

УДК 622.78; 669.2/.8

**ПЕРЕРАБОТКА МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД ПОСРЕДСТВОМ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЖИГА В СМЕСИ С СУЛЬФАТОМ АММОНИЯ**

**А. А. Горячев^{1,2}, А. Т. Беляевский³, Д. В. Макаров¹,
С. С. Потапов⁴, Н. С. Цветов³**

¹*Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН,
E-mail: a.goryachev@ksc.ru, ул. Ферсмана, 14а, 184209, г. Апатиты, Россия*

²*Федеральный исследовательский центр “Кольский научный центр РАН”,
ул. Ферсмана, 14, 184209, г. Апатиты, Россия*

³*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева КНЦ РАН,
E-mail: n.tsvetov@ksc.ru, ул. Ферсмана, 26а, 184209, г. Апатиты, Россия*

⁴*Институт минералогии Южно-Уральского федерального научного центра
минералогии и геоэкологии УрО РАН,
E-mail: s_almazov@74.ru, территория Ильменский заповедник, 1, 456317, г. Миасс, Россия*

Проведено исследование фазовых превращений сульфидных минералов — пентландита и халькопирита в процессе обжига в смеси с сульфатом аммония. Особенности поведения смеси сульфидного сырья в процессе обжига определены с помощью синхронного термического и рентгенофазового анализов, а также методом сканирующей электронной микроскопии. В качестве основных оптимальных технологических параметров для эффективной переработки сульфидной медно-никелевой руды выбраны следующие: температура обжига 400 °С, соотношение руда:сульфат аммония в смеси 1:10, крупность частиц обжигаемой смеси — 40 мкм, время обжига 240 мин. Важным условием является совместное измельчение руды и сульфата аммония до указанной крупности. При данных параметрах извлечение никеля в раствор при последующем водном выщелачивании клинкера составило 94.8 %, меди — 91.5 %, кобальта — 82.3 %. Результаты исследования могут представлять значительный практический интерес вследствие достигнутого высокого извлечения целевых металлов в раствор.

Медно-никелевые руды, пентландит, халькопирит, низкотемпературный обжиг, сульфат аммония, выщелачивание, цветные металлы

DOI: 10.15372/FTPRPI20220312

В настоящее время в мире открыто более 400 месторождений медно-никелевых руд. Сведения о запасах меди и никеля ежегодно обновляются. По данным геологической службы США, запасы меди оцениваются в 1.6 млрд т, никеля — 89 млн т [1]. На долю месторождений

сульфидных медно-никелевых руд приходится ~65 % общемирового производства никеля, составляющего более 2 млн т/год. Из этих руд производят около 700 тыс. т/год меди, 150 тыс. т/год кобальта, а также металлы платиновой группы [2].

Новые крупные сульфидные месторождения в последние годы не выявлены, а некоторые разрабатываемые десятилетиями месторождения имеют ограниченный оставшийся срок эксплуатации. Поэтому руды, поступающие на обогащение, все чаще характеризуются наличием окисленных форм и значительным количеством тонкой сульфидной вкрапленности. Используемые технологические схемы и реагентные режимы зачастую не обеспечивают получение необходимых показателей обогащения, потери никеля с хвостами обогащения составляют до 27 % от содержания в руде. Значительные потери связаны с сульфидными сростками, которые не раскрываются при принятой крупности измельчения или представлены нераскрываемыми сростками с силикатами. Потери, обусловленные вхождением никеля в состав кристаллических решеток различных пороодообразующих минералов, достигают 45 % от общих потерь [3–5].

Преобладание экстенсивного типа ведения горно-обогатительных работ приводит к неполной отработке уже вскрытых месторождений и накоплению значительных запасов отходов. При этом в условиях гипергенеза происходят существенные изменения минерального состава сульфидных руд, приводя к их разубоживанию. В процессе окисления сульфидов тяжелые металлы переходят в состав водорастворимых солей, что становится причиной дальнейшего попадания тяжелых металлов в поверхностные и подземные воды и, как следствие, загрязнения природной среды [6–8]. Особенно негативно такое воздействие проявляется в климатических условиях Крайнего Севера, так как природные экосистемы характеризуются высокой уязвимостью к внешнему воздействию. В сложившихся условиях интенсивной горнопромышленной деятельности произошли значительные изменения гидрохимического режима поверхностных вод, химического состава донных отложений, структурно-функциональной организации биотических сообществ Мурманской области [9].

Сокращение запасов кондиционного медно-никелевого сырья обуславливает поиск альтернативных технологий обогащения, перспективным представляется низкотемпературный обжиг медно-никелевых руд с сульфатом аммония. Создание технологии требует фундаментальных исследований тех изменений, которые претерпевают сульфидные минералы в процессе обжига в смеси с сульфатом аммония. Для расширения ресурсной базы горно-обогатительной отрасли промышленности и минимизации ущерба окружающей среде необходим поиск экономически и экологически обоснованного способа извлечения цветных металлов из труднообогатимых руд. Одним из путей, перспективных с эколого-экономической точки зрения, является низкотемпературный обжиг медно-никелевого сырья с сульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Установлено, что данный реагент эффективен с технологической точки зрения, так как сульфиды цветных металлов реагируют с образованием водорастворимых сульфатов [10–15].

