

УДК 669.2.017:543 (575.2) (04)

**ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПИРИТА
ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ
УПОРНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД
В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ПИРОЛЮЗИТА**

Г.Ж. Жунусова, Н.Т. Акказина, Ш. Байысбеков

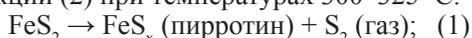
Описаны известные способы вскрытия упорных золотосодержащих руд. В качестве экологически чистого способа предложен способ окислительного выщелачивания исследуемых руд в растворе серной кислоты в присутствии пиролюзита. Для теоретического обоснования предлагаемого способа методом Темкина – Шварцмана определена термодинамическая вероятность протекания реакции окислительного выщелачивания пирита серной кислотой в присутствии пиролюзита при температурах 25–100 °С.

Ключевые слова: золотосодержащие руды; пирит; халькопирит; пиролюзит.

Известно, что высокое извлечение золота из упорных руд цианированием достигается при предварительной обработке упорных руд перед цианированием пиро- и гидрометаллургическими способами окисления. В практике применяются способы окислительно-диссоциирующего обжига (завод Сальсинь, Франция) и хлоридовозгонки (завод Тобато, Япония) [1].

В процессе окислительно-диссоциирующего обжига пирит-арсенопиритовых руд происходит интенсивное протекание эндотермических реакций диссоциации сульфидов до пирротина и серы с последующим частичным окислением пирротина до Fe_3O_4 (Fe_2O_3), серы до SO_2 и As_4 до As_2O_3 , а также протекают реакции сульфидирования мышьяка. При этом на заводе Сальсинь при температуре обжига 340–920 °С достигаются высокая степень (97–98 %) отгонки мышьяка, низкое его содержание в огарке 0,4–0,5 % и умеренная степень десульфуризации (50–75 %) при содержании серы в огарке 8–15 %.

Методом дифференциально-термического анализа пиритсодержащих полиметаллических руд нами установлено, что при атмосферном давлении в окислительной среде реакция (1) протекает при 570–920 °С, а окисление пирротина до Fe_2O_3 происходит под воздействием $FeSO_4$ (реакция 3), образующегося при окислении $CuFeS_2$ по реакции (2) при температурах 300–325 °С.



Достоинствами способа окислительного обжига является не только термохимическое вскрытие дисперсного золота и серебра, ассоциированного с сульфидными и оксидными минералами железа, меди, свинца и цинка (пирит, арсенопирит, лимонит, скородит и др.), но и

- ослабление отрицательного влияния на процесс цианирования таких минералов, как пирит, антимонит и др. (за счет перевода их в менее активную химическую форму);
- улучшение физико-химических характеристик цианируемой пульпы;
- выжигание сорбционноактивного углерода;
- комплексное использование минерального сырья за счет попутного извлечения серы, мышьяка, сурьмы, меди и других ценных компонентов;
- возможность переработки различных видов упорного золотосодержащего сырья (арсенопиритный, сурьмянистый, углистый и др.).

Для хлоридовозгоночного способа также характерны вышеуказанные преимущества способа окислительного обжига.

Из литературных данных [4] известно, что золото образует летучие хлориды в двух температурных зонах: при нормальном давлении и температурах 200–350 °С образуется летучий хлорид трехвалентного золота, а в области температур 650 °С и выше – хлорид одновалентного золота. В отличие от окислительного обжига

способ хлоридовозгонки имеет следующие недостатки: выделение токсичного газа (хлора), сложность аппаратурного оформления для улавливания хлора и необходимость предварительного гранулирования материала при использовании обычных обжиговых печей.

В практике переработки упорных золото-содержащих руд нашли применение менее капиталоемкие гидрометаллургические способы окисления (бактериальное выщелачивание, автоклавное и безавтоклавное окислительное выщелачивание руд минеральными кислотами и солями или органическими соединениями).

Из указанных гидрометаллургических способов наиболее простым в осуществлении является способ безавтоклавного окислительного выщелачивания руд минеральными кислотами и солями.

В практике переработки упорных золотосодержащих руд применяются две разновидности безавтоклавного окислительного выщелачивания руд минеральными кислотами и солями: обычный метод гидрохлорирования руд в среде воды (окислительное выщелачивание посредством вводимого в раствор газообразного баллонного хлора) и способ хлоридно-сульфатного растворения золота из руд в присутствии дополнительного окислителя – пирролюзита [4, 5].

Обе разновидности способа гидрохлорирования позволяют не только вскрывать, но и растворять тонкодисперсное золото с образованием хлоридных комплексов, что подтверждается данными диаграмм Пурбэ по активностям соединений золота.

