinigin V.K., Khudyakov I.F. About the hydrothermal interaction of chalcopyrite with copper sulfate. *Tsvetnye metally.* 1978. No. 4. P. 8–11 (In Russ.).
 25. Стась Н.Ф. Изучение взаимодействия железных руд с кислотами. *Фундамент. исследования.* 2013. No. 1. С. 422–427.
 26. Stas' N.F. Studies on interaction of iron ores with acids. *Fundamental'nye issledovaniya.* 2013. No. 1. P. 422–427 (In Russ.). <https://www.fundamental-research.ru/ru/article/view?id=30964>.
 27. Артамонова И.В., Горичев И.Г., Изотов А.Д., Пичугина Н.М., Степанов В.М. Использование вероятностного подхода для описания кинетических кривых растворения и выщелачивания магнетита. *Изв. МГТУ «ММИ».* 2009. No. 1 (7). С. 166–173.
 28. Artamonova I.V., Gorichev A.D., Izotov A.D., Pichugina N.M., Stepanov V.M. Using a probabilistic approach to describe the kinetic curves of dissolution and leaching of magnetite. *Izvestiya MSTU «ММИ».* 2009. No. 1 (7). P. 166–173 (In Russ.). <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-veroyatnostnogo-podhoda-dlya-opisaniya-kineticheskikh-krivyh-rastvoreniya-i-vyschelachivaniya-magnetita>.