Цель настоящей работы — определение изменения фазового состава сульфидов меди и никеля в процессе низкотемпературного обжига, а также подбор эффективных технологических параметров обжига смеси сульфидной медно-никелевой руды и сульфата аммония.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для определения фазовых превращений, которые претерпевают сульфидные минералы в процессе низкотемпературного обжига, методом Куллерауда синтезированы сульфиды никеля — пентландит $(\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{4.5}\text{S}_8)$ и меди — халькопирит (CuFeS_2) . Подбор эффективных парамет-

ров процесса низкотемпературного обжига осуществлялся на массивной сульфидной медно-никелевой руде Аллареченского техногенного месторождения (далее — ТМ) с содержанием никеля 6.42 % и меди — 5.12 %. Месторождение представляет собой отвал горных пород, образованный в процессе отработки коренного Аллареченского месторождения, для руды характерна пирротиновая, реже — пирит-пирротиновая сульфидная ассоциация.

Медно-никелевую руду и синтезированные минералы смешивали с сульфатом аммония (х.ч., ГОСТ 3769-78). Полученную смесь измельчали в шаровой мельнице BMU-100 (HT Machinery Co., Ltd., Китай) и в течение 240 мин обжигали при различных температурах в муфельной печи СНОЛ 3/11 (ООО “НПФ Термикс”, Россия). Сульфат аммония разлагается при температуре 218 °С, температура плавления составляет 235 °С [16–22]. Температуру обжига варьировали от 300 до 500 °С с шагом 50 °С. Нагрев до заданной температуры 60 мин. После обжига клинкер охлаждали на открытом воздухе в течение 60 мин. Затем клинкер выщелачивали в подогретой до ~80 °С дистиллированной воде в течение 40 мин при постоянном перемешивании с интенсивностью 230 мин⁻¹, используя верхнеприводную мешалку MV-6 (ООО “НВ-ЛАБ”, Россия).

Для диагностики минерального состава сульфидных минералов, исходной руды, клинкера и осадка после выщелачивания руды использовали метод порошковой рентгеновской дифракции. Съемку дифрактограмм осуществляли на приборе ДРОН-2.0 (АО “ИЦ Буревестник”, Россия), CuK α -излучение — в лаборатории физических методов анализа минерального вещества Института минералогии УрО РАН. Определение морфологии поверхности минеральных частиц проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM Leo-420 (Carl Zeiss Ltd., Германия).

Температурные эффекты при обжиге сульфидного сырья и его смеси с сульфатом аммония определяли методом синхронного термического анализа (СТА) на ТГ/ДСК-анализаторе NETZSCH STA 409 (Netzsch Geraetebau GmbH, Германия). Образцы пентландита, халькопирита и сульфидной руды Аллареченского ТМ нагревались в корундовых тиглях от 30 до 1000 °С, со скоростью 10 °С/мин в атмосфере воздуха.

В растворах после выщелачивания определяли концентрации ионов цветных металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Shimadzu-AA7000G (Shimadzu Corp., Япония) с электротермической атомизацией (ПНД Ф 14.1:2:4.140-98). Обработку результатов экспериментов выполняли с использованием статистических методов в программном продукте Microsoft Excel 2010.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованию поведения пентландита при нагревании посвящены многие работы [23–27]. Из литературных данных следует, что при нагревании в результате миграции атомов железа из ядра минерального зерна на поверхность и последующего их окисления образуется магнетит (Fe₃O₄). В участках с дефицитом атмосферного кислорода формируется обогащенный никелем пирротин (Fe_{1-x}S). Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению доли сульфида никеля и трансформации магнетита в гематит (Fe₂O₃). Таким образом, в результате окисления зерна пентландита происходит образование зерна минерала, имеющего ядро из сульфида никеля (краунингшиллит — NiS) и оболочку из оксидов железа (магнетит и гематит).

Сера также активно взаимодействует с кислородом воздуха, образуя диоксид SO₂. Полученные в ходе исследования результаты термического анализа синтезированного пентландита согласуются с литературными данными. Зафиксированные при нагреве процессы окисления

отражены на кривой ДСК экзотермическими пиками при 450.3, 661.1 и 759.3 °С (рис. 1а). Преимущественное окисление железа и серы по сравнению с никелем, вероятно, связано с различными окислительно-восстановительными потенциалами этих элементов. При добавлении к пентландиту сульфата аммония кривые ТГ/ДСК значительно изменяют свой вид. Потеря массы образцом начинается при температуре 300 °С, что связано с разложением сульфата аммония (рис. 1б). Учитывая результаты [22], можно заключить, что сульфат аммония разлагается с образованием гидросульфата аммония (NH_4HSO_4), который при определенных условиях может образовывать гидросульфат другого состава $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, сульфаминовую кислоту ($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$) и пиросульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$. Поэтому при достижении температуры 400 °С минерал вступает во взаимодействие сразу с несколькими соединениями.

