

УДК 669.21.053.4

*Е.И. ПОНОМАРЕВА, А.С. МУКУШЕВА,
А.К. КОЙЖАНОВА, Н.А. ЗАХАРОВА*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНОГО МИНЕРАЛА-ПИРИТА

Изучены структурно-фазовые превращения сульфидного минерала пирита в комплексных цианид-тиосульфатных растворах; рассчитаны термодинамические параметры. При выщелачивании пирита комплексным цианид-тиосульфатным раствором степень извлечения по золоту и серебру увеличивается по сравнению с выщелачиванием цианидным раствором.

Горно-металлургический комплекс Республики Казахстан, располагая крупнейшими месторождениями золото- и серебросодержащих руд, испытывает возрастающие трудности, связанные с ухудшением их качества. Для увеличения производства благородных металлов необходимы более рациональные методы переработки. Ранее было проведено исследование по выщелачиванию золота из сульфидной золотосодержащей руды, которое включало орошение щелочным раствором цианида натрия в присутствии тиосульфата натрия с концентрацией не менее 0,01 г/дм³, что позволило снизить удельный расход цианида натрия [1].

Значительное количество золота в полиметаллических сульфидных рудах ассоциировано с сульфидными минералами. От скорости окисления минерала зависит скорость растворения золота при выщелачивании. Взаимодействие сульфидных минералов с растворами сопровождается возникновением разности потенциалов между раствором и твердой фазой, которая играет определенную роль при реализации процессов, протекающих на границе раздела фаз [2]. Исследование растворения монокристаллических сульфидов показало, что процесс протекает неравномерно, наибольшему разрушению подвергаются грани с существенно различающимися потенциалами [3].

В качестве объекта нашего исследования использовался природный сульфидный минерал железа – пирит с крупностью –0,104+0,074 мм, в качестве выщелачивающих агентов – растворы цианида, тиосульфата натрия и комплексный цианид-тиосульфатный раствор при суммарных концентрациях, моль/дм³: 0,03; 0,05 и 0,1.

Методом спектрального анализа определен элементный состав исходного сульфидного ми-

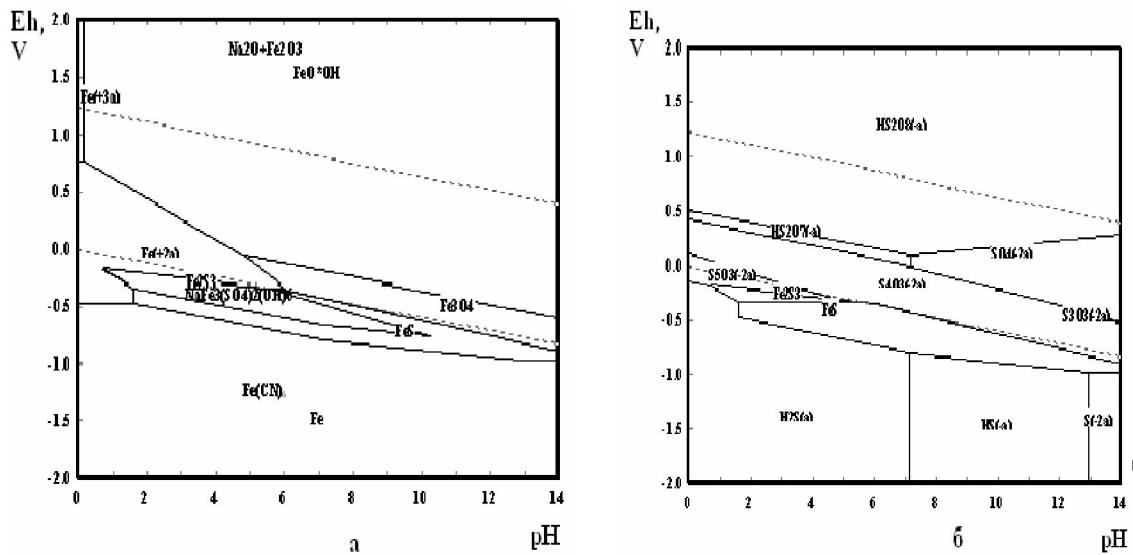
нерала, химическим – количественное содержание элементов. Состав сульфидного минерала, %: железо – 41,2; сера – 13,1, медь – 6,36, серебро – 119 г/т и золото – 4,6 г/т. В ощутимых количествах содержатся, %: кремний > 1, кальций > 1, мышьяк > 0,3.

Рентгенофазовый анализ показал, что образец исходного сульфидного минерала включает: CaCO₃ кальцит и FeS₂ пирит, Fe₂O₃, Ca₃Mg[SiO₄]₂ мервинит, предполагаются также фазы в – ZnS₂, 6AlOAl[SiO₄]2AlO_{0.5}Al₂O₄, все линии в наложениях.

С использованием компьютерной программы Outokumpu HSC Chemistry [4] получены термодинамические характеристики основных химических реакций, протекающих при химическом выщелачивании сульфидных минералов – основных золотовмещающих рудных компонентов сырья.

Построенная диаграмма Eh-рН систем: «Fe-S-H₂O, Fe-S-C-N-Na-H₂O» показывает возможность образования целого ряда соединений железа и серы. Например, при 25 °C в зависимости от условий могут образоваться – S₅O₃²⁻, HS₂O₇⁻, HS₂O₈⁻, S₄O₃²⁻, S₃O₃²⁻, H₂S, Fe₂S₃, FeS, Fe(CN)₆ (рисунок 1, а и б). При избытке кислорода наряду с FeSO₄ образуется Fe₂(SO₄)₃.

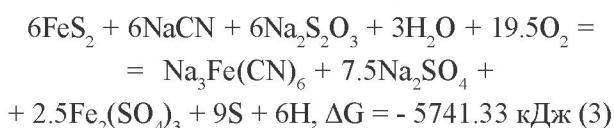
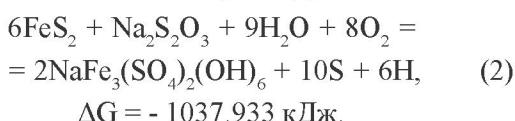
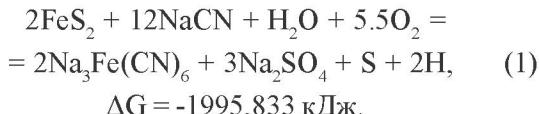
С целью установления вероятности протекания окислительно-восстановительных реакций в изучаемых системах с образованием различных соединений пирита с помощью компьютерной программы [4] рассчитана энергия Гиббса. Для выбора лучшего окислителя и ввиду преобладания пирита в рудах изучена термодинамика реакций окисления пирита различными реагентами: NaCN (реакция 1), Na₂S₂O₃ (реакция 2) и комплексным раствором NaCN и Na₂S₂O₃ (реакция 3). Для расчета изменения изо-

Рис. 1. Диаграмма Eh-pH систем Fe-S-H₂O (а) и Fe-S-C-Na-H₂O (б)

барного потенциала и константы равновесия реакции выбран метод Темкина – Шварцмана [5].

По данному методу значение энергии Гиббса реакции в дифференциальной форме определяется по формуле:

$$\Delta G_T = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$



В отличие от реакций 1, 2, вероятность протекания реакции 3 выше, так как абсолютные значения энергии Гиббса этой реакции выше, чем реакций 1, 2. То есть, пирит может лучше окисляться комплексным раствором цианида и тиосульфата натрия, чем индивидуальными растворами. Соединение тем устойчивее, чем значение ΔG° более отрицательнее: например, $\Delta G^\circ = -1995.833$ для пирита в цианидном растворе (реакция 1) и наоборот, чем положительнее ΔG° , тем менее устойчиво данное вещество: $\Delta G^\circ = -1037.933$ пирит в тиосульфатном растворе (реакция 2). Из результатов выполненных исследований следует, что при выщелачивании измельчен-

ного пирита растворами, содержащими NaCN, O₂ и OH⁻-ионы, происходит образование ферроцианида Me₃[Fe(CN)₆], элементарной серы и целого ряда серусодержащих анионов: S₂O₃²⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, S²⁻ и др. Сульфидная (S²⁻), гипосульфитная (S₂O₃²⁻) и не успевшая окислиться элементарная сера образуют в этих условиях соответствующие роданиды MeCNS. Появление последних в растворе может являться и результатом непосредственного взаимодействия FeS₂ с NaCN. Кроме того, в окислительно-восстановительном процессе в гидрохимических условиях сера сульфидов металлов, в зависимости от pH раствора, может окисляться от состояния со степенью окисления -2 до состояния со степенью окисления +6. Так, в кислой среде она окисляется до элементарной серы. В нейтральных и щелочных средах сера окисляется до SO₄²⁻, проходя через ряд последовательных промежуточных стадий окисления: S₂O₂²⁻ (тиосульфит), S₂O₃⁻ (тиосульфат), S₂O₄²⁻ (дитионит), S₂O₅²⁻ (пиросульфит), S₂O₆²⁻ (дитионат), S₂O₇²⁻ (пиросульфат), SO₄²⁻ (сульфат) [2-3].

После выщелачивания пирита комплексным цианид-тиосульфатным раствором, в кеке содержится: Au-0,8 г/т; Ag-78,5 г/т; Fe-41,2 %; S_{общ}-13,0 %; Cu-6,8 %; степень извлечения увеличивается по серебру на 11,7 %, по золоту на 10,5 % в сравнении с индивидуальными цианидными растворами равной концентрации.

Результаты минералогического исследования кека, полученного после выщелачивания 0,05

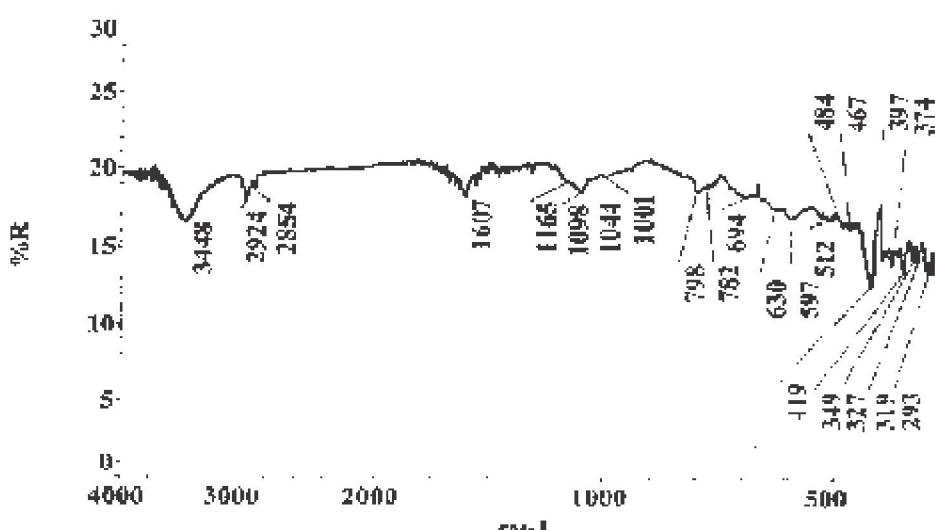


Рис. 2. Инфракрасный спектр кека, полученного при выщелачивании комплексным цианид-тиосульфатным раствором

моль/дм³ комплексным (NaCN^- и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) раствором, показывает наличие в пробе монофазы FeO(OH) и $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4$ в виде короткостолбчатых зерен призматической формы и скоплений из них, появление также других выделений золота в межзерновых пространствах пирита, которые не наблюдались до эксперимента.

Методом инфракрасной спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр «Avatar 370») установлено, что в пробе кека (рисунок 2) присутствует пирит FeS_2 -419, 349 cm^{-1} . Кварц $\alpha\text{-SiO}_2$ -798, 782, 694, 512, 467, 397, 374 cm^{-1} . Структурно-групповой анализ свидетельствует о присутствии групп $[\text{SO}_4]^{2-}$ -1165, 1098, 1044, 630, 597, 484 cm^{-1} ; $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$ -1001 cm^{-1} . Полосы поглощения в длинноволновой области спектра с максимумами при волновых числах 327, 319, 293 cm^{-1} попадают в область проявления связей Me-S , Me-O . В высокочастотной области спектра зафиксированы валентные колебания νCH_2 алифатических углеводородов при волновых числах 2924, 2854 cm^{-1} [6].

Спектральные изменения подтверждаются результатами химического анализа кека по сравнению с исходным сульфидным минералом-пиритом.

Таким образом, использование комплексного цианид-тиосульфатного раствора по сравнению с традиционным выщелачиванием цианидным и тиосульфатным растворами является более рациональным для извлечения благородных металлов из сульфидного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

- Предпатент № 9522. Способ кучного выщелачивания золота из сульфидных золотосодержащих руд / Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К., Игнатьев М.М. и др.; опубл. 16.10.00, № 10.
- Оспанов Х.К. Термодинамика и кинетика гетерогенных (неравновесных) химических процессов. Алматы. Комплекс, 2006 г. 326 с.
- Свешников Г.Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л: Изд-во ЛГУ, 1967. 158 с.
- HSC Chemistry 5. Copyright (C) Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, A. Roine.
- Schroter Von W., Lautenschlager K.H., Bibrack H. Und Schnabel. Chemie. Veb fachbuchverlag leipzig. 1989. 647 v.
- Накамото К. «Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений». М., 1966 г.

Резюме

Кешенді цианидті-тиокүкіртті ерітіндідегі пириттің күкіртті минералының құрылымдық-фазалық өзгерістері бақыланды; термодинамикалық өлшемдері есептелді. Пиритті кешенді цианидті-тиокүкіртті ерітіндімен сілтісіздендіру цианидті ерітіндімен сілтісіздірүмен салыстырында ерітіндіден алтын мен күмісті алушың жогары көрсеткішін береді.

Summary

Structurally-phase transformations of sulfide mineral pyrite in complex cyanide - thiosulfate solutions are studied. Thermodynamic parameters of leaching process are calculated. Gold and silver recovery degree increases at pyrite leaching by cyanide - thiosulfate complex solution in comparison with leaching by cyanide solution.

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащении», г. Алматы

Поступила 26.05.2010 г.