

По формуле (22) имеем при $\ell = 2$ см, тогда $r = 1$ см:

$$t_0 = \frac{1}{2 \cdot 0,864 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{0,7}{1} \right)^{1/3} \times \left(\ln \frac{1}{0,7} \right)^{3/5} = 256 \text{ суток.}$$

При $r = 0,5$ см – $t_0 = 64$ сут; и при $r = 0,2$ см – $t_0 = 16$ суток.

Из приведенных данных следует, что формулы (8) и (20) дают практически одинаковый результат.

Полученные путем теоретического анализа фундаментальные формулы для вычисления времени диффузионного растворения или выщелачивания металлов рекомендуются для практических расчетов при проектировании и управлении ТС ПСВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Диффузия в твердых телах [Текст]: Шьюмон П. М.: Недра, 1968. 320 с. 2000 экз. (в пер.).

Резюме

Металдың диффузиялық еру уақытын әртүрлі факторлардың (руда кесектерінің орташа мөлшері, диффузия коэффициенті және металды шаймалағандағы оның шығу коэффициенті) тәуелділігін есептейтін жаңа формула шығарылған. Металдың диффузиялық шаймалау уақытына руда кесектерінің мөлшері аса қатты әсер ететіні көрсетілген. Металдың диффузиялық шаймалау уақыты руда кесегінің сызықты мөлшерінің квадратына пропорционалды.

Summary

New formula for calculation of dependence of time of diffusive dissolution of metals from average size of piece of ore, factor of diffusion and factor of extraction of metal at its lixiviation is removed. It is shown, that on time of diffusive lixiviation of metal size of piece of ore most powerfully influences, that is proportional to square of linear size of piece.

УДК 622.77

Поступила 16.01.09г.

Б. К. КЕНЖАЛИЕВ, А. Н. БЕРКИНБАЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНОГО ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО ФЛОТАЦИОННОГО КОНЦЕНТРАТА

На основании проведенных физико-химических исследований и сопоставления скорости растворения золота и примесных металлов при химическом и биохимическом выщелачивании золотосодержащего флотоконцентрата показано, что гетеротрофные бактерии «Т-10 ИМиО» способны интенсифицировать процесс растворения золота. Установлено, что при биохимическом и химическом выщелачивании порядок реакции дробный, что свидетельствует об одновременном растворении золота и примесных металлов. Оба процесса протекают в диффузионной области, однако биохимическое выщелачивание имеет преимущественно перед химическим – увеличивается скорость и повышается извлечение золота.

Основными проблемами золотодобывающей отрасли являются наличие упорных руд и концентратов, которые плохо поддаются обработке традиционными методами, ухудшение качества перерабатываемого сырья, возрастающие требования к комплексности использования сырья и охране окружающей среды [1–3].

Существующие технологии не позволяют эффективно перерабатывать трудновскрываемое золотосодержащее сырье. Поэтому одним из перспективных направлений в золотоперерабатывающей промышленности является разработка

новых технологий, основанных на использовании природных гетеротрофных бактерий, хорошо адаптирующихся к цианидным растворам, пригодных для выщелачивания упорного золотосодержащего сырья [4]. В связи с вышеуказанным целью работы являлось установление физико-химических закономерностей поведения золота при выщелачивании золотосодержащих флотационных концентратов в присутствии гетеротрофных бактерий «Т-10 ИМиО», обеспечивающих более полное извлечение золота из упорного сырья.

Изучение физико-химических свойств щелочно-цианидных растворов в присутствии и отсутствии бактерий показало, что в зависимости от питательной среды эмульгирующая активность метаболитов изменяется в пределах от -376,2 до 20 относительных единиц. Ряд активности располагается в следующем порядке: МПБ < синтетическая среда с глюкозой < среда Бейеринка с тиосульфатом < среда Бейеринка с тиомочевой. Гидрофобность клеток изменяется в пределах от -1100 до 84,62 относительных единиц. ИК-спектроскопическими исследованиями метаболитов бактерий, присутствующих в культуральной жидкости, было подтверждено наличие аминокислот (полоса при 1610 см^{-1} соответствует COO группе и полоса при 1575 см^{-1} – NH_2 -группе), при взаимодействии которых с золотом возможно образование комплексного аниона состава $[\text{A-Au-CN}]$ [5].