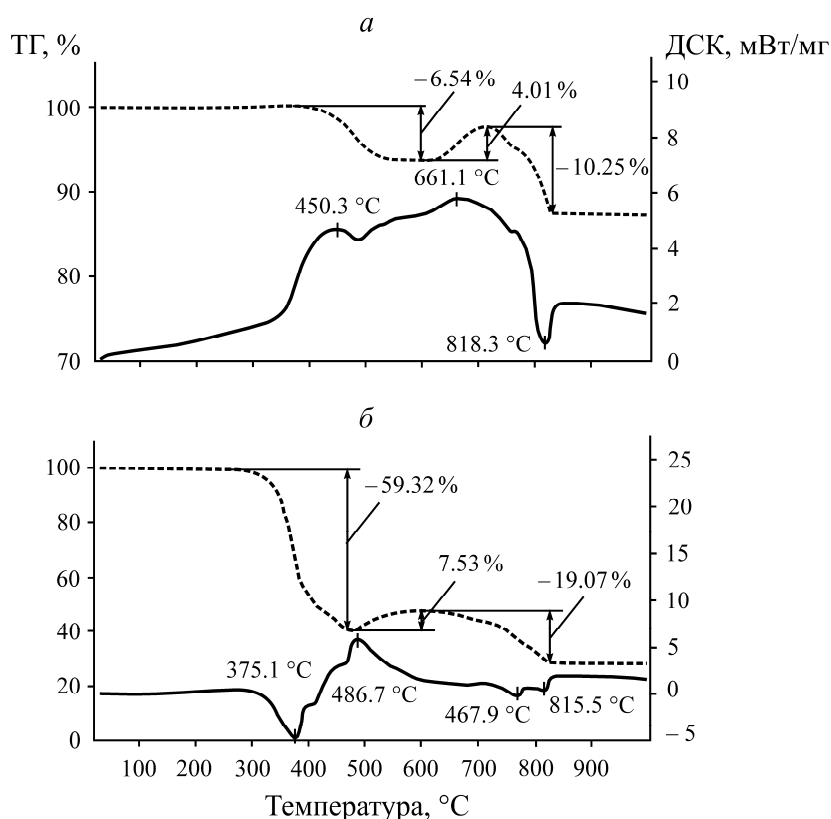


Рис. 1. ТГ/ДСК-кривые синтезированного пентландита (а) и смеси пентландита с сульфатом аммония (1 : 2) (б)

Методом РФА после обжига пентландита кроме исходного минерала в пробе фиксируются рефлексы пирротина, пирита (FeS_2), краунингшилдита, а также магнетита. После обжига смеси пентландита с сульфатом аммония (природный аналог — минерал масканьит) при соотношении 1 : 2 зафиксированы рефлексы следующих минералов — сабиит ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$), полимидит (Ni_3S_4), краунингшилдит, магнетит. Отмечено появление рефлексов сульфата никеля NiSO_4 . Отметим, что в обожженной смеси не фиксируются рефлексы масканьита. Вероятно, при таком соотношении пентландита и сульфата аммония реагент полностью вступил во взаимодействие.

В осадке после выщелачивания клинкера по-прежнему проявляются рефлексы упомянутых сульфидов, среди сульфидов также обнаружен виоларит (FeNi_2S_4), помимо этого диагностированы аммонийрозит $(\text{NH}_4)(\text{Fe}^{3+})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и магнетит. Значительное количество рефлексов сульфидов в осадке указывает на необходимость увеличения расхода сульфата аммония.

При увеличении соотношения пентландит : сульфат аммония до 1 : 7 в клинкере возрастает интенсивность рефлексов сульфатных минералов — пиракмонита $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ и сульфата никеля. В осадке, как и при меньшем расходе сульфата аммония, проявляются рефлексы виоларита и краунингшиллита. Рефлексы пентландита и пирита при данном соотношении в осадке не обнаруживаются. Состав природных пентландитов варьирует в широких пределах и отличается от стехиометрического по соотношению металлов и серы, поэтому для выбора наиболее эффективных параметров обжига следует учитывать особенности природных минералов.

