

УДК 579.66:54.058

УКРУПНЕННО-ЛАБОРАТОРНОЕ БАКТЕРИАЛЬНО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЗОЛОТА ИЗ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАКЫРЧИК

¹Канаев А.Т., ¹Баймырзаев К.М., ²Семенченко Г.В., ³Канаева З.К., ¹Советова Н.Ж.,
¹Токпаев К.М., ²Шемшеева Ж.Б., ¹Умирбекова Ж.Т., ¹Аманбаева У.И.

¹Жетысуский государственный университет им. И. Жансугурова,
Талдыкорган, e-mail: ashim1959@mail.ru;

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы;

³Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы

Установлено, что эффективность биовыщелачивания напрямую зависит от концентрации кислотолюбивых бактерий. Чем плотнее титр бактерий, тем меньше требуется времени для воздействия бактерий на руду. Бактериальный раствор с численностью бактерий 10^{3-4} кл/мл начинает воздействовать на руду спустя пять суток биовыщелачивания, когда его концентрация достигает 10^{6-7} кл/мл. Бактериальные растворы с численностью бактерий 10^{6-7} и 10^{9-10} кл/мл начинают работать практически без задержки. Наблюдается прямая зависимость эффективности процесса биовыщелачивания руды от концентрации трехвалентного железа в реакционной зоне. Наиболее существенное влияние достигалось при содержании 10,0–11,0 г/л Fe^{3+} в среде. Последующее извлечение золота тиосульфатом в концентрации 20,0 г/л позволило извлечь 50,7% золота в раствор. При исследовании влияния плотности орошения бактериальным раствором на эффективность процесса биовыщелачивания максимальное воздействие на руду установлено при плотности орошения 300 г/л сутки при концентрации 8,0 г/л Fe^{3+} в среде. Последующее извлечение тиосульфатом позволило извлечь 40,7% золота. С учетом разработанных параметров проведены укрупненно-лабораторные испытания перколяционного извлечения золота с предварительным биовыщелачиванием и без него. Выщелачивание тиосульфатом с концентрацией 20,0 г/л и плотностью орошения 25,0 л/т, сутки позволило извлечь за 20 суток эксперимента 72,2% золота. В аналогичных экспериментах химического выщелачивания за этот же период выщелачивания извлечено 53,5% золота в раствор. Составлены рекомендации для промышленного извлечения золота кучным способом с использованием предварительного биовыщелачивания.

Ключевые слова: биовыщелачивание руды, месторождение Бакырчик, переработка, золото, укрупненно-лабораторные, извлечение

BIOTECHNOLOGICAL LABORATORY TESTS ENLARGEMENT EXTRACTION OF GOLD FROM ORES AND PRODUCTS OF THEIR ENRICHMENT DEPOSIT BAKYRCHIK

¹Kanaev A.T., ¹Baymyrzaev K.M., ²Semenchenko G.V., ³Kanaeva Z.K., ¹Sovetova N.Zh.,
¹Tokpaev K.M., ²Shemsheeva Zh.B., ¹Umirbekova Zh.T., ¹Amanbaeva U.I.

¹Zhetysu State University named after I. Zhansugurov, Taldykorgan, e-mail: ashim1959@mail.ru;

²Al-Farabi Kazah National University, Almaty;

³Kazakh National Technical Research University after K.I. Satpaev, Almaty

It was found that the efficiency of bioleaching depends on the concentration of acidophilic bacteria. If the titer of bacteria is denser, the less time required for exposure of the bacteria to the ore. After 5 days of bioleaching, when the concentration reaches 10^{6-7} cells/ml, a bacterial solution with the number of bacteria 10^{3-4} cells/ml starts to affect the ore. Bacterial solutions with a number of bacteria 10^{9-10} and 10^{6-7} cells/ml start working without delay. Here we can notice a direct dependence of the efficiency of the bioleaching process of the ore with the concentration of ferric iron in the reaction zone. The most significant impact was achieved when the content had 10,0–11,0 g/l Fe^{3+} in the environment. The subsequent extraction of gold by thiosulfate in a concentration of 20 g/l have been learned from 50.7% of the gold in the solution. In the study of the influence of the density of irrigation of the bacterial solution on the efficiency of the bioleaching process, the maximum impact on ore was installed at a density of irrigation of 300 g/l day at a concentration of 8,0 g/l Fe^{3+} in the environment. Subsequent extraction of thiosulfate has been learned from 40,7% gold. With the elaborate parameters there were conducted enlarged-laboratory tests percolations of the gold extraction with preliminary bioleaching and without it. Leaching by thiosulfate with a concentration of 20 g/l and density of an irrigation of 25 l/t*day it was allowed to extract 72,2% of the gold for 20 days of the experiment. In similar experiments of chemical leaching for the same period of leaching there was extracted 53,5% of gold in solution. There were made recommendations for the industrial extraction of gold by heap method using preliminary bioleaching.