Результаты исследований показали, что бактериальные растворы на границе фаз раствор-минерал и раствор-концентрат обладают высокой проникающей способностью вглубь минеральных зерен флотоконцентрата, что приводит к улучшению их контакта с металлами минералов [6].

Для определения кинетических параметров процесса выщелачивания флотоационного концентрата в щелочно-цианидных и бактериальных растворах проведено сравнительное биохимическое и химическое выщелачивание акбакайского флотоационного концентрата и рассчитан ряд кинетических характеристик исследованных процессов [7].

Объектом исследования являлся акбакайский флотоационный концентрат с содержанием $\text{Au} - 25,0\text{ г/т}$; $\text{Ag} - 18,6\text{ г/т}$; $\text{As} - 2,67\%$; $\text{Sb} - 1,51\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10,3$; $\text{S} - 11,2$; $\text{Fe} - 14,4$; $\text{Si} - 52,5$ и др.

Показано, что с повышением концентрации бактерий от 10^2 до 10^8 кл/см³ концентрация золота в растворе увеличивается, соответственно, от $1,41 \cdot 10^{-6}$ до $4,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, повышение концентрации бактерий до 10^{10} кл/см³ приводит к резкому снижению концентрации золота до $0,73 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Установлено, что в начальной стадии выщелачивания (до 3600 с) при концентрации бактерий 10^8 кл/см³ скорость растворения (рис. 2, кривая 3) имеет максимальное значение ($5,07 \cdot 10^{-12}$ моль/(м²·с)), дальнейшее увеличение времени выщелачивания (до 8 часов) приводит к снижению удельной скорости растворения золота

до $1,6 \cdot 10^{-12}$ моль/м²·с. Повышение концентрации бактерий до 10^{10} кл/см³ приводит к низкой скорости растворения золота (от $0,87 \cdot 10^{-12}$ до $0,25 \cdot 10^{-12}$ моль/м²·с), что в 5–6 раз ниже, чем при концентрации бактерий 10^8 кл/см³.

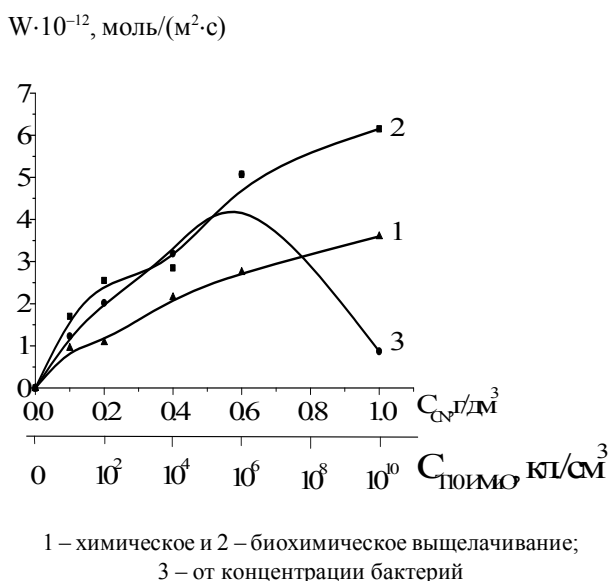
Порядок реакции при биохимическом процессе выщелачивания (0,71) несколько выше, чем при химическом (0,47), что указывает на более селективное растворение золота из флотоационного концентрата в биохимическом варианте.

При выщелачивании биохимическим раствором за 8 часов содержание золота в растворе повышается при концентрации цианида $0,1\text{ г/дм}^3$ до $1,64 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, $0,2\text{ г/дм}^3 - 2,54 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, $0,4\text{ г/дм}^3 - 2,96 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, $0,6\text{ г/дм}^3 - 4,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, $1,0\text{ г/дм}^3 - 3,39 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. В отсутствие бактерий эти показатели значительно ниже и, соответственно, составляют: при концентрации цианида $0,1\text{ г/дм}^3 - 0,90 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, $0,2\text{ г/дм}^3 - 1,24 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, $0,4\text{ г/дм}^3 - 2,03 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, $0,6\text{ г/дм}^3 - 2,26 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, $1,0\text{ г/дм}^3 - 2,71 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