В отличие от обычного метода гидрохлорирования наилучшие показатели по растворению золота имеет метод хлоридно-сульфатного растворения, так как при осуществлении второго способа на атомарном уровне хлорирующий агент – NaCl является источником комплексообразования, а выделяющийся хлор – источником окислителя.

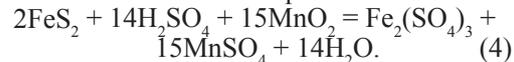
Известные способы гидрохлорирования перспективны, так как обладают главным преимуществом перед процессами цианирования – высокой скоростью растворения золота. Но, тем не менее, способы гидрохлорирования характеризуются как экологически неблагоприятные из-за значительных выделений хлора. Поэтому разработка способов переработки упорных золотосодержащих руд другими менее токсичными неорганическими растворителями является одной из актуальных задач в металлургии золота.

Литературные данные по поведению золотосодержащих минералов, в том числе пирита,

в сульфатной среде без применения хлора и его производных скудны, имеются лишь отдельные данные об испытаниях окислительного выщелачивания упорных золотосодержащих руд в присутствии пирролюзита.

В этой связи в нашей работе изучено поведение пирита – основного носителя золота в большинстве встречающихся в природе золото-содержащих руд – при окислительном выщелачивании пиритсодержащих руд в присутствии пирролюзита.

В целях теоретического обоснования данного способа нами изучена термодинамическая вероятность протекания реакции окислительного выщелачивания пирита серной кислотой в присутствии окислителей – пирролюзита:



Для определения изменения изобарного потенциала (ΔG_T – изменение изобарного потенциала или энергия Гиббса) и константы равновесия реакции (4) нами был выбран метод Темкина – Шварцмана. В основе данного метода лежит расчет энергии Гиббса (ΔG_T – изменение изобарного потенциала) при той или иной температуре. Данный метод позволяет учесть изменение энергетического состояния и теплоемкости системы при различных температурах, что характеризует его как достаточно достоверный, так как на основе первого и второго законов термодинамики при той или иной температуре каждое вещество характеризуется постоянными значениями энтальпии и энтропии.

В результате ряда преобразований конечное значение энергии Гиббса выглядит следующим образом:

➤ в дифференциальной форме:

$$\Delta G_T = \Delta H_0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T\Delta S_0 - \int_{298}^T (\Delta C_p / T) dT; \quad (5)$$

➤ в интегральной форме:

$$\Delta G_T = \Delta H_0 + (aT + bT^2/2 - c/T) - T\Delta S_0 - (a \ln T + bT - c/2T^2). \quad (6)$$

Результаты наших термодинамических расчетов методом Темкина-Шварцмана для реакции 4 приведены в табл. 1.

Повышение температуры процесса от 25 до 100 °С незначительно снижает абсолютные значения энергии Гиббса, что практически не влияет на протекание процесса, так как значения энергии Гиббса отрицательные, а константы равновесия реакции (более 1) высокие.

Таблица 1

Значения теплоемкости системы, величины интегрального значения теплоемкости, на которую изменяется энтальпия и энтропия системы при увеличении температуры реакции в интервале от 25 до 100 °С, энергии Гиббса и константы равновесия реакции 4 для температур в интервале 25–100 °С

№ реакции	Треакции, °С	Треакции, К	Теплоемкость системы при Треакции, калл/К, $C_p = a + bT + cT^2$				Величина $\Delta C_p = (aT + bT^2/2 - c/T)$ при Треакции, калл/К	Величина $\Delta C_p = (\ln T + bT - c/2T^2)$ при реакции, калл/К	Значение энергии Гиббса при Треакции, ΔG_p калл/моль	Значение энергии Гиббса при Треакции, ΔG_p Дж/моль	Ln Kp	Kp
			a	b	c	Ср						
1	25	298	-333,49	0,09456	-4130000	-4130305,31	0,00	0,00	-716548,10	-2998037,23	107459116,63	18,49
2	30	303				-4130304,84	-1754,07	-5,08	-716607,82	-2998287,14	109271229,55	18,51
3	35	308				-4130304,37	-3498,35	-10,06	-716634,97	-2998400,73	111078593,42	18,53
4	40	313				-4130303,89	-5233,20	-14,96	-716630,35	-2998381,38	112881088,76	18,54
5	45	318				-4130303,42	-6958,95	-19,77	-716594,71	-2998232,28	114678598,25	18,56
6	50	323				-4130302,95	-8675,91	-24,50	-716528,80	-2997956,50	116471006,76	18,57
7	55	328				-4130302,47	-10384,38	-29,15	-716433,31	-2997556,97	118258201,22	18,59
8	60	333				-4130302,00	-12084,63	-33,72	-716308,91	-2997036,48	120040070,55	18,60
9	65	338				-4130301,53	-13776,92	-38,22	-716156,24	-2996397,72	121816505,64	18,62
10	70	343				-4130301,06	-15461,50	-42,65	-715975,92	-2995643,26	123587399,29	18,63
11	75	348				-4130300,58	-17138,60	-47,00	-715768,54	-2994775,57	125352646,09	18,65
12	80	353				-4130300,11	-18808,43	-51,28	-715534,66	-2993797,03	127112142,47	18,66
13	85	358				-4130299,64	-20471,21	-55,50	-715274,84	-2992709,91	128865786,53	18,67
14	90	363				-4130299,16	-22127,11	-59,65	-714989,58	-2991516,41	130613478,11	18,69
15	95	368				-4130298,69	-23776,34	-63,74	-714679,41	-2990218,63	132355118,66	18,70
16	100	373				-4130298,22	-25419,06	-67,77	-714344,79	-2988818,61	134090611,22	18,71