Поведение халькопирита при низкотемпературном обжиге требует особого изучения. Это связано с тем, что данный минерал, будучи главным концентратом меди в рудах, достаточно инертен при контакте с различными реагентами. Поведению халькопирита в процессе обжига посвящены работы [28–32]. Исходя из результатов данных работ, следует, что видимых изменений при нагреве халькопирита до температуры 350 °C не происходит. В диапазоне температур 350–450 °C халькопирит окисляется с образованием сульфатов железа (FeSO_4) и меди (халькоцианит — CuSO_4), а также гематита (Fe_2O_3). В том же температурном диапазоне на участках с затрудненной диффузией кислорода халькопирит разлагается с образованием более устойчивого минерала — борнита (Cu_5FeS_4). При достижении температуры 450 °C борнит разлагается с образованием пирита и пирротина [28]. Халькоцианит устойчив при этой температуре и начинает окисляться при температуре > 600 °C до оксида (CuO). По мере увеличения температуры оксид меди реагирует с гематитом с образованием феррита CuFe_2O_4 [28, 29]. Указанные окислительные процессы подтверждаются результатами ДТА, а именно наличием экзотермических пиков, среди которых особенно выражен пик при 481.8 °C (рис. 2а). На кривой ДСК смеси халькопирита и сульфата аммония при массовом соотношении 1 : 2 появляется эндотермический эффект при 357.5 °C (рис. 2б), связанный с разложением сульфата аммония.

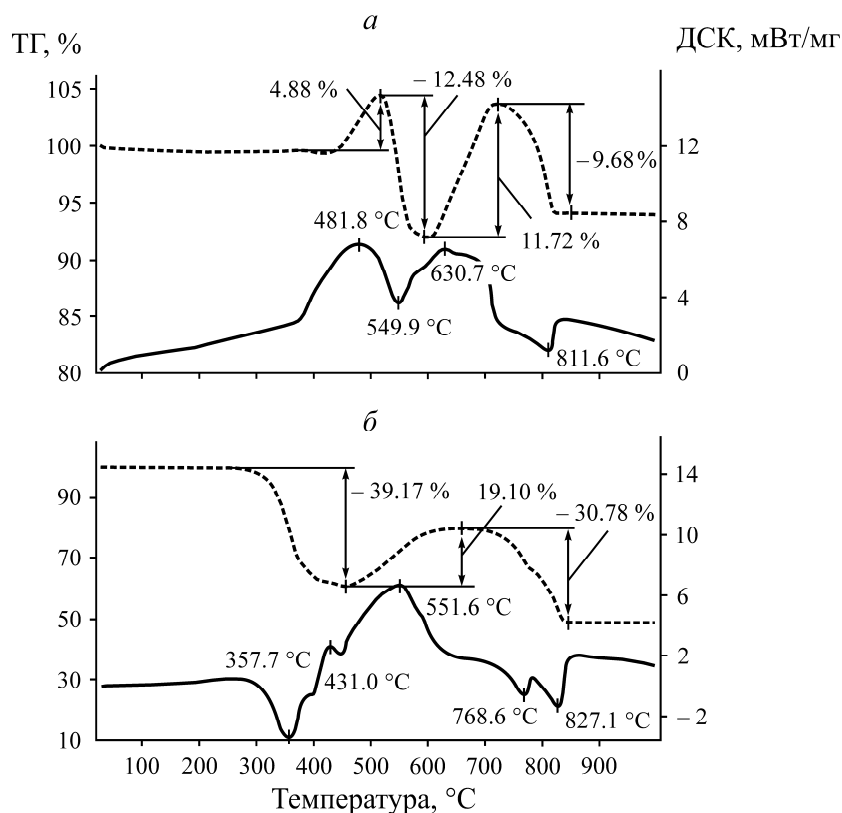


Рис. 2. ТГ/ДСК-кривые синтезированного халькопирита (а) и смеси халькопирита с сульфатом аммония (1 : 2) (б)

Как и в эксперименте с пентландитом, халькопирит нагревали в атмосфере воздуха, поэтому кислород свободно поступал к поверхности минеральных частиц. В процессе обжига при 400 °С методом РФА зафиксировано образование как минералов, характерных для окислительной обстановки — мелантерит ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$), так и фаз, образованных в участках с затрудненным доступом кислорода — борнит (Cu_5FeS_4). Помимо этих двух минералов после обжига зафиксированы рефлексy собственнo халькопирита. В клинкере после обжига смеси халькопирита с сульфатом аммония зафиксированы рефлексy мелантерита, появляется гидроксидно-железистая фаза — гетит ($\text{FeO}(\text{OH})$) и обнаружен исходный халькопирит.

В осадке после выщелачивания смеси проявляются рефлексy халькопирита, гетита, пирита и ковеллина. Обнаружение сульфидов в осадке, как и в случае пентландита, а также отсутствие рефлексов сульфатов меди указывает на необходимость увеличения расхода реагента.

Увеличение расхода сульфата аммония до соотношения 1 : 7 привело к тому, что в клинкере не было зафиксировано рефлексов сульфидных минералов. Обнаруженные фазы принадлежат пиракмониту, мориту, гетиту и сульфату меди — халькоцианиту. В осадке после выщелачивания клинкера при данном расходе сульфата аммония обнаружены рефлексy других сульфидов — фукулита (Cu_3FeS_8) и нукундамита ($\text{Cu}_{3.4}\text{Fe}_{0.6}\text{S}_8$), в незначительном количестве присутствует халькопирит.