При концентрации цианида $1,0\text{ г/дм}^3$ в присутствии бактерий скорость растворения золота (рис. 2, кривая 2) из флотоационного концентрата в начальной стадии выщелачивания (до 8800 с) на $1,08 \cdot 10^{-12}$ моль/(м²·с) выше по сравнению со скоростью при концентрации цианида $0,6\text{ г/дм}^3$ и составляет $6,15 \cdot 10^{-12}$ моль/(м²·с) против $5,07 \cdot 10^{-12}$ моль/(м²·с) при концентрации растворителя $0,6\text{ г/дм}^3$. В обоих случаях скорость процесса растворения золота возрастает почти в 2–4 раза при увеличении концентрации цианида от $0,1$ до $1,0\text{ г/дм}^3$. В оптимальных условиях скорость растворения золота в бактериальном растворе цианида натрия почти в два раза выше, чем в химическом (без участия бактерий) (рис. 1, кривая 1).

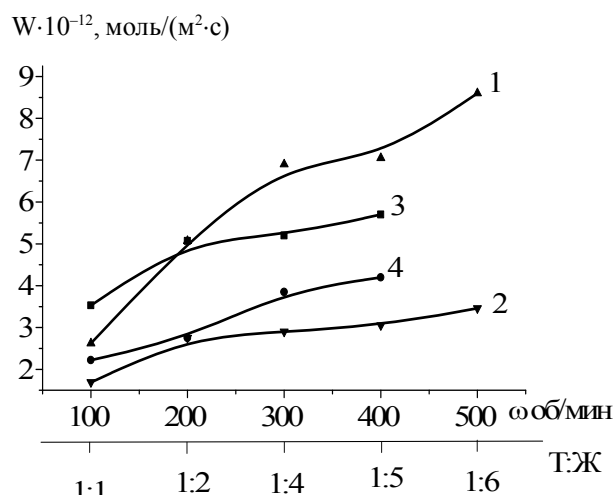
Установлено, что скорость выхода золота в раствор при химическом выщелачивании акбакайского флотоконцентрата мало зависит от скорости перемешивания (100–400 об/мин) (рис. 1, кривая 4). Для биохимического процесса наиболее значимая интенсификация процесса выщелачивания отмечена при 200 об/мин (рис. 2, кривая 3).

При изменении Т:Ж от 1:1 до 1:6 в химическом варианте скорость растворения повышается от $1,69 \cdot 10^{-12}$ до $3,46 \cdot 10^{-12}$ моль/(м²·с) (рис. 2, кривая 2), в биохимическом варианте меняется от $2,26 \cdot 10^{-12}$ до $8,6 \cdot 10^{-12}$ моль/(м²·с) (рис. 3, кривая 1),



1 – химическое и 2 – биохимическое выщелачивание;
3 – от концентрации бактерий

Рис. 1. Зависимость удельной скорости растворения золота от концентрации цианида натрия (1 и 2) и бактерий (3)



1–3 – биохимическое выщелачивание;
2–4 химическое выщелачивание

Рис. 2. Зависимость удельной скорости растворения золота от соотношения фаз Т:Ж (1 и 2) и от скорости перемешивания (3 и 4)

т.е. в обоих случаях скорости процесса увеличиваются, причем высокое извлечение зафиксировано в бактериально-химическом процессе. Соответственно, концентрация золота в растворе снижается для химического варианта от $2,96 \cdot 10^{-6}$ до $1,16 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, а для биохимического – от $4,77 \cdot 10^{-6}$ до $1,59 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

При повышении температуры от 10 до 40°C скорость процесса в начальный момент времени увеличивается, затем с течением времени этот показатель постепенно снижается по мере уменьшения содержания золота в исходном продукте. При 10°C как при химическом, так и при биохимическом выщелачивании наблюдается самая низкая скорость растворения золота из флотационного концентрата. Следует отметить, что повышение температуры при биохимическом процессе до 40°C приводит к снижению скорости растворения золота.

Рассчитаны значения энергии активации: в химическом процессе – 13,68 кДж/моль, в биохимическом – 10,18 кДж/моль. Можно предположить, что в обоих случаях процесс протекает в диффузионном режиме.

Установлено, что в растворах биохимического выщелачивания содержание кислорода ($9,53$ – $15,6$ мг/дм³) и показатели электропроводности ($5,92$ – $18,82$ мС/см) значительно превышают таковые при химическом выщелачивании ($3,5$ – $6,04$ мг/дм³ и $0,2$ – $4,0$ мС/см).

Снижение скорости растворения золота в зависимости от времени выщелачивания можно объяснить, видимо, тормозящим влиянием образующихся на поверхности золотосодержащих минералов пленок продуктов окисления сульфидов, в которых золото на 52% находится в ассоциированном виде.

Таким образом, оптимальные кинетические параметры процесса выщелачивания флотационного концентрата достигаются при концентрации бактерий 10^8 кл/см³, скорости перемешивания 200 об/мин, концентрации цианида $0,6$ г/дм³, температуре 20°C и отношении Т:Ж = 1:2.

При ИК-спектроскопическом анализе растворов биохимического выщелачивания были обнаружены полосы поглощения, характеризующие наличие NH_2 группы: полосы при 2968, 2928 и 2952 cm^{-1} , а также COO^- группы ($\nu_s(COO^-)$ – полосы при 1408, 1416 cm^{-1}). При сравнении ИК-спектров растворов биохимического и химического выщелачивания видно, что в первом случае полосы поглощения, характеризующие присутствие комплексов золота, более выражены (при 2050 и 2060 cm^{-1}) [8].

Сорбцию золота, примесных элементов и мышьяка проводили из растворов биохимического и химического выщелачивания. Сравнивая процессы сорбции на угле из биохимических и химических растворов, можно отметить, что золото из бактериально-химических растворов

сорбируется лучше, чем примесные металлы – медь, железо, никель, мышьяк. Наиболее эффективная разница между содержанием золота, меди и мышьяка наблюдается при уменьшении времени контакта фаз и соотношения Т:Ж.

Для оценки устойчивости образующихся комплексов металлов в процессе биохимического выщелачивания было изучено состояние растворов при центрифугировании и стабильность при длительном хранении (5 месяцев). После химического выщелачивания изменения в структуре растворов в обоих случаях не наблюдались. При сравнении ИК-спектров растворов биохимического выщелачивания, полученных фильтрованием и центрифугированием, видно, что у последних появляются дополнительные полосы поглощения валентных колебаний NH^- и COO^- групп, сдвинутых влево, вероятно, из-за освободившихся связей в результате разрушения комплексов металлов при центрифугировании: полоса при 3392 см^{-1} отнесена NH^- группе, полоса при 1616 см^{-1} – COO^- группе. Это показывает, что растворы после биохимического выщелачивания претерпевают структурные изменения, касающиеся комплексов металлов, при интенсивном перемешивании пульпы и длительном хранении [5, 8].

Квантово-химические исследования показали, что наиболее устойчивые соединения золота и цветных металлов возможны в гетерокомплексах аминокислот с металлом (аминокислота-Au-CN) по сравнению с цианидными комплексами, о чем свидетельствуют величины энергии образования и заряд на металле.

В цианидных комплексах эти показатели характеризуют ряд стабильности следующего вида: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} > [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Cu}(\text{CN})_2]^- > [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Соответственно, энергия образования, кДж/моль: -3426,67; -3272,3; -1405,36; -1346,45; заряд на металле, e: 1,29; 0,862; 0,74; 0,124. В комплексах с аминокислотами смешанного состава ряд стабильности имеет вид: $[\text{A-Au}(\text{CN})]^- > [\text{A-Fe}(\text{CN})_2]^{4-} > [\text{A-Zn}(\text{CN})_2]^{2-} > [\text{A-Cu}(\text{CN})]^-$. Соответственно, энергия образования, кДж/моль: -3975,84; -3667,77; -3320,78; -3196,91; заряд на металле, e: 0,024; 1,57; 0,763; 0,148 [9].