Keywords: bioleaching of ore, Bakyrchik field, processing, gold, close-up laboratory, extraction

Основными направлениями современных разработок фундаментальных основ переработки золоторудного сырья за рубежом является поиск природосберегающих, ресурсосберегающих и комплексных под-

ходов для повышения эффективности существующих методов переработки различного золотосодержащего сырья.

Последние десятилетия характеризуются выдающимися достижениями био-

технологии, являющейся междисциплинарной областью знаний. Биовыщелачивание является одной из передовых технологий переработки руд, к преимуществам которой можно отнести малоотходность, экологическую чистоту, а также простоту в применении, особенно для переработки руд с низким содержанием драгоценных металлов [5]. Она позволяет экономить материалы и энергию и в будущем может заменить такие способы переработки минерального сырья, как обжиг, автоклавное выщелачивание, металлургическая плавка, которые загрязняют окружающую среду ядовитыми газами и токсичными химикатами. В практике биовыщелачивания используют различные микроорганизмы в зависимости от поставленных целей. Наибольшей популярностью пользуются ацидофильные тионовые бактерии из рода *Acidithiobacillus ferrooxidans*. В ряде стран биовыщелачивание с успехом используется для добычи ценных металлов [1, 10].

Несмотря на достаточно интенсивные разработки в области биотехнологий основные проблемы золотодобывающей промышленности усугубляются быстрее, чем решаются, по причине глобальной урбанизации и нерационального использования природных ресурсов. Основным недостатком этих исследований является отсутствие систематических фундаментальных работ по структурным и фазовым превращениям в многокомпонентных системах, содержащих благородные металлы, в связи с этим разработка биохимических технологий переработки руд двойной упорности остается актуальной.

Цель работы – разработка рекомендаций по использованию биовыщелачивания в технологическом цикле извлечения золота из руды месторождения Бакырчик.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлась золото-мышьяковистая руда, полученная из месторождения Бакырчик (Восточно-Казахстанская область). Химический состав руды определяли на атомно-эмиссионном спектрометре ICP-OES Perkin Elmer Optima 8000. Пробы руды предварительно разлагали в микроволновом пробоподготовщике Milestone Ethoz EZ с использованием концентрированных соляной и азотной кислот при 300 °С и 1500 Вт. Определение содержания золота в жидкой фазе осуществляли атомно-абсорбционным спектрофотометром 6200 Shimadzu (Япония) [9]. В процессе наработки раствора биогенного Fe³⁺ на первой стадии в качестве инокулята был использован хемолитотрофный микроорганизм – *A. ferrooxidans*, выращенный в питательной среде Сильвермана – Люндгрена 9К [4] с 8,0 г/л Fe²⁺. В качестве рабочего раствора трехвалентного железа (рабочего раствора) была выбрана концентрация Fe³⁺ 8,0 г/л как благопри-

ятная для жизнедеятельности бактерий [6]. Нарработку биогенного Fe³⁺ проводили при температуре 28 ± 1 °С в стеклянных емкостях объемом 1 л при соотношении объемов инокулята и свежей питательной среды Сильвермана и Люндгрена 9К с 8,0 г/л Fe²⁺ 1:10. Перемешивание пульпы осуществляли компрессором. В процессе исследований измеряли pH, Eh жидкой фазы пульпы с помощью pH-метра ЭВ-74. Количество бактериальных клеток определяли методом десятикратного разведения [8]. Концентрацию Fe³⁺/Fe²⁺ в жидкой фазе определяли методом комплексонометрического титрования трилоном Б [3]. Для предварительной обработки руды использовали 2% серную кислоту, а химическое выщелачивание проводили тиосульфатом натрия с концентрацией 20 г/л.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследования по переработке золото-мышьяковистых руд Бакырчикского месторождения методом кучного выщелачивания были выполнены в широком объеме в наших ранних исследованиях [2, 7]. В комплекс исследований входили следующие этапы:

- лабораторные исследования по статическому выщелачиванию материала с применением теоретически и практически выбранного растворителя;
- перколяционное выщелачивание руд в укрупненно лабораторных условиях с определением параметров и показателей процесса;
- изыскание эффективных способов переработки продуктивных растворов;
- выдача исходных данных по результатам лабораторных и укрупненных исследований для составления технологического регламента полупромышленных испытаний, проектирование опытного полигона и оценка экономической эффективности процесса.

Для составления рекомендаций по использованию биовыщелачивания в технологическом цикле извлечения золота из руды месторождения Бакырчик были проведены укрупненно-лабораторные исследования с учетом всех исследованных параметров этого процесса.

При определении параметров и показателей кучного выщелачивания руд Бакырчикского месторождения критерием эффективности служила максимальная степень извлечения золота из руды. Нами был изучен химический состав руды позволяющий выбрать наиболее рациональные методы выщелачивания. Биовыщелачивание проводили пробами с содержанием Au – 2,93 г/т; % Fe – 7,1; S – 6,3; As – 2,8; C – 1,45. В экспериментах использовали руду месторождения Бакырчик вышеприведенного химического состава в количестве 5,0 кг. В процессе выщелачивания рудных материалов обратили

внимание на их крупность, и на первичных стадиях данного процесса руда подвергалась сортировке для удаления пустой породы, не содержащей ценных компонентов. Таким образом, получена руда классом крупности «> 10 > 0,5 мм» – 99%. Кучное выщелачивание в лабораторных условиях проводили в перколяторах, которые представляют собой пластиковый цилиндр диаметром 150 мм и высотой 3000 мм, с коническим перфорированным днищем, со слоем легко проницаемой для раствора. Руду помещали в пластиковую колонку, располагая ее в следующем порядке: наиболее крупные куски находились в нижней части колонны, в верхней части размещали более мелкие частицы руды. В начале перколяционного выщелачивания проводили влагонасыщение руды путем замачивания обычной водой в течение 24 часов для повышения эффективности процесса.

Отметили начальную высоту слоя руды (H_1) и медленно наполнили тестовую колонку водой до уровня 50 мм выше слоя руды через дренажное отверстие на дне (для удаления воздуха из колонны). Затем закрыли дренажное отверстие и оставили на 24 часа, для «замачивания» руды и впитывания влаги. Во время проведения «замачивания» данной порции руды были отмечены следующие характерные изменения:

- 1) равномерное и быстрое смачивание руды;
- 2) незначительное разрушение гранул руды.

Полное намокание руды произошло сразу после подачи в тестовую колонку воды. После «замачивания» и дальнейшего обстукивания стенок тестовой колонны наблюдали падение высоты слоя руды (H_2) и (H_3) соответственно.

Для проведения перколяции открыли дренажное отверстие и измерили количество выходящего из него раствора в литрах за единицу времени (1 час) с помощью проградуированной емкости, при этом поддерживали постоянный уровень раствора над поверхностью руды, добавляя воду в колонку. После проведения перколяции отметили конечную высоту слоя руды (H_4) (табл. 1). Затем последовательно провели еще 10 опытов по перколяции с этой же порцией руды.

Во время проведения опытов по перколяции отметили скопление крупных частиц руды в нижней части тестовой колонны, а более мелких – в верхней. Наличие взвеси наблюдали только в первой порции выходящего раствора, последующие растворы оставались прозрачными.

На основании полученных данных рассчитали изменение уровня высоты слоя руды после «замачивания», уплотнения и теста по перколяции по следующей формуле

$$\%Slump = \frac{(H_1 - H_n)}{H_1} \cdot 100, \quad (1)$$

где $Slump$ – изменение высоты слоя руды.