Эксперименты с синтезированными минералами показали, что добавление сульфата аммония приводит к образованию сульфатов цветных металлов уже при температуре 400 °С. Для обеспечения полноты взаимодействия сульфидных минералов меди и никеля целесообразно проводить обжиг в диапазоне соотношений руда : сульфат аммония 1 : 7 – 1 : 10. Последующее выщелачивание сульфатов в подогретой воде приводит к их растворению. В осадке остаются главным образом гидроксиды и небольшая часть непрореагировавших сульфидов. Дальнейшие исследования проведены с образцом руды Аллареченского техногенного месторождения, который обжигали при выбранной в качестве оптимальной температуре 400 °С.

В исходном образце руды Аллареченского ТМ отмечены следующие фазы: халькопирит, пирротин, пентландит, кристобалит (SiO_2), аварунит (Ni_2Fe). После обжига смеси руды и сульфата аммония в соотношении 1 : 7 при температуре 400 °С в пробе на дифрактограмме фиксируются рефлексy сульфатов меди и никеля, сабиита, пиракмонита, а также небольшое количество рефлексов сульфидов — пентландита, пирротина и халькопирита. Масканьит полностью расходуется, и рефлексy данного минерала в пробе не зафиксированы. В осадке после водного выщелачивания клинкера наблюдается преобладание аммониярозита, отмечено наличие магнетита, а также некоторое количество рефлексов сульфидных минералов — пирита, халькопирита, марказита и фукулита.

На рис. 3 показана внешняя форма частиц исходной руды Аллареченского ТМ, смеси с сульфатом аммония, клинкера и осадка после выщелачивания. Частицы руды после измельчения характеризуются скольной формой, что создает наилучший контакт с реагентом в процессе смешивания и последующего обжига (рис. 3а). На рис. 3б даны изображения поверхности минеральных зерен в смеси с сульфатом аммония. Выбранный способ измельчения позволяет раскрыть зерна и сростки минералов, обеспечивая их контакт с реагентом. На рис. 3в представлена поверхность частиц после обжига руды с сульфатом аммония при соотношении 1 : 7. Анализ микроснимков клинкера позволяет говорить о высокой интенсивности взаимодействия частиц руды с сульфатом аммония, так как практически все исходные частицы покрыты сульфатной коркой после обжига. На частицах осадка после выщелачивания сульфатная корка отсутствует. Для поверхности частиц осадка после выщелачивания характерно появление трещиноватости (рис. 3г).

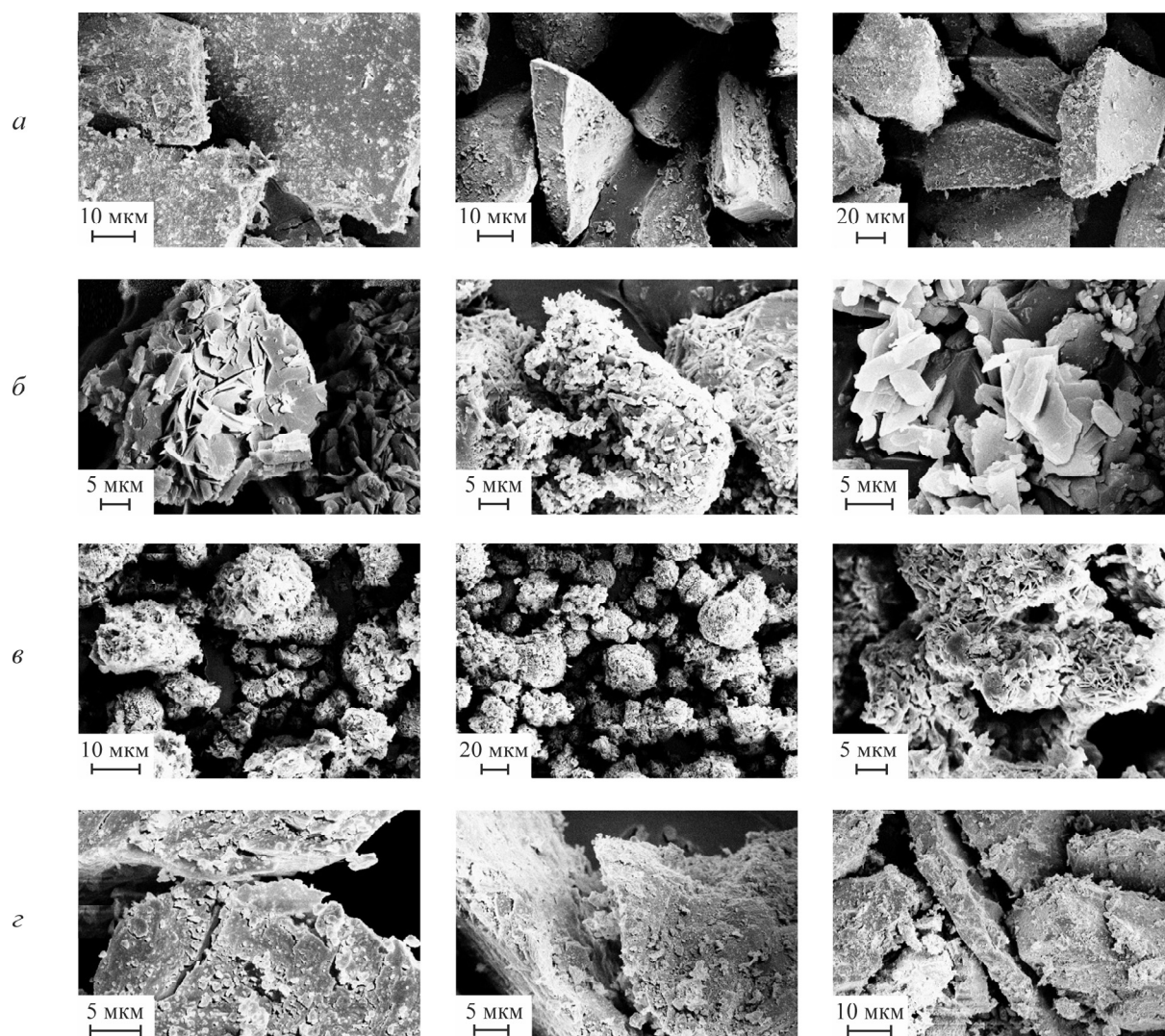


Рис. 3. СЭМ-изображения габитуса частиц: *а* — руды Аллареченского ТМ; *б* — смеси руды с сульфатом аммония; *в* — клинкера после обжига смеси руды и сульфата аммония; *г* — осадка после выщелачивания клинкера

Результаты выщелачивания цветных металлов из руды в зависимости от соотношения руда : сульфат аммония и крупности частиц смеси приведены на рис. 4. При крупности исходной руды – 100 мкм и небольшом расходе сульфата аммония (1 : 2) из руды после обжига при температуре 400 °С в раствор в процессе водного выщелачивания извлечено 24.6 % меди и 27.5 % никеля (рис. 4а). Учитывая невысокое извлечение металлов к концу эксперимента, целесообразно увеличить расход сульфата аммония. При соотношении 1 : 7, которое определено как оптимальное при обжиге синтезированных минералов, в раствор в ходе выщелачивания извлечено 42.4 % меди и 45.3 % никеля. Увеличение расхода до соотношения 1 : 10 способствовало максимальному извлечению металлов при указанной крупности: 50.4 % меди и 50.6 % никеля. Дальнейшее увеличение расхода реагента к существенному повышению извлечения металлов не привело. Исходя из этого, целесообразным являлось более тонкое совместное измельчение сырья до крупности – 40 мкм. Так, при соотношении 1 : 10 и крупности – 40 мкм подаваемой на обжиг смеси из руды к концу эксперимента извлечено 94.8 % меди и 91.5 % никеля (рис. 4б).

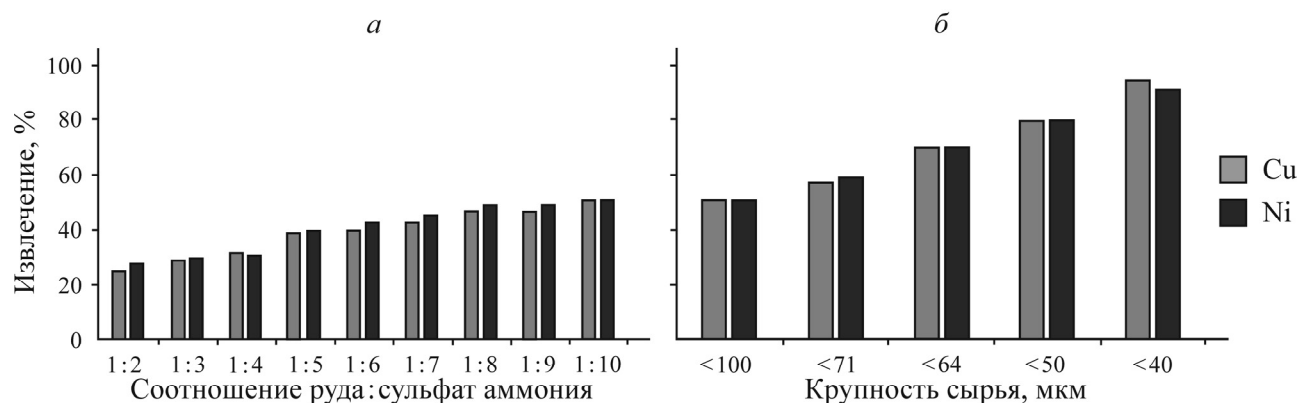


Рис. 4. Извлечение металлов в раствор в зависимости от соотношения руды и сульфата аммония (а) и крупности частиц обжигаемой смеси (б)

Еще одним ценным металлом, содержащимся в руде, является кобальт (0.1 %). Рассчитанное извлечение данного металла при оптимальных параметрах обжига составило 82.3 %.