На основании проведенных физико-химических исследований и сопоставления скорости растворения золота и примесных металлов при химическом и биохимическом выщелачивании золотосодержащего флотоконцентрата показано,

что гетеротрофные бактерии «Т-10 ИМиО» способны интенсифицировать процесс растворения золота. Установлено, что при биохимическом и химическом выщелачивании порядок реакции дробный, что свидетельствует об одновременном растворении золота и примесных металлов. Оба процесса протекают в диффузионной области, однако биохимическое выщелачивание имеет преимущество перед химическим – увеличивается скорость и повышается извлечение золота.

На основании проведенных теоретических и прикладных исследований была усовершенствована и проверена в укрупненно-лабораторном масштабе технология переработки упорного акбакайского флотационного концентрата.

Укрупненно-лабораторные испытания проводились на установке мощностью 1 кг концентрата из представленной пробы флотоконцентрата Акбакайского ГМКа. Гранулометрический состав концентрата для проведения испытания составляет: -0,16+0,074 мм – 0,4 %; -0,074+0,038 мм – 4,6 %; -0,038+0 мм – 95 %; химический состав, г/т: Au – 25; Ag – 19,4; остальные, %: Cu – 0,074; Fe – 8,3; As – 2,95; Sb – 0,19.

Получены следующие результаты: за 36 часов продолжительности процесса извлечено 91,36 % золота по раствору после биохимического выщелачивания, по твердому 90,0 %, после химического выщелачивания извлечение золота за этот период составляет по раствору – 67,55 % и по твердому – 65,3 % (табл.). При этом расход цианида натрия при биохимическом выщелачивании составляет 22,0 г/г золота, а в химическом варианте 42,0 г/г золота. Это выше, чем в лабораторных условиях, что связано со значительным расходом цианида натрия на примесные металлы и его разрушением. По предлагаемой технологии требуется в 2 раза меньше цианида чем при химическом выщелачивании. На основании проведенных укрупненно-лабораторных испытаний предложена усовершенствованная технологическая схема процесса переработки упорного флотационного концентрата акбакайского ГМК (рис. 3).

Полученные результаты свидетельствуют об увеличении скорости и степени извлечения золота и снижении расхода цианида натрия при выщелачивании флотоконцентрата в присутствии гетеротрофных бактерий «Т-10 ИМиО».

Материальный баланс (по основным элементам) процессов химического и биохимического выщелачивания флотационного концентрата (по твердому)

| | Содержание элементов, Au, Ag г/т, остальные % | | | | | | | | |
|--------------------------------|---|-------|-------|-------|--------|--------|--------|------|------|
| | Au | Ag | Cu | Fe | Co | Ni | Zn | Sb | As |
| Исходный концентрат | 25,0 | 18,6 | 0,074 | 14,40 | 0,012 | 0,015 | 0,020 | 1,51 | 2,70 |
| 1. Химическое выщелачивание | 7,66 | 11,16 | 0,008 | 13,07 | 0,0116 | 0,0135 | 0,0129 | 1,45 | 2,4 |
| 2. Биохимическое выщелачивание | 2,16 | 3,72 | 0,001 | 14,25 | 0,0114 | 0,0127 | 0,0105 | 1,49 | 2,67 |



Рис. 3. Усовершенствованная технологическая схема сорбционного биохимического выщелачивания золота из флотационного концентрата

Установленный режим бактериального выщелачивания золота повышает извлечение на 20–30 %, снижает расход цианида на 50 %. В процессе выщелачивания флотоконцентрата с использованием гетеротрофных бактерий происходит детоксикация опасных для жизни человека и животных веществ, содержащихся в продуктах переработки упорных золотосодержащих концентратов.

Результаты исследований и разработок, приведенных в работе, позволят значительно модернизировать существующие и создать принципиально новые экологически безопасные технологии переработки упорного полиметаллического золотосодержащего сырья Казахстана, повысить их конкурентоспособность на мировом уровне и существенно снизить себестоимость добываемого золота и других металлов. Выполненные

разработки могут быть тиражированы в ближнем и дальнем зарубежье.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейсембаев Б.Б., Кенжалиев Б.К. и др. Теория и практика кучного выщелачивания золота. Алматы: Фылым, 1998. С. 195.
2. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов // М.: Руда и металлы, 2005. Т. 1. С. 400–430.
3. The chemistry of gold extractio / John O. Marsden and C. Iain House littleton, Colorado, USA 80127. 2006. P. 652.
4. Пат. РК. № 11409. Штамм бактерий *Pseudomonas aureofaciens* «Г-10 ИМиО», растворяющий золото из сульфидсодержащих руд и концентратов / Кенжалиев Б.К., Игнатъев М.М., Семенченко Г.В., Койжанова А. К. Оpub. 15.04.02.
5. Кенжалиев Б.К., Игнатъев М.М., Семенченко Г.В., Беркинбаева А.Н., Аманжолова Л.У. Изучение составляющих культуральной жидкости, взаимодействующих с благородными и цветными металлами в щелочно-цианистых

растворах // Комплексное использование минерального сырья. 2005. №5. С. 43-45.