Таблица 2

Баланс процесса растворения и окисления руды (опыт №1, температура процесса – 20 °С)

Поступило материалов	Всего, г	Mn	Zn	Cu	Fe	Прочие
Руда, г	173	–	1,30	1,06	12,09	158,55
Содержание, %	100	–	0,75	0,61	6,99	91,65
Пирролюзит	30	18,96	–	–	–	11,04
Содержание, %	100	63,2	–	–	–	36,8
Раствор H ₂ SO ₄ , г	692	–	–	–	–	–
Раствор H ₂ SO ₄ , дм ³	679	–	–	–	–	–
Содержание в исходной пульпе, мг/дм ³	–	27,9	1,9	1,6	17,8	233,5
Итого, г	203	18,96	1,30	1,06	12,09	169,59
Получено продуктов						
Высушенный кек, г	188	14,83	1,2996	0,988	12,0195	158,8629
Содержание, %	100	7,88	0,69	0,54	6,39	84,50
Извлечение в кек, %	–	78,2	99,96	93,2	99,4	93,7
Концентрация в производственном растворе, мг/дм ³	–	16,5	0,0016	0,288	0,282	42,9
Количество в производственном растворе объемом 250 дм ³ , г	15	4,13	0,0004	0,072	0,0705	10,7271
Извлечение в раствор, %	–	21,8	0,04	6,8	0,6	6,3
Итого, г	203	18,96	1,30	1,06	12,09	169,59

Таблица 3

Баланс процесса растворения и окисления руды (опыт №2, температура процесса – 40 °С)

Поступило материалов	Всего, г	Mn	Zn	Cu	Fe	Прочие
Руда, г	173	–	1,30	1,06	12,09	158,55
Содержание, %	100	–	0,75	0,61	6,99	91,65
Пирролюзит	45	28,45	–	–	–	16,55
Содержание, %	100	63,22	–	–	–	36,78
Раствор H ₂ SO ₄ , г	692	–	–	–	–	–
Раствор H ₂ SO ₄ , дм ³	679	–	–	–	–	–
Содержание в исходной пульпе, мг/дм ³	–	41,9	1,9	1,6	17,8	233,5
Итого, г	218	28,45	1,30	1,06	12,09	175,1
Получено продуктов						
Высушенный кек, г	194	20,51	1,2974	0,9593	11,679	159,5543
Содержание, %	100	10,57	0,68	0,49	6,02	82,24
Извлечение в кек, %	–	72,1	99,8	90,5	96,6	91,1
Концентрация в производственном растворе, мг/дм ³	–	31,76	0,0104	0,4028	1,644	62,2
Количество в производственном растворе объемом 250 дм ³ , г	24	7,94	0,0026	0,1007	0,411	15,55
Извлечение в раствор, %	–	27,9	0,2	9,5	3,4	8,9
Итого, г	218	28,45	1,30	1,06	12,09	175,1

