Студент химико-металлургического факультета

Навоийский государственный горно-технологический университет ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ: МЕХАНИЗМЫ, ПРОДУКТЫ И ВЛИЯНИЕ НА ЦИАНИРОВАНИЕ

Аннотация: В работе рассматриваются термические и химические превращения сульфидных минералов в процессе окислительного обжига золотосодержащих концентратов. Особое внимание уделено влиянию температуры на пористость обожжённого материала и последующее извлечение золота. Оптимальный температурный диапазон (600–900°С) определён с учётом предотвращения пассивации и нежелательных фазовых превращений.

Ключевые слова: золото, упорные руды, цианирование, окислительный обжиг, окисление сульфидов,

UDC 669

Ubaydullaeva D.S.

Student of the Chemical and Metallurgical Faculty
Navoi State Mining and Technology University

OXIDATIVE ROASTING OF GOLD-BEARING CONCENTRATES: MECHANISMS, PRODUCTS, AND IMPACT ON CYANIDATION

Abstract: The paper examines the thermal and chemical transformations of sulfide minerals during the oxidative roasting of gold-bearing concentrates. Special attention is paid to the effect of temperature on the porosity of the roasted material and the subsequent gold recovery. The optimal temperature range (600–900°C) is determined considering the prevention of passivation and undesirable phase transformations.

Keywords: gold, refractory ores, cyanidation, oxidative roasting, sulfide oxidation.

Введение. Под процессом обжига понимается нагрев руды или концентрата до такой температуры, при которой не наблюдается плавление исходного материала, но происходит достаточно интенсивное химическое изменение состава рудной массы в направлении, требуемом технологическим процессом.

Если обжиг проводится в присутствии кислорода или атмосферного воздуха, он называется окислительным обжигом.

В процессе окислительного обжига основные сульфиды, содержащие золото (пирит, арсенопирит), подвергаются интенсивному термохимическому разложению с выделением газообразных компонентов (S₂, AsO₂, SO₂, As₂O₃). В результате интенсивной диффузии этих минеральные частицы образуется компонентов через множество микротрещин, пор и каналов, которые сохраняются даже охлаждения обожжённого материала [1].

Тем не менее, при окислительном обжиге золотосодержащих концентратов необходимо учитывать возможные химические превращения. Очевидно, что общий химический состав обожжённого материала может существенно повлиять на последующие результаты цианирования.

Активные сульфиды, сурьма, мышьяк, а также пирротин, некоторые окисленные минералы меди и другие компоненты, затрудняющие процесс цианирования, в значительной степени пассивируются в процессе обжига, переходя в менее активные соединения. Однако существуют случаи, когда обжиг, наоборот, приводит к повышению химической активности примесей, усложняя процесс цианирования [2].

Анализ литературы и методы. Основными минералами, связывающими золото в сульфидных рудах и концентратах, являются

пирит, арсенопирит, а в редких случаях - халькопирит, галенит и пирротин. Поэтому при обжиге основное внимание уделяется созданию оптимальных условий для максимального раскрытия поверхности пирита и арсенопирита.

Пирит FeS₂. В процессе обжига пирит подвергается сложным химическим превращениям, ход которых зависит от температуры и газового состава обжиговой среды. В инертной газовой атмосфере при нагревании пирит подвергается термической диссоциации:

$$FeS_2 \rightarrow FeS + S_2$$
 (1)

Исследования показали, что в действительности процесс диссоциации пирита протекает с образованием соединения FeS_x , содержащего большее количество серы по сравнению с троилитом (FeS):

$$FeS_2 \rightarrow FeS_x$$
 (2)

Если принять начало процесса диссоциации пирита за состояние, при котором равновесное давление сернистого пара составляет 0,01 атм, то минимальная температура диссоциации FeS₂ составляет около 600°С. При 700°С процесс диссоциации пирита протекает крайне интенсивно и в стандартных условиях обработки практически перестает зависеть от концентрации серы в газовой фазе [3].

Пары серы прокладывают себе путь через многочисленные трещины и каналы на поверхности обжигаемых частиц. В продукте, обожжённом при температуре 700°C, остатки пирита полностью исчезают. Полученный материал состоит исключительно из пористого пирротина. Начиная с 1000°C, диссоциации FeS₂ процесс сопровождается плавлением поверхностных слоев образующихся частиц. При 1100°C происходит расплавление обожжённого материала. Состав пирротина, образующегося при обжиге, непостоянен и зависит от температуры процесса.

При избытке кислорода в газовой среде процесс обжига пирита протекает с окислением по следующей реакции:

$$2FeS_2 + 5 \quad O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2 \tag{3}$$

В настоящее время признано, что окисление пирита при обжиге протекает в две последовательные стадии.

На первой стадии образуется моносульфид железа (точнее, пирротин FeS_x), а на второй стадии пирротин окисляется до гематита Fe_2O_3 .

Таким образом, общепринятую схему окисления пирита можно представить следующим образом:

$$FeS_2 = FeS \rightarrow Fe_2O_3$$
 или $2FeS_2 \rightarrow 2FeS + S_2$ (4)

$$2FeS+3,5O_2 \rightarrow Fe_2O_3+2SO_2 \tag{5}$$

$$S_2 + 2O_2 \rightarrow 2SO_2 \tag{6}$$

$$2FeS_2 + 5,5O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2 \tag{7}$$

Образование FeS в условиях окислительного обжига пирита связано не с его диссоциацией, а является результатом частичного окисления FeS₂ по следующей реакции:

$$FeS_2+O_2 \rightarrow FeS+SO_2$$
 (8)

При размере частиц пирита 0,15 мм интенсивное окисление в атмосферном воздухе начинается в интервале температур 450–500°С. В процессе обжига на поверхности частиц образуется пористый слой минералов, состоящий преимущественно из оксидов железа, главным образом гематита (Fe₂O₃) [4].

Анализ данных по обжигу пирита показывает следующее:

1. При нагревании разложение пирита может происходить либо по схеме термической диссоциации, либо по схеме окислительного обжига, в зависимости от свойств окружающей среды. Конечными твердыми продуктами диссоциации FeS₂ являются пирротины переменного состава FeS_x. Конечным продуктом окисления пирита является гематит Fe₂O₃.

2. В зависимости от размера частиц интенсивный процесс окисления FeS₂ начинается при температуре 450–500°С, что примерно на 100°С ниже температуры диссоциации пирита. Процесс сопровождается образованием пирротина и магнетита (промежуточных продуктов обжига), то есть протекает по следующей схеме:

$$FeS_2 \rightarrow FeS_x \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$$
 (9)

- 3. При температурах 600°С и выше перед окислением пирита происходит его диссоциация. Образуется пористый пирротин, дальнейшее окисление которого в воздушной среде протекает очень быстро и полностью до Fe₂O₃. В результате создаются условия, позволяющие за оптимальное время получить продукт, полностью состоящий из гематита, без промежуточных продуктов окисления, при этом сохраняя исходную зернистую структуру. Переход FeS₂ в Fe₂O₃ при окислении FeS₂ осуществляется медленнее, даже при значительном увеличении количества окислителя. В связи с этим возможно получение сложного остаточного состава, содержащего необожжённый пирит, гематит, магнетит и другие компоненты.
- 4. При температурах выше 900°C возможно расплавление пиритовых огарков из-за образования относительно легкоплавких эвтектических смесей, состоящих из пирротина и магнетита. Это может привести к полному механическому раскрытию золота, связанного с FeS₂.

Таким образом, получение огарка с достаточной пористостью можно обеспечить в достаточно широком диапазоне температур: от 600° С (температура начала диссоциации FeS₂) до $900-950^{\circ}$ С (температура плавления эвтектики FeS = FeO (Fe₃O₄)) [5].

Арсенопирит FeAsS - это сульфидный минерал, связывающий золото в сульфидных рудах и концентратах. Его поведение при обжиге во многом схоже с пиритом, однако процесс термического разложения арсенопирита имеет свои особенности (рис. 1).



Рис. 1. Внешний вид минералов, содержащих арсенопирит и пирит

На основе сходства термических процессов диссоциации пирита и арсенопирита можно сделать вывод, что при разложении FeAsS может образовываться достаточное количество огарка.

Сходство в поведении арсенопирита и пирита сохраняется и при их окислительном обжиге в соответствующей газовой среде [6].

Реакция окисления арсенопирита:

$$2FeAsS+5O_2 \rightarrow Fe_2O_3+As_2O_3+2SO_2 \tag{10}$$

Кроме того, процесс диссоциации этого минерала начинается примерно на 100°C ниже его температуры разложения.

Конечным твёрдым продуктом диссоциации арсенопирита (FeAsS) является гематит Fe_2O_3 . Его образование происходит по схеме $FeAsS \rightarrow FeS \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$, что принципиально не отличается от ранее представленной схемы разложения пирита. Однако для арсенопирита более характерно чёткое проявление промежуточных продуктов термического разложения в процессе перехода в гематит по сравнению с окислением FeS_2 .

Продукты окисления арсенопирита, полученные при температурах 480-700°C, обладают выраженными ферромагнитными свойствами, что

свидетельствует о наличии в них оксида железа Fe_3O_4 (магнетита), а также некоторого количества маггемита (γ -модификации). При повышении температуры до 800° С и выше магнетит утрачивает свои магнитные свойства.

Одной из важнейших особенностей процесса окисления арсенопирита является возможность образования промежуточных продуктов в виде двух- и трёхвалентных соединений железа в процессе его разложения.

Мышьяк, являющийся частью арсенопирита, в процессе окислительного обжига образует летучий диоксид мышьяка As₂O₃, парциальное давление которого превышает 1 атм уже при температуре 450-500°C. Однако при повышенном содержании кислорода в газовой фазе возможно образование окисленных соединений, в которых мышьяк находится в пятивалентном состоянии.

Галенит PbS. Согласно данным исследований при обжиге галенита в условиях относительно низких температур его окисление сопровождается образованием плотных сульфатных оболочек на поверхности частиц свинца. Это значительно затрудняет проникновение кислорода во внутреннюю часть минеральных зёрен.

Дальнейший процесс окисления PbS резко замедляется. В результате при низкотемпературном обжиге (400–600°С) степень общего окисления PbS (а следовательно, и возможная степень извлечения золота, связанного с галенитом) обычно оказывается незначительной.

Халькопирит CuFeS₂. Халькопирит является сложным сульфидом и при определённых условиях может подвергаться термической диссоциации с выделением части серы в газовую фазу, переходя в соединение, соответствующее формуле Cu₂S·2FeS.

При этом степень диссоциации FeS₂ в халькопирите при температурах, соответствующих нормальному окислительному обжигу

золотосодержащих концентратов (400–600°С), остаётся весьма незначительной.

Согласно данным исследований при 400° С значение FeS₂ для халькопирита составляет -8,6; при 700° С $\lg = -4,8$. В результате процесс термической диссоциации халькопирита во время обжига играет важную роль. Только при температурах $800-1000^{\circ}$ С и выше его влияние становится значительным.

Процесс термической диссоциации халькопирита сопровождается его окислением.

В присутствии кислорода и газовой фазы окисление CuFeS₂ при обжиге может протекать по одной из следующих реакций, в зависимости от температуры процесса:

$$CuFeS_2 + 4O_2 \rightarrow CuSO_4 + FeSO_4 \tag{11}$$

$$CuFeS_2 + O_2 \rightarrow Cu_2S + 2FeS + SO_2$$
 (12)

Основная реакция разложения халькопирита во всём диапазоне температур при обжиге сопровождается частичным окислением, при этом в продуктах образуется значительное количество Cu₂S и FeS.

$$4CuFeS2+15O2 \rightarrow 4CuSO4+Fe2O3+4SO2$$
 (13)

$$2CuFeS2+1/2O2 \rightarrow 2CuO+Fe2O3+4SO2$$
 (14)

$$2CuFeS2+1/2O2 \rightarrow CuO + Fe2O3+4SO2$$
 (15)

$$CuO + Fe_2O_3 \rightarrow CuO + Fe_2O_3 \tag{16}$$

Таким образом, при условиях низкотемпературного обжига (до 600° C) основной формой меди в паровой фазе является CuSO₄. При температуре $600\text{-}700^{\circ}$ C может образоваться значительное количество оксида меди (CuO), который находится в тесном контакте с оксидом железа Fe_2O_3 и впоследствии может образовывать нерастворимые ферриты типа (CuO)·(Fe_2O_3) [6].

Заключение.

В процессе окислительного обжига золотосодержащих концентратов пирит, арсенопирит И другие сульфиды подвергаются сложным термическим и химическим превращениям, приводящим к образованию пористых структур, что способствует последующему извлечению золота. Однако при выборе температурного режима важно учитывать возможность пассивации или, наоборот, повышения химической активности примесей, влияющих на эффективность цианирования. Оптимальный диапазон температур для достижения высокой пористости обожжённого материала составляет 600-900°C, при этом необходимо контролировать условия процесса, чтобы избежать нежелательных фазовых превращений и потерь золота.

Использованные источники:

- 1. Санакулов К., Фузайлов О.У., Кенбаева Ж.А. Микроволновая обработка сульфидных золотосодержащих концентратов. Горный вестник Узбекистана 2020.
- 2. Санакулов К., Фузайлов О.У., Кенбаева Ж.А. Исследование золотосодержащей руды месторождения аристантау на упорность и поиск технологий по её переработке. Горный вестник Узбекистана 2020.
- 3. Санакулов К., Фузайлов О.У. Исследование инкапсуляции золота в маггемите при микроволновом обжиге флотоконцентрата. Горный вестник Узбекистана 2020.
- 4. Убайдуллаева Д.С., Фузайлов О.У. Исследование гидрометаллургического окисления флотоконцентрата с использованием иона Fe³. NDKTU Iqtidorli talabalar va magistrantlarning III respublika ilmiy-amaliy anjumani 2024.
- 5. О.У. Фузайлов, Ф.И. Сайфуллаев, И.И. Мажидова, С.Г. Жабборова. Исследование способов интенсификации процесса обжига сульфидных золотосодержащих концентратов с применением микроволнового

- излучения. Journal of Advances in AND Engineering Technology Vol.2(6) 2022.
- 6. Aripov A.R., Fuzaylov O.U., Sayfullaev F.I., Qurbonov M.N. Murakkab oltin tarkibli ruda va konsentratlarning maydalanish va sianlanish qobiliyatini yaxshilash uchun mikrotoʻlqinli energiyadan foydalanish. Sanoatda raqamli texnologiyalar ilmiy-texnik jurnali December № 2. Qarshi-2023.