6. *Кенжалиев Б.К., Тусупбаев Н.К., Беркинбаева А.Н.* и др. Изучение коллоидно-химических свойств бактериальных растворов на границе раздела фаз раствор-флотационный-концентрат-минерал // Тез. Докл. на международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Екатеринбург, 2008. С. 97-100.

7. *Беркинбаева А.Н., Семенченко Г.В., Кенжалиев Б.К., Рубанюк Н.Н.* Исследование скорости взаимодействия флотационного концентрата с биохимическими и химическими растворами цианида натрия // Комплексное использование минерального сырья. 2008. №2. С. 23-33.

8. *Кенжалиев Б.К., Беркинбаева А.Н., Игнатьев М.М., Семенченко Г.В., Бултакбаева А.А.* Исследование условий комплексообразования благородных металлов под воздействием культуральной жидкости гетеротрофных бактерий // Комплексное использование минерального сырья. 2006. №2. С. 39-43.

9. *Кенжалиев Б.К., Рубанюк Н. Н., Беркинбаева А.Н., Семенченко Г.В., Жексембиева Б.Т.* Квантово-химические исследования образования комплексов аминокислот с металлами в процессе выщелачивания золотосодержащего флотационного концентрата // Комплексное использование минерального сырья. 2008. №2. С. 46-50.

Резюме

Мақалада жүргізілген физикалы-химиялық зерттеулердің негізінде және құрамында алтыны бар флотациялық концентраттарды химиялық және биохимиялық сілтілеудегі алтынның және қосымша металдардың еру жылдамдығына, алтынды еріту процесін жеделдетуге гетеротрофты «Т-10 ИМиО» бактериясы қатысатындығы көрсетілген. Биохимиялық және химиялық сілтілеу процестерінде реакция реті бөлшек сан, яғни алтынмен қатар қосымша металдардың еруін көрсетеді. Екі процесс те диффузиялық об-

лыста өтеді, алайда биохимиялық сілтілеу химиялық сілтілеуден артықшылығы алтынның еру жылдамдығы және алынуы артады.

Гетеротрофты «Т-10 ИМиО» бактериясын пайдалану флотациялық концентраттарды сілтілеу процесінің технологиясын жеделдету әдісі қолданыстағы технологиямен салыстырғанда шикізаттан алтынды алу дәреже-сін 20–30 % арттырады, сондай-ақ цианидті үнемдеуді 50 % арттырады, процесс жылдамдығын 1,5 есе арттырады.

Summary

Our thorough chemophysical researches and comparative analysis of gold and impurity metals dissolving rates in biochemical and chemical leaching of gold-containing flotation concentrates are evidencing that the T-10 IMO heterotrophic bacteria are capable to enhance gold dissolving rates. Fractional-order reaction identified in biochemical and chemical leaching proves that the gold and impurity metals dissolution processes advance in synchronism. The both processes are running in diffusion field while the biochemical leaching has advantages as compared with chemical leaching, i.e., they provide enhanced rates of gold dissolving and improve gold recovery efficiency.

Proposed method makes it possible to intensify technological process of gold-containing flotation concentrates leaching through use of T-10 IMO heterotrophic bacteria resulting in improved gold recovery from rebellious gold-containing raw materials by 20-30% as compared with common practice, decreased cyanide consumption by 50% and at the same time it allows to increase technological process rates by 1.5 times.

УДК 669.213.053.4 : 66.081

*Казахстанско-Британский
технический университет, г. Алматы;*

*АО «Центр наук о земле,
металлургии и обогащения»,
г. Алматы*

Поступила 11.03.07г.