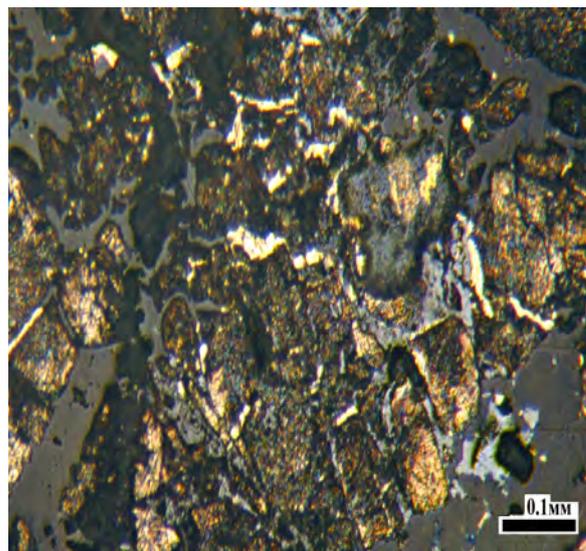
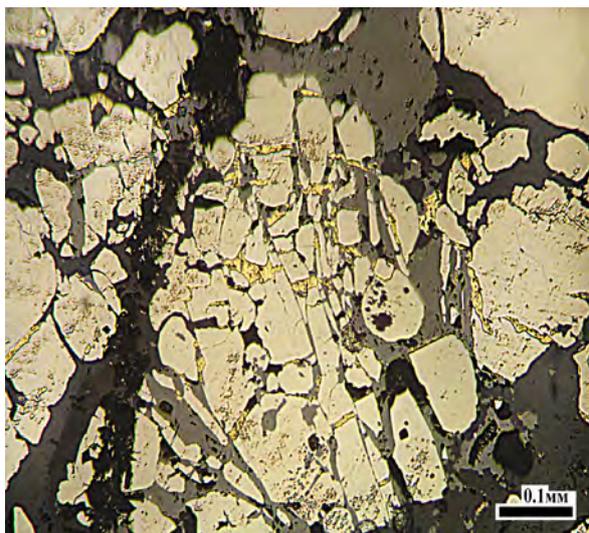


Рис. 1. Микрофотографии исследуемого образца:
а – до его окислительного выщелачивания. б – после окислительного выщелачивания.

Таким образом, термодинамические расчеты реакции 4 показывают возможность благоприятного протекания реакции полного окисления и растворения пирита с переходом его в раствор в виде $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в интервале температур от 25 до 100 °С.

Для изучения поведения пирита при его окислительном выщелачивании в серной кислоте в присутствии дополнительного окислителя – диоксида марганца мы провели эксперименты по выщелачиванию серноколчеданных руд, представленных большими количествами пирита, в серной кислоте в присутствии пиролюзита. Исходные данные и условия процессов окислительного выщелачивания следующие: масса исходной руды – 173 г; Т:Ж = 1:4; концентрация H_2SO_4 – 3 %; количество MnO_2 – 30 и 45 г (17,3 и 26 % от веса образца), температура процесса – 20 и 40 °С, продолжительность процесса – 5 и 3 суток в опытах № 1 и 2 соответственно (табл. 2 и 3).

По данным табл. 2 и 3 видно, что выбранная нами концентрация серной кислоты (3%) является оптимальной лишь для вскрытия минералов: халькопирита, пирита и сфалерита, так как не происходит полное их растворение.

Микроскопическим и полуколичественным спектральным анализам подвергался образец исходной исследуемой серноколчеданной руды. Установлено, что в ней золото в виде прожилковидных, нитевидных образований развивается

между зерен пирита, а также заключено в виде включений изометричной, овальной формы в зернах пирита.

Нахождение золота в зернах пирита и между ним свидетельствует о близкоодновременном выделении пирита и золота, но всегда золото несколько позже (рис. 1а).

Микроскопическим анализам подвергался также образец руды, обработанной в серной кислоте в присутствии пиролюзита (рис. 1б, после проведения экспериментов).

Полуколичественный спектральный анализ проводился на дифракционном спектрографе, предназначенном для эмиссионного спектрального анализа в области длин волн 2000–9000 Å. Для микроскопического анализа был использован рудный микроскоп марки ПОЛАМ–312 (МИН–8).

Из рис. 1 а,б видно, что пирит растворяется и окисляется, так как наблюдается коррозия его зерен, что подтверждает наши термодинамические расчеты и исследования реакции окислительного выщелачивания пирита. Также видно появление других выделений золота в межзерновых пространствах пирита, которые не наблюдались до эксперимента. Последнее свидетельствует о том, что процессы окислительного выщелачивания приводят к растворению пирита и увеличению поверхности вскрытых тонкодисперсных золотин.

Литература

1. *Лодейщиков В.В.* Практика переработки упорных руд золота и серебра. Иркутск, 2002. Ч.3. С.510–763.
2. *Бочаров В.А., Игнаткина В.А.* Технология обогащения золотосодержащего сырья. Уч. пособие для вузов. М.: Руда и металлы, 2003. 408 с.
3. *Лодейщиков В. В., Скобеев И.К., Жучков И.А., Ламзова М.В.* Технология извлечения золота из углекислых золото-мышьяковых концентратов / Науч. тр. Иргиредмета. М.: Недра, 1965. Вып. 13. 240 с.
4. *Котляр Ю.А., Меретуков М.А.* Metallургия благородных металлов. М., 2002. Ч. I. 113 с.
5. *Меретуков М.А., Орлов А.М.* Metallургия благородных металлов. М.: Metallургия, 1991. Ч. II. 328 с.