Затем рассчитали скорость перколяции ϑ , (л/час·м²):

$$\vartheta = \frac{V}{\tau \cdot S}, \quad (2)$$

где V – объем раствора (л), τ – время (час), S – площадь сечения колонны (м²).

Начальная высота слоя руды (H_1) составила 332 мм, высота слоя руды после «замачивания» (H_2) и дальнейшего обстукивания стенок тестовой колонны (H_3) была равна 280 мм и 244 мм соответственно. Изменение высоты слоя руды после «замачивания» и уплотнения $Slump, \%$ составила 15,7 и 26,5 соответственно.

Таблица 1

Перколяционные характеристики исходной руды (классом крупности «> 10 + 0,5 мм»)

№ п/п	H_4 , мм	$Slump$, % после перколяции	V , л	ϑ , л/час×м ²
1	241	27,4	0,52	105,1
2	241	27,4	0,46	93,1
3	240	27,7	0,40	79,6
4	240	27,7	0,49	97,9
5	240	27,7	0,44	88,3
6	240	27,7	0,45	91,1
7	240	27,7	0,67	122,6
8	240	27,7	0,34	68,4
9	240	27,7	0,65	129,7
10	240	27,7	0,30	61,3



Рис. 1. Тестовая колонна с исходной рудой с классом крупности «– 10 + 0,5 мм»

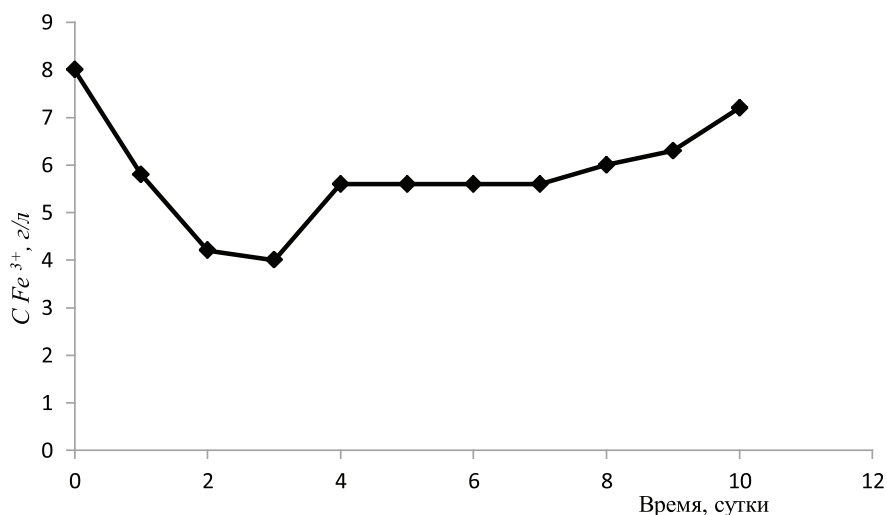


Рис. 2. Содержание трехвалентного железа в процессе биовыщелачивания руды (укрупненно-лабораторные испытания)

Результаты проведенных исследований по перколяции представлены в табл. 1.

Средняя скорость перколяции при классе крупности руды «– 10 + 0,5 мм» составляет 86,49 л/час·м². Влагонасыщение перколяторов в среднем составляло 332 мм.

Предобработку руды перед биовыщелачиванием проводили 2% H₂SO₄ до достижения pH 1,5–2,0. Расход серной кислоты для руды месторождения Бакырчик составил 55–60 г/кг руды. Процесс биовыщелачива-

ния проводили бактериальным раствором *Acidithiobacillus ferrooxidans* штамм 25, отличавшийся по ранее проведенным экспериментам наиболее высокой степенью разложения тиоцианатов. Поскольку для каждого вида руды характерны свои особенности, обусловленные определенным химическим и фазовым составом, то были предварительно выявлены оптимальные параметры выщелачивания, такие как концентрация растворителя, плотность орошения

и пауза между орошениями. Поскольку руда имела более мелкий класс крупности частиц, длительность эксперимента составляла 10 суток. Процесс биовыщелачивания проводили при плотности орошения 300 л/т*сутки, титром бактерий *A. ferrooxidans* 10⁹ кл/мл и содержанием Fe³⁺ 8,0 г/л. Пауза между орошениями производилась каждые сутки. После биовыщелачивания испытуемая руда приобрела светло-коричневый цвет, что указывает на активное воздействие бактерий *A. ferrooxidans* (рис. 1). В течение всего эксперимента контролировали концентрацию трехвалентного железа в растворе, результаты которого представлены на рис. 2.

Как видим из рис. 2, в первые и во вторые сутки количество Fe³⁺ в выщелачиваемом бактериальном растворе интенсивно падает до 4,0 г/л. Динамика концентрации Fe³⁺ на 4–7 сутки биовыщелачивания стабилизировалась на уровне 5,5 г/л. Начиная с 8–10 суток содержание Fe³⁺ восстанавливается до 7,0 г/л. Соответственно, количество клеток *A. ferrooxidans* заметно уменьшается. Такой процесс связан с тем, что *A. ferrooxidans* активно участвует в окислительно-восстановительном процессе. То есть бактериальные клетки адсорбируются на поверхности рудных материалов.

Следующим этапом доизвлечения золота из золото-мышьяковистых руд Бақырчика являлся тиосульфатное выщелачивание. Одним из перспективных растворителей благородных металлов является малотоксичный раствор тиосульфата натрия. Тиосульфаты – это соединения, содержащие группы (S₂O₃)₂⁻, которые являются структурным аналогом сульфата, где один атом

кислорода замещён атомом серы. Уникальная химия иона тиосульфата, который имеет структуру [S-SO₃]²⁻, определяется сульфидоподобным атомом серы, придающим ему восстановительные свойства, сильную способность к комплексообразованию, а также способность образовывать сульфиды.

После завершения биовыщелачивания с культурой *A. ferrooxidans* руду промывали водой, кислотность среды доводили до pH 8,0 и проводили химическое выщелачивание тиосульфатом натрия с концентрацией 20,0 г/л с плотностью орошения 25,0 л/т*сутки. Был исследован только первый этап выщелачивания – 20,0 суток. В контрольном варианте проводили рудоподготовку без биовыщелачивания. Результаты, представленные в табл. 2, показывают постепенное снижение концентрации золота в растворе, как в опытном, так и в контрольном вариантах. Более высокая концентрация золота практически во всех растворах после биовыщелачивания обеспечила к концу эксперимента увеличение извлечения золота на 18,7%. Кроме того, предварительное биовыщелачивание приводит к уменьшению длительности процесса.

Концентрация же мышьяка в растворах изменяется скачкообразно, без видимых закономерностей. Отмечено лишь значительное увеличение его концентрации в контрольном варианте к концу выщелачивания.

Процесс растворения золота в тиосульфате в присутствии кислорода протекает по реакции, аналогичной цианистому процессу:

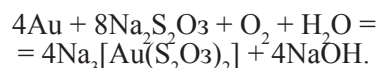


Таблица 2

Результаты укрупненно-лабораторных исследований по извлечению золота из руды месторождения Бақырчик

Длительность выщелачивания, сутки	Концентрация Au в растворе, мг/л		Концентрация As в растворе, г/л		Извлечение Au, %	
	ДБХВ	ХВ	ДБХВ	ХВ	ДБХВ	ХВ
1	2,799	1,644	3,635	8,825	21,7	15,9
4	3,1	1,912	0,782	4,496	26,0	16,7
6	0,797	0,614	0,661	2,691	6,6	5,8
8	0,464	0,46	1,892	3,123	3,6	3,6
12	0,404	0,464	2,318	11,66	3,4	3,2
15	0,292	0,463	4,113	4,769	2,4	3,0
18	0,243	0,35	3,998	43,1	1,8	2,8
22	0,156	0,276	5,22	21,24	1,3	2,5
					Σ = 72,2	Σ = 53,5

Примечание. * ДБХВ – Двухстадийное биохимическое выщелачивание, ХВ – Химическое (тиосульфатное) выщелачивание.

Термодинамическая вероятность приведённой реакции достаточно велика ($AG_0 = -96,5$ кДж/моль) и возрастает с повышением температуры.

Стойкость золото-тиосульфатного комплекса ($K_n = 4-10$) близка к стойкости золото-цианистого комплекса, комплекс не окисляется и не разлагается в кислой среде. Однако практическая реализация тиосульфатной технологии сталкивается с кинетическими препятствиями.

Таким образом, проведенные исследования по выбору оптимальных параметров и условий перколяционного выщелачивания руды Бакырчикского месторождения позволили определить наиболее оптимальный режим извлечения благородных металлов. Используя прием варьирования технологических параметров на различных этапах процесса: концентрации орошающего раствора, плотности орошения и применение определенных пауз, – можно регулировать выходные технологические показатели извлечения благородных металлов с учетом экономии расходных материалов и возможности осуществления последующих этапов переработки руды. В связи с тем, что в руде месторождения Бакырчик присутствуют сорбционно-активные углистые фракции, наиболее приемлемым способом ее переработки является бактериально-химический.

Список литературы

1. Башлыкова Т.В., Живаева А.Б., Дорошенко М.В. и др. Взаимодействие сульфидов и тионовых бактерий в различных условиях выщелачивания // Биотехнология: состояние и перспективы развития: матер. П Моск. междунар. конгресса. – М.: ЗАО ПИК Максима, 2003. – Ч. 2. – С. 243–251.
2. Булаев А.Г., Канаев А.Т., Канаева З.К., Кондратьева Т.Ф. Биоокисление упорных сульфидных золотых руд // Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья: материалы международного совещания (Плаксинские чтения – 2015) (Иркутск, 21–25 сентября 2015). – Иркутск, 2015. – С. 357–359.
3. Булаев А.Г., Пивоварова Т.А., Меламуд В.С., Цаплина И.А., Журавлева А.Е., Кондратьева Т.Ф. Полиморфизм штаммов *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, доминирующих в процессах высокотемпературного окисления золотомышьякового концентрата // Микробиология. – 2011. – Т. 80, № 3. – С. 320–328.
4. Канаев А.Т. Методы биоготехнологии: методическое руководство. – Алматы, 2001. – С. 51.
5. Куликова О.В., Клец А.Н., Космухамбетов А.Р. Применение бактериального выщелачивания при вскрытии труднообогатимых золотосодержащих флотоконцентратов // Инновационные разработки в горно-металлургической отрасли: Материалы 6 Международной конференции, посвященной 20-летию независимости Республики Казахстан, проведенной в рамках 9 Международной выставки «MinTech-2011» (Усть-Каменогорск, 19 мая, 2011). – 2011. – С. 186–188.
6. Цаплина И.А., Журавлева А.Е., Григорьева Н.В., Белый А.В., Пивоварова Т.А., Булаев А.Г., Меламуд В.С., Кондратьева Т.Ф. Биоокисление золотосодержащего сульфидного концентрата при изменении физико-химических условий // Микробиология. – 2012. – Т. 81, № 3. – С. 314–324.
7. Kanayev A.T., Bulaev A.G., Semenchko G.V., Kanayeva Z.K., and Shilmanova A.A. Biooxidation of Gold-Bearing Sulfide Ore and Subsequent Biological Treatment of Cyanidation residues // Applied Biochemistry and Microbiology. – 2016. – Vol. 52. – № 4. – P. 397–405.
8. Kondrat'eva Tamara F., Pivovarova Tatiana A., Bulaev Alexandr G., Melamud Vitaliy S., Muravyov Maxim I., Usolcev Alexey V., Vasil'ev Evgeniy A. Percolation bioleaching of copper and zinc and gold recovery from flotation tailings of the sulfide complex ores of the Ural region, Russia // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 111–112. – № 1. – P. 82–86.
9. Shigehiro Kagaya, Yusaku Hosomori, Hidekazu Arai and Kiyoshi Hasegawa Determination of Cadmium in River Water by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Internal Standardization-Assisted Rapid Coprecipitation with Lanthanum Phosphate // Analytical Sciences – 2003. – № 7. – P. 1061–1064.
10. Spasova I.I., Nicolova M.V., Georgiev P.S., Groudev S.N. Bacterial pretreatment of a gold-bearing pyrite/arsenopyrite concentrate for improving the subsequent gold extraction: Proceedings of the 14 Balkan Mineral Processings Congress (Tuzla, 14–16 June, 2011). – 2011. – Vol. 2. – P. 600–603.