



Кувандик САНАКУЛОВ
Родился в 1957 году в Самаркандской области.

Окончил Ташкентский политехнический институт по специальности «Металлургия цветных металлов» в 1979 году, получив квалификацию инженера-металлурга.

К. Санакулов трудился на руководящих должностях

в производственном объединении «Узбекзолото», Государственном комитете Республики Узбекистан по драгоценным металлам, ОАО «Алмаалыкский ГМК». Постановлением Кабинета Министров от 10 июня 2008 года К. Санакулов назначен генеральным директором Государственного предприятия «Навоийский горно-металлургический комбинат».

Глубокое знание производства, огромный опыт и склонность к научно-исследовательской работе позволили К. Санакулову возглавить крупные проекты по развитию медной и золотодобывающей промышленности и эффективному использованию отечественных минерально-сырьевых ресурсов.

В 2001 году К. Санакулов защитил кандидатскую диссертацию на тему «Разработка биокolloидной технологии обезвреживания цианидов в хвостовых пульпах золотоизвлекательных фабрик».

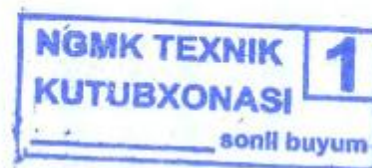
К. Санакулов – автор более ста научных трудов, трех монографий, 9 авторских свидетельств и патентов на изобретение. Крупный специалист в области переработки отходов горно-металлургических производств.

Кувандик Санакулов является членом Сената Олий Мажлиса Республики Узбекистан.

669.054
С-18

К. САНАКУЛОВ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА



Ташкент
Издательство «Фан»
Академии наук Республики Узбекистан
2009

В монографии анализируются основные тенденции комплексной переработки техногенных отходов горно-металлургических производств. Описываются разработанные автором технологии переработки техногенных отходов горно-металлургического производства и бактериального выщелачивания, а также способы извлечения благородных и цветных металлов из кеков бактериального выщелачивания хвостов флотации и извлечения ценных компонентов из продуктивных растворов. На основе исследований минералогического состава отвальных шлаков медеплавильного производства рассматриваются технологии флотационной переработки и переработки отвального клинкера цинкового производства. Приводятся результаты исследований по переработке забалансовых руд: месторождения Мурунтау по гравитационно-сорбционной схеме и методом кучного выщелачивания, месторождений Кокпатас, Марджанбулак методом кучного бактериального окисления. Рассматриваются возможность и целесообразность извлечения золота из отходов переработки руд месторождения Марджанбулак и промежуточных железосодержащих отходов золотоизвлекательного производства.

Для бакалавров и магистрантов химико-металлургических специальностей, а также аспирантов, докторантов, научных работников и специалистов, работающих в области горно-металлургического производства.

Ответственный редактор:

доктор технических наук П.А. Шеметов

Рецензенты:

доктор технических наук, академик АН РУз В.Р. Рахимов
доктор технических наук, профессор Г.С. Саттаров
доктор технических наук А.С. Хасанов

ВВЕДЕНИЕ

За годы независимости Республика Узбекистан превратилась в динамично развивающееся государство, продвигающееся по пути технологического прогресса.

Надежную правовую основу стратегии развития экологически чистых технологий при освоении месторождений полезных ископаемых, комплексного освоения природных богатств и переработки отходов производств обеспечивает ряд законов Республики Узбекистан, в частности Закон «Об охране природы», Закон «О недрах», Закон «Об отходах» и др.

Несмотря на богатство природных минеральных ресурсов, эффективное прогнозирование развития экономики страны невозможно без учета вовлечения в переработку отходов горно-металлургической отрасли, в которых содержание ценных компонентов часто значительно выше, чем в добываемом первичном сырье.

Создание современного медного и цинкового производств в г. Алмалыке является логическим завершением развития металлургии в Ахангаранской долине, которое насчитывает несколько тысячелетий.

ОАО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» (АГМК), являясь одним из крупнейших предприятий Узбекистана, включает в себя медный и цинковый производственный комплексы. Несмотря на используемые передовые технологии, горно-металлургическое производство не является безотходным.

В настоящее время на отвалах АГМК в результате многоступенчатой переработки медных руд скопилось более 960,5 млн. т хвостов флотации и 13 млн. т отвальных шлаков медеплавильного завода. Ежегодно здесь складываются около 400 тыс. т отвальных шлаков с содержанием железа до 35-40%, меди – до 0,7%, золота – 0,2-0,4 г/т. Под отвалы заняты десятки гектаров земли, в том числе плодородной. На содержание отвальных хозяйств ежегодно расходуются значительные средства. Очень большой объем шлаков с ценными компонентами, образовавшийся при переработке медных руд, определяет актуальность проблемы их рационального использования. На протяжении многих лет исследованиями комплексной переработки отходов, в том числе шлаков медного производства, занимались ученые не только нашей республики, но и многих других

стран. Однако к настоящему времени ни одна технология комплексной переработки шлаков не была реализована. Благодаря успешному проведению исследований специалистами АГМК, этот вопрос частично решен положительно и успешно внедряется в производственном масштабе. На опытно-обогатительной фабрике проведен ряд лабораторных и полупромышленных испытаний, по результатам которых разработаны технологический режим, схема флотации смеси конверторных, отвальных шлаков медеплавильного завода и медной руды Сары-Чекинского месторождения. При переработке шлаков и руд в соотношении 1:3 были получены положительные результаты. Эта схема с небольшими корректировками успешно прошла промышленные испытания в укрупненном масштабе на свинцовой обогатительной фабрике.

Количество меди и благородных металлов, содержащихся в техногенных месторождениях, могло бы обеспечить работу АГМК без вовлечения в переработку руды на много лет вперед. Несомненную ценность представляют также содержащиеся в нем оксиды железа, кремния, алюминия, которые вполне могут быть использованы для получения дополнительной продукции.

Такие же задачи, нацеленные на переработку хвостов и техногенных отвалов действующих добывающих предприятий с внедрением современных технологий, решаются и на крупнейшем государственном предприятии – Навоийском горно-металлургическом комбинате. В частности, объектами переработки руд будущих периодов могут служить склады минерализованной массы рудника Мурунтау и хвосты Марджанбулакской ЗИФ.

С начала отработки золоторудного месторождения Мурунтау в отвалах складского хозяйства рудника накоплено около двух миллиардов тонн минерализованной массы с содержанием золота в ней около 0,3 г/т. Сегодня эти минеральные отходы горного производства стали техногенными рудами, которые могут быть подвергнуты рентабельной переработке для выделения полезных компонентов. Навоийским ГМК ведутся целенаправленные исследования по совершенствованию технологических процессов обогащения техногенных руд и извлечения основных ценных компонентов. Проводится паспортизация отвалов минерализованной массы, обогащение техногенных руд с применением различных методов сортировки, извлечение золота по

технологии глубокой гравитации, кучного выщелачивания, биовыщелачивания золотосодержащих руд и других методов.

Использование более 10 млн. тонн хвостов гидрометаллургического производства с содержанием золота около 0,8 г/т Марджанбулакской ЗИФ для вторичной переработки позволит продлить срок службы фабрики на 8-10 лет.

Таким образом, породные отвалы и хвостохранилища в настоящее время рассматриваются как техногенные месторождения. Создание производств для комплексной разработки техногенных месторождений позволит решить ряд проблем горняцких городов и районов: уменьшить нагрузку на местные рынки труда, увеличить объемы средств, поступающих в местные бюджеты, снизить экологическое загрязнение окружающей среды, вернуть в оборот земли, находящиеся в настоящий момент под терриконами, получить ценную продукцию, востребованную на рынке. Разработка техногенных месторождений позволит перейти к рациональному природопользованию с обеспечением взаимосвязей разных экологических и социально-экономических факторов с целью снижения негативного влияния последствий деятельности горных предприятий на окружающую среду при условии учета интересов социально-территориальной общности.

Создание безотходной технологии для любого предприятия, как правило, состоит из двух этапов. На первом этапе организуется переработка образующихся в процессе производства отходов, накопление которых в этом случае прекращается. На втором этапе организуется переработка уже скопившихся отходов, что позволит в течение определенных сроков ликвидировать эти отвалы.

С этой точки зрения задача определяемой оптимальной производственной мощности по переработке отходов эквивалентна задаче определения производственной мощности при переработке руд месторождений с ограниченными запасами. Однако при переработке отходов дополнительно решается задача ликвидации загрязнения окружающей среды и высвобождение занимаемых земельных площадей, тем более, что АГМК расположен в густонаселенном районе.

Работа выполнялась в соответствии с тематическим планом государственной научно-технической программы Комитета по координации развития науки и технологий при Кабинете Министров Республики Узбекистан на выполнение прикладных на-

учных исследований А-4-071 на тему: «Разработка технологии переработки отходов с получением меди, железа и благородных металлов».

Настоящая монография содержит сведения о теории и практике переработки отходов горно-металлургических производств, которые могут быть полезны для бакалавров и магистрантов химико-металлургических специальностей, а также для аспирантов, докторантов, научных работников и специалистов, работающих в области горно-металлургического производства.

Автор выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность ответственному редактору, доктору технических наук, П.А. Шеметову, рецензентам академику АН РУз В.Р. Рахимову, доктору технических наук, профессору Г.С. Сатарову, доктору технических наук А.С. Хасанову за принципиальные замечания и ценные рекомендации, высказанные при подготовке данной монографии, а также признательность коллегам по работе в Алмалыкском и Навоийском ГМК за практическую помощь в проведении научных исследований и активное внедрение результатов в практику.

ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

- 1.1. Особенности вовлечения в переработку техногенных отходов горно-металлургических производств
- 1.2. Основные тенденции рационального использования минерального сырья
- 1.3. Современное состояние и развитие комплексного использования техногенных отходов
- 1.4. Анализ современного состояния бактериального выщелачивания металлов из различного нетрадиционного сырья
- 1.5. Современное состояние и тенденции развития способов утилизации цианидов
- 1.6. Состояние проблемы, цель и задачи исследования

1.1. Особенности вовлечения в переработку техногенных отходов горно-металлургических производств

Впервые малоотходные и безотходные технологии как главный путь инженерно-экологического развития общества были предложены в середине 60-х годов минувшего столетия академиками А.П. Виноградовым, И.В. Петряновым, Б.Н. Ласкориным, Н.Н. Семеновым. На основе их применения предполагалось не только максимально полезно использовать потребляемые сырьевые ресурсы, но и пытаться полностью перерабатывать образующиеