

## Экспериментальное исследование реакции взаимодействия малахита с растворами аммиака

Бубликова Т. М.<sup>id</sup>, Сеткова Т. В.<sup>id</sup>, Дрожжина Н. А., Некрасов А. Н., Балицкий В. С.<sup>id</sup>

*Институт экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН, Черноголовка, tmb@iem.ac.ru*

**Аннотация.** Экспериментальное исследование реакции взаимодействия основных карбонатов меди с растворами аммиака проведено в рециркуляционно-испарительных реакторах конструкции ИЭМ РАН. В качестве объектов исследования выбраны порошковый малахит (размер частиц 5–10 мкм) и дробленый синтетический малахит размером 5–7 мм. В опытах использовали растворы аммиака концентрацией 2.0 м NH<sub>3</sub>. Температуру растворения основных карбонатов меди поддерживали на уровне 40–50 °С. Показано, что образование тенорита является лимитирующей стадией в процессе выщелачивания основных карбонатов меди. Методом рентгенофазового анализа установлено, что при взаимодействии растворов аммиака с объемными частицами дробленого малахита на поверхности зерен малахита кристаллизуются промежуточные фазы: карбонат диаммин меди [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] и карбонат тетрааммин меди [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>].

**Ключевые слова:** основной карбонат меди, малахит, аммиачные растворы, карбонат диаммин меди, карбонат тетрааммин меди.

## Experimental investigation of the reaction of malachite with ammonia solutions

Bublikova T. M.<sup>id</sup>, Setkova T. V.<sup>id</sup>, Drozhzhina N. A., Nekrasov A. N., Balitsky V. S.<sup>id</sup>

*D. S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, tmb@iem.ac.ru*

**Abstract.** Experimental study of the reaction of interaction of basic copper carbonates with ammonia solutions was carried out in recirculation-evaporation reactors of IEM RAS design. Powder malachite (particle size 5–10 μm) and crushed synthetic malachite with particle size 5–7 mm were selected as objects of study. Ammonia solutions with a concentration of 2.0 m NH<sub>3</sub> were used in the experiments. The dissolution temperature of basic copper carbonates was maintained at 40–50 °C. It is shown that tenorite formation is a limiting stage in the process of leaching of basic copper carbonates. By the method of X-ray phase analysis it was established that during the interaction of ammonia solutions with bulk particles of crushed malachite intermediate phases crystallise on the surface of malachite grains: carbonate diammine copper [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] and carbonate tetraammine copper [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>].

**Keywords:** basic copper carbonate, malachite, ammonia solutions, diammine copper carbonate, tetraammine copper carbonate.

### Введение

Гидрометаллургические методы переработки обедненных руд, хвостов и вторичных отходов приобретают все большее значение в добыче цветных металлов. Они предпочтительны для извлечения меди из окисленных медных руд, поскольку применение пирометаллургических методов сложнее и менее экологично. В качестве выщелачивающего реагента в гидрометаллургии часто используют разбавленные растворы серной кислоты. Однако при содержании в породе большого количества карбонатов или гидроксидов [CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>], поглощающих большое количество кислоты, расход ее резко возрастает до уровня, который делает процесс неэффективным и металлургическую обработку экономически невыгодной (Ekmekyapar et al., 2012; Radmehr et al., 2014; Lin et al., 2023). Исследования последних лет показали, что при высоком процентном составе в породах оксида и основных карбонатов меди для извлечения перспективны концентрированные растворы гидроксида аммония благодаря их высокой селективности, низкой токсичности и стоимости (Wang et al., 2009; Aracena et al., 2015, 2020; Panayotova et al., 2017; Nadirov et al., 2017). Актуальность исследований взаимодействия минералов меди с растворами аммиака определяется необходимостью выбора оптимальных параметров и совершенствования гидрометаллургических процессов извлечения меди.

Эффективность применения аммиака в процессах выщелачивания зависит от многих факторов: состава медных руд, состава и pH растворов, времени выщелачивания, соотношения количества твердого вещества и жидкости, температуры выщелачивания, размера частиц породы и других (Oudenne et al., 1983; Arzutug et al., 2004; Aracena et al., 2020; Velásquez-Yévenes et al., 2022). Некоторые детали химии сложных водных медно-аммиачных систем недостаточно изучены или требуют уточнения для получения максимального процента извлечения меди.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование реакции взаимодействия основных карбонатов меди с водными аммиачными растворами. В качестве объекта в модельной системе выбран малахит  $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$  – основной карбонат меди, входящий в число 15 важных медьсодержащих минералов, имеющих промышленное значение.

### Экспериментальная методика и методы исследования

Эксперименты проводили в реакторах рециркуляционно-испарительного типа конструкции ИЭМ РАН (Бубликова и др., 2000). Принципиальная схема процесса приведена на рис. 1. Стальной реактор (объем 800 мл) оборудован нагревательным элементом, системой водяного охлаждения и шихтовой корзиной. Высоту расположения шихтовой корзины регулировали таким образом,

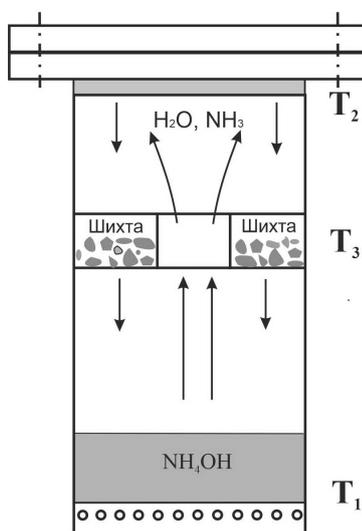
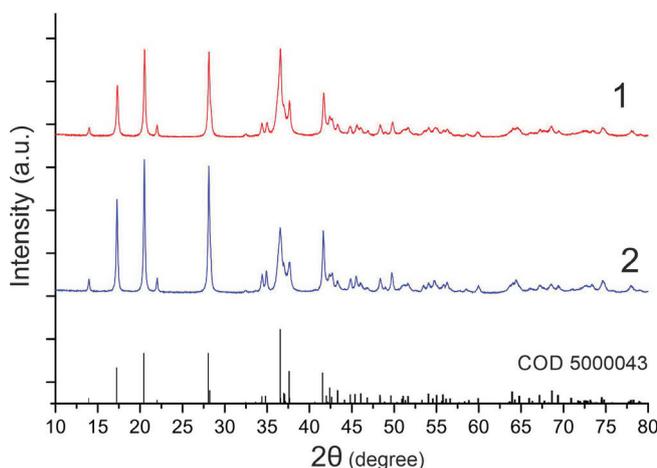


Рис. 1. Схема проведения экспериментов по взаимодействию растворов аммиака с основным карбонатом меди (малахитом) в реакторе рециркуляционно-испарительного типа:  $T_1$  – температура нагрева раствора;  $T_2$  – температура холодильника;  $T_3$  – температура растворения шихты  
Fig. 1. Scheme of experiments on the interaction of ammonia solutions with basic copper carbonate (malachite) in a recirculation-evaporation type reactor:  $T_1$  – solution heating temperature;  $T_2$  – refrigerator temperature;  $T_3$  – charge material dissolution temperature

чтобы получить заданную температуру растворения материала шихты. Шихту загружали в шихтовую корзину, высота слоя шихты 5–10 мм. В качестве шихтового материала использовали реактив основной карбонат меди  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  квалификации «чда» (размер частиц 5–10 мкм) и дробленый синтетический малахит (размер кусочков 5–7 мм), который получали по методике, разработанной в ИЭМ РАН (Bublikova et al., 2019). Шихтовой материал охарактеризован с помощью метода рент-

Рис. 2. Дифрактограммы шихтового материала: 1 – химический реактив основной карбонат меди  $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ ; 2 – синтетический малахит  
Fig. 2. XRD powder diffraction pattern of the batch material: 1 – chemical reagent basic copper carbonate  $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ ; 2 – synthetic malachite



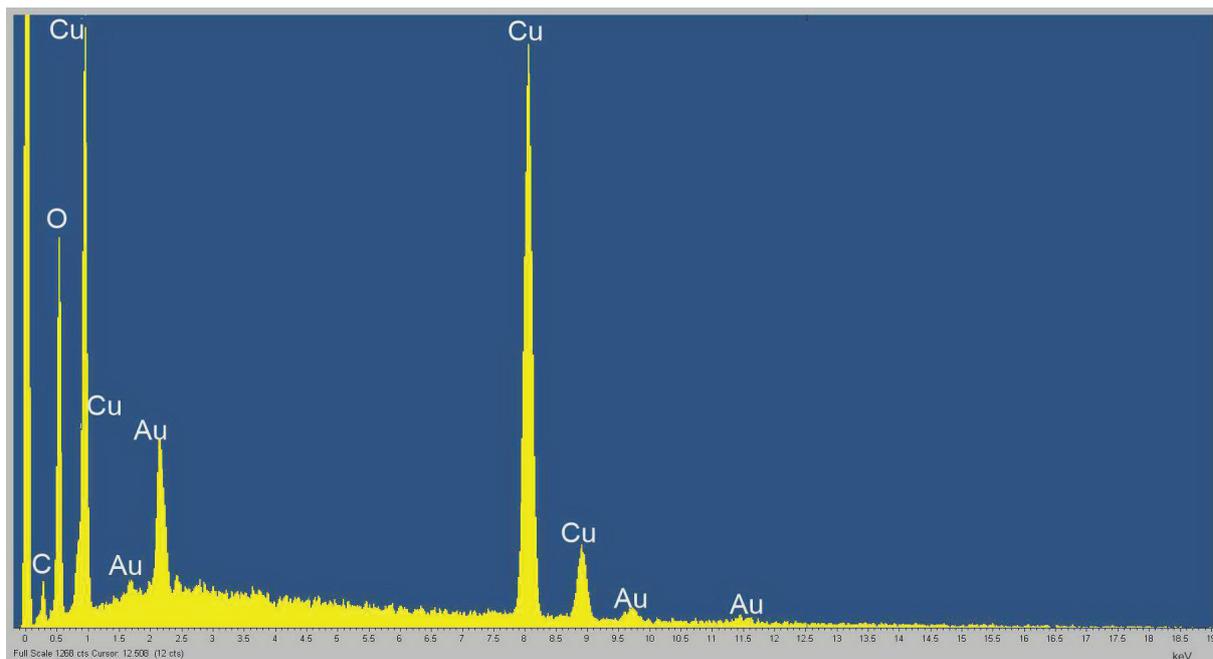


Рис. 3. Энергодисперсионный спектр синтетического малахита  
Fig. 3. Energy dispersive spectrum of synthetic malachite

генофазового анализа (рис. 2). ЭДС спектры демонстрируют, что синтетический малахит не содержит посторонних примесей (рис. 3). Водный раствор аммиака заливали в донную часть реактора. Объем раствора (100–150 мл) рассчитывали с учетом объема, который впитывает шихтовой материал. В результате нагрева реактора часть аммиачного раствора испаряется, через центральное отверстие корзины попадает в верхнюю, более холодную зону и конденсируется. Конденсат, проходя через слой шихты в корзине с перфорированным дном, растворяет шихту, насыщается медью и возвращается в донную часть реактора. Таким образом происходит многократная постоянная рециркуляция раствора.

Твердые фазы, образовавшиеся в результате взаимодействия шихты и раствора, изучались под стереоскопическим микроскопом ADF S645. Фазовый состав полученных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре «D2 Phaser» Bruker. Морфологию, внутреннее строение и элементный состав образцов анализировали с использованием растрового сканирующего микроскопа Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy 450. Образцы напыляли золотом (толщина слоя 3 нм).

### **Результаты экспериментов и их обсуждение**

Результаты изучения кинетики выщелачивания малахита аммиачными растворами, проведенного Р. Oudenne, А. Olson (Oudenne, Olson, 1983), показали, что процесс растворения включает два этапа. Первый – собственно химическое растворение с переходом меди в раствор, и далее после ~ 10 % реакции скорость снижалась из-за образования в пористом слое зерен малахита промежуточной фазы, которая впоследствии растворяется в избытке аммиака, но затрудняет растворение малахита. Было высказано предположение, что такой фазой является гидроксид меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Для экспериментального моделирования процесса выщелачивания малахита были проведены две серии опытов по взаимодействию основных карбонатов меди с аммиачными растворами. Основные параметры опытов были одинаковыми в обеих сериях: температура нагрева ( $T_1$ ) 70, 80 °С; температура растворения шихты ( $T_2$ ) 40–50 °С; давление насыщенного пара аммиака, концентрация аммиака 2.0 m  $\text{NH}_3$ ; продолжительность опытов 12 дней. Принципиальное различие между сериями экспериментов состояло в размерах частиц шихтового материала. Частицы реактива основного карбоната меди имеют размеры 3–10 мкм, кусочки дробленого малахита 5–8 мм (рис. 4 а).

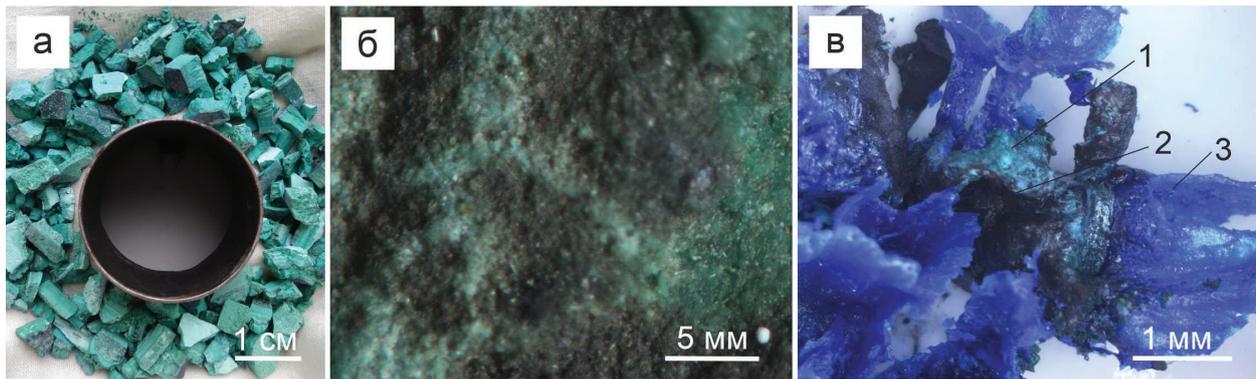


Рис. 4. а – дробленный синтетический малахит в шихтовой корзине реактора; б – смесь фаз тенорита и малахита после опыта (эксперименты с участием реактива  $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ ); в – 1 – малахит, 2 – тенорит, 3 – карбонат диаммин меди и карбонат тетрааммин меди (эксперименты с дробленным малахитом)

Fig. 4. a – crushed synthetic malachite in the reactor charge basket; б – mixture of tenorite and malachite phases after the experiment (experiment with the reagent  $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ ); в – 1 – malachite, 2 – tenorite, 3 – carbonate diammine copper and carbonate tetraammine copper (experiments with crushed malachite)

В первой серии опытов раствор, конденсирующийся в холодной зоне, сливался на поверхность шихты; плотный слой шихты удерживал часть раствора, в шихтовой корзине происходило его накопление. Реактив основной карбонат меди растворялся в аммиачном растворе. Растворение малахита происходило инконгруэнтно с образованием фазы тенорита (рис. 4б). Ранее нами установлено, что растворимость малахита в  $2.0 \text{ m NH}_3$  при температурах  $40\text{--}50^\circ\text{C}$  превышает таковую тенорита на полтора порядка (Bublikova et al., 2025). Новые порции раствора продолжали поступать в шихту, но процесс растворения шихты замедлялся. Образование фазы тенорита лимитировало процесс выщелачивания шихтового основного карбоната меди. После окончания опытов в шихтовой корзине присутствует смесь кристаллических фаз тенорита и малахита. Дифракционная картина исследованных образцов демонстрирует, что в шихтовом материале другие фазы отсутствуют (рис. 5а).

Во второй серии опытов механизм реакции растворения шихты изменился. Аммиачный раствор, поступающий в корзину, скапывал на дробленный малахит и растворял в первую очередь поверхностный слой объемных кусочков малахита. В результате инконгруэнтного растворения малахита также образовался тенорит. В продуктах реакции присутствуют визуально различимые другие фазы (рис. 4в, 6а), большая часть их представлена сине-фиолетовыми кристаллами призматического облика. Грани кристаллов трещиноватые, ребра сглаженные. В результате воздействия

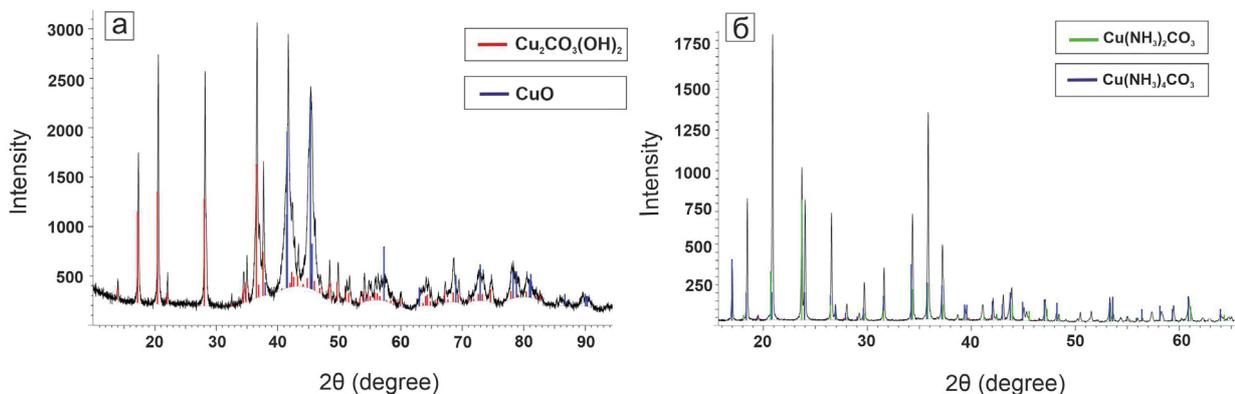


Рис. 5. Дифрактограммы: а – тенорит ( $\text{CuO}$ ) и основной карбонат меди малахит  $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ ; б – карбонат диаммин меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3]$  и карбонат тетрааммин меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$

Fig. 5. XRD powder diffraction pattern of tenorite ( $\text{CuO}$ ) and basic copper carbonate malachite  $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ ; б – carbonate diammine copper  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3]$  and carbonate tetraammine copper  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$

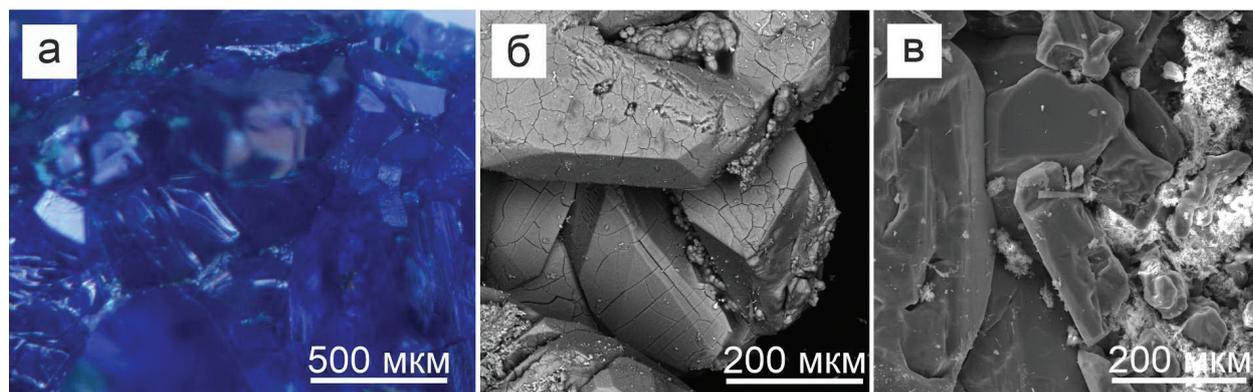


Рис. 6. а – фото под микроскопом и б, в – СЭМ изображения кристаллов карбоната диаммин меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3]$  и карбоната тетрааммин меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$

Fig. 6. a – photo under a microscope and б, в – SEM images of crystals carbonate diammine copper  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3]$  and carbonate tetraammine copper  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$

поступающих новых порций аммиачного раствора кристаллы частично растворялись и теряли первоначальный облик (рис. 6б, в).

Термодинамические расчеты условий фазообразования в водных медно-карбонатных системах, показали, что при растворении малахита в гидроокиси аммония 2.0 m  $\text{NH}_3$  при температурах 20–100 °С растворенная медь находится в виде медно-аммиачных комплексов  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$  ( $n=2-5$ ), преимущественно  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . Количественные соотношения комплексов изменяются в зависимости от температуры (Bublikova et al., 2025). В общем виде реакция взаимодействия малахита с растворами аммиака может быть выражена уравнением:



Очевидно, присутствие в растворе карбонат-иона создает возможные условия для образования комплексных соединений класса аммиакатов меди. Для определения состава кристаллической фазы, образовавшейся на поверхности малахита, были отобраны сине-фиолетовые кристаллы, которые тщательно очистили от следов тенорита и малахита. Методом рентгенофазового анализа установлено, что в составе шихты после завершения экспериментов присутствует смесь кристаллических фаз. Интенсивность и положение дифракционных пиков на дифрактограмме свидетельствуют, что в отобранных образцах шихты присутствуют две фазы: карбонат диаммин меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3]$  (PDF card № 00–026–0507) (Meyer et al., 1972) и карбонат тетрааммин меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$ . (PDF card № 00–003–0217) (рис. 5б). Гидроксид меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в исследованных образцах не обнаружен.

### **Заключение**

Проведенное экспериментальное исследование реакции взаимодействия основных карбонатов меди с растворами аммиака позволило выявить некоторые особенности процесса выщелачивания малахита. Установлено, что в условиях экспериментов (концентрация аммиака 2.0 m  $\text{NH}_3$ , температура растворения шихты 40–50 °С) растворение основного карбоната меди  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  с размерами частиц 3–10 мкм протекает в одну стадию, с образованием тенорита. С увеличением размеров частиц шихтового малахита до 5–7 мм механизм реакции растворения усложняется. Наряду с теноритом на поверхности объемных зерен малахита происходит кристаллизация промежуточных фаз карбоната диаммин меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3]$  и карбоната тетрааммин меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$ , которые блокируют поверхностный слой шихтового материала и замедляют процесс выщелачивания малахита. Очевидно, измельчение малахитовой руды до микронных размеров позволит повысить скорость процесса аммиачного выщелачивания малахита как за счет большей площади контакта раствора с частицами малахита, так и за счет отсутствия промежуточных фаз аммиакатов меди.

## **Благодарности**

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0002.

## **Литература**

1. Бубликова Т. М., Балицкий В. С., Тимохина И. В. Синтез и основные свойства ювелирно-поделочного малахита. Синтез минералов. В 3 т. / Отв. ред. Б. А. Дороговин и др. 2 изд., перебр. и доп. – Александров : ВНИИСИМС. Т. 1. 2000. 662 с.
2. Aracena A., Vivar Y., Jerez O., Vásquez D. Kinetics of dissolution of tenorite in ammonium media // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Rev.* 2015. V. 36. P. 317. <https://doi.org/10.1080/08827508.2015.1004404>.
3. Aracena A., Pino J., Jerez O. Mechanism and kinetics of malachite dissolution in an  $\text{NH}_4\text{OH}$  System // *Metals*. 2020. No. 10. P. 833. <https://doi.org/10.3390/met10060833>.
4. Arzutug M. E., Kocakerim M. M. Leaching of malachite ore in  $\text{NH}_3$ -saturated water // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. No. 43. P. 4118–1423. <https://doi.org/10.1021/ie0342558>.
5. Bublikova T. M., Balitsky V. S., Khanin D. A., Nekrasov A. N., Setkova T. V. Features of the internal structure of a synthetic malachite // *Moscow university geology bulletin*. 2019. V. 74, No. 1. P. 73–80. <https://doi.org/10.3103/S0145875219010034>.
6. Bublikova T. M., Setkova T. V., Balitsky V. S. Thermodynamic Modeling of Phase Formation Conditions in the  $\text{CuO-CO}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_3$  System // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2025. V. 70. No. 1. P. 78–87. <https://doi.org/10.1134/S0036023624602599>.
7. Ekmekyapar A., Aktaş E., Cüncül A., Demirkiran N. Investigation of leaching kinetics of copper from malachite ore in ammonium nitrate solutions // *Metallurgical and materials transactions B*. 2012. V. 43B. P. 764–772. <https://doi.org/10.1007/s11663-012-9670-2>.
8. Lin P., Werner J., Ali Z. A., Bertucci L., Groppo J. Kinetics and Modeling of Counter-Current Leaching of Waste Random-Access Memory Chips in a  $\text{Cu-NH}_3\text{-SO}_4$  System Utilizing  $\text{Cu(II)}$  as an Oxidizer // *Materials* 2023. V. 16. P. 6274. <https://doi.org/10.3390/ma16186274>.
9. Meyer M. H., Singh P., Hatfield W. E., Hodgson D. J. The crystal and molecular structure of carbonato diammine copper (II),  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$  // *Acta Cryst.* 1972. B 28. P. 1607–1613.
10. Nadirov R., Syzdykova L., Zhussupova A. Copper smelter slag treatment by ammonia solution: Leaching process optimization // *J. Cent. South Univ.* 2017. V. 24. P. 2799–2804.
11. Oudenne P. D., Olson A. F. Leaching kinetics of malachite in ammonium carbonate solutions. *Metallurgical Transactions* 1983. V. 14B. P. 33–40. <https://doi.org/10.1007/BF02670866>.
12. Panayotova M., Panayotov V. *Journal scientific and applied research*. 2017. V. 11. P. 10.
13. Radmehr V., Koleni S. M. J., Khalesi M. R. et al. Ammonia Leaching: A New Approach of Copper Industry in Hydrometallurgical Processes. *J. Inst. Eng. India Ser. D*. 2014. V. 94. P. 95. <https://doi.org/10.1007/s40033-013-0029-x>.
14. Velásquez-Yévenes L., Ram R. The aqueous chemistry of the copper-ammonia system and its implications for the sustainable recovery of copper // *Cleaner Engineering and Technology*. 2022. V. 9. 100515. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100515>.
15. Wang Xi, Chen Qiyuan, Huiping Hu et al. Solubility prediction of malachite in aqueous ammoniacal ammonium chloride solutions at 25 °C // *Hydrometallurgy*. 2009. V. 99. P. 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.08.011>.