ВЫВОДЫ

Проведенные лабораторные исследования переработки сульфидных медно-никелевых руд посредством низкотемпературного обжига с сульфатом аммония показали перспективность данного подхода. Определены оптимальные технологические параметры процесса обжига: соотношение руда : сульфат аммония 1 : 10, крупность частиц обжигаемого сырья – 40 мкм, температура обжига 400 °С, время обжига 240 мин. При оптимальных параметрах низкотемпературного обжига извлечение цветных металлов в раствор в ходе последующего водного выщелачивания обожженной смеси составляет: 94.8 % меди, 91.5 % никеля, 82.3 % кобальта. Результаты синхронного термического анализа и микрокроснимки поверхности частиц после обжига позволяют заключить, что повышение температуры в рассматриваемой технологии нецелесообразно.

Отметим, что температура обжига, равная 400 °С, гораздо ниже температуры традиционных пирометаллургических процессов. В процессе обжига в газовую фазу выделяется вода, диоксид и триоксид серы, серная кислота, водород и азот. Состав отходящих газов указывает на возможность их улавливания и регенерации сульфата аммония на стадии обжига, что может сделать процесс переработки руды более эффективным за счет сокращения затрат на приобретение реагента, а также повысить экологическую привлекательность процесса вследствие снижения объема выбросов в атмосферу. Низкотемпературный обжиг сульфидного сырья с сульфатом аммония при условии оптимизации процесса можно считать перспективным также для переработки низкосортных руд вследствие высокой селективности, сравнительно низкого энергопотребления и низкой стоимости.

Авторы выражают благодарность сотруднику ИППЭС КНЦ РАН Е. А. Красавцевой за выполнение синтеза сульфидных минералов, а также сотрудникам Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН Е. Д. Зенович и Н. В. Паршиной за проведение рентгенофазового анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries, 2019. — 200 p.
2. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 12-2016 “Производство никеля и кобальта”. — М.: Бюро НДТ, 2019. — 23 с.
3. Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И., Чегринцев С. Н., Порывай Е. Б. Вскрытие медеплавильных шлаков хлоридом аммония // Цв. металлургия. — 2015. — № 5. — С. 9–12.
4. Лихачева С. В., Нерадовский Ю. Н. Снижение потерь никеля с хвостами флотации медно-никелевых руд Печенги // Цв. металлы. — 2013. — № 10. — С. 37–40.
5. Черноусенко Е. В., Нерадовский Ю. Н., Каменева Ю. С., Вишнякова И. Н., Митрофанова Г. В. Повышение эффективности флотационного обогащения труднообогатимых сульфидных медно-никелевых руд Печенгского рудного поля // ФТПРПИ. — 2018. — № 6. — С. 173–179.
6. Чантурия В. А., Макаров В. Н., Макаров Д. В., Васильева Т. Н., Павлов В. В., Трофименко Т. А. Влияние условий хранения на изменение свойств медно-никелевых техногенных продуктов // ФТПРПИ. — 2002. — № 6. — С. 96–102.
7. Маслобоев В. А., Селезнев С. Г., Макаров Д. В., Светлов А. В. Оценка экологической опасности хранения отходов добычи и переработки медно-никелевых руд // ФТПРПИ. — 2014. — № 3. — С. 138–153.
8. Светлов А. В., Припачкин П. В., Маслобоев В. А., Макаров Д. В. Классификация некондиционных медно-никелевых руд и техногенных минеральных образований по их экологической опасности и пригодности к гидрометаллургической переработке // ФТПРПИ. — 2020. — № 2. — С. 128–136.
9. Даувальтер В. А., Кашулин Н. А. Эколого-экономическая оценка необходимости извлечения донных отложений оз. Нюндъявр Мончегорского района Мурманской области // Вестн. МГТУ. — 2011. — Т. 14. — № 4. — С. 884–891.
10. Yang Z. P., Jin X. Z., and Zhu G. C. Process of techniques researches on low-grade manganese ore by roasting with ammonium salt, China Manganese Ind., 2006, Vol. 24, No. 3. — P. 12.
11. Zhu G. C., Li F. P., and Xiao M. G. Process of enriching and recovering Mn by roasting the low-grade manganese carbonate ore with ammonium sulfate, J. Guilin Univ. Technol., 2005, Vol. 25, No. 4. — P. 534.
12. Li D. F., Wang C. Y., Yin F., Chen Y. Q., Jie X. W., Yang Y. Q., and Wang J. Leaching of valuable metals from roasted residue of spent lithium-ion batteries with ammonium sulfate, Chin. J. Process Eng., 2009, Vol. 9, No. 2. — P. 264.
13. Sukla L. B., Panda S. C., and Jena P. K. Recovery of cobalt, nickel and copper from converter slag through roasting with ammonium sulphate and sulphuric acid, Hydrometallurgy, 1986, Vol. 16, No. 2. — P. 153–165.
14. Mu W., Cui F., Huang Z., Zhai Y., Xu Q., and Luo S. Synchronous extraction of nickel and copper from a mixed oxide-sulfide nickel ore in a low-temperature roasting system, J. Clean. Prod., 2018, Vol. 177. — P. 371–377.
15. Li G., Xiong X., Wang L., Che L., Wei L., Cheng H., Zou X., Xu Q., Zhou Z., and Li S. Sulfation roasting of nickel oxide-sulfide mixed ore concentrate in the presence of ammonium sulfate: Experimental and DFT studies, Metals, 2019, Vol. 9. — P. 1256.
16. Goryachev A. A., Chernousenko E. V., Potapov S. S., Tsvetov N. S., and Makarov D. V. A Study of the feasibility of using ammonium sulfate in copper-nickel ore processing, Metals, 2021, Vol. 11. — P. 422.

17. **Dixon P.** Formation of sulphamic acid during the thermal decomposition of ammonium sulphate, *Nature*, 1944, Vol. 154. — P. 706.
18. **Halstead W. D.** Thermal decomposition of ammonium sulphate, *J. Chemic. Technol. Biotechnol.*, 1970, Vol. 20, No. 4. — P. 129–132.
19. **Kiyoura R. and Urano K.** Mechanism, kinetics, and equilibrium of thermal decomposition of ammonium sulfate, *Industrial and Eng. Chemistry Process Design and Development*, 1970, Vol. 9, No. 4. — P. 489–494.
20. **Thege I. K.** DSC studies of binary inorganic ammonium compound systems, *J. Thermal Analysis*, 1983, Vol. 27, No. 2. — P. 275–286.
21. **Jariwala M., Crawford J., and LeCaptain D. J.** In situ Raman spectroscopic analysis of the regeneration of ammonium hydrogen sulfate from ammonium sulfate, *Industrial Eng. Chemistry Res.*, 2007, Vol. 46, No. 14. — P. 4900–4905.
22. **Косова Д. А.** Термодинамические свойства индивидуальных веществ и фазовые равновесия в системах на основе серосодержащих солей аммония: дис. ... канд. физ.-мат. наук. — М., 2017. — С. 12–14.
23. **Имидеев В. А.** Исследование и разработка комбинированного способа переработки сульфидных никелевых концентратов с получением гидроксида никеля: дис. ... канд. техн. наук. — М., 2015. — С. 28–29.
24. **Huihui Z., Chen J., and Deng J.** Oxidation behavior and mechanism of pentlandite at 973K in air, *Metallurgical Materials Transactions*, 2012, Vol. 43B. — P. 494–502.
25. **Dunn J. G. and Kelly C. E.** A TG/MS and DTA study of the oxidation of pentlandite, *J. Therm Anal. Calorim.*, 1980, Vol. 18. — P. 147–154.
26. **Warner T. E., Rice N. M., and Taylor N.** An electrochemical study of the oxidative dissolution of synthetic pentlandite in aqueous media, *Hydrometallurgy*, 1992, Vol. 31. — P. 55–90.
27. **Lergand D. L., Bancroft G. M., and Nesbitt H. W.** Oxidation/alteration of pentlandite and pyrrhotite surfaces at Ph 9.3. Part 1. Assignment of XPS spectra and chemical trends, *Am. Mineral*, 2005, Vol. 90. — P. 1042–1054.
28. **Aneesuddin M., Char P. N., Hussain M. R., and Saxena E. R.** Studies on thermal oxidation of chalcopyrite from Chitradurga, Karnataka State, India, *J. Thermal Analysis*, 1983, Vol. 26, No. 2. — P. 205–215.
29. **Prasad S. and Pandey B. D.** Alternative processes for treatment of chalcopyrite — A review, *Minerals Eng.*, 1998, Vol. 11, No. 8. — P. 763–781.
30. **Habashi F.** Chalcopyrite: Its chemistry and metallurgy, New York, McGraw-Hill, 1978. — 165 p.
31. **Пономарев В. Д., Маргулис Е. В.** К вопросу о поведении халькопирита при окислительном обжиге // *Вестн. АН КазССР*. — 1959. — № 11 (176). — С. 47–52.
32. **Sahyoun C., Kingman S. W., and Rowson N. A.** The effect of heat treatment on chalcopyrite, *Phys. Sep. Sci. Eng.*, 2003, Vol. 12, No. 1. — P. 23–30.

Поступила в редакцию 12/IV 2022

После доработки 28/IV 2022

Принята к публикации 06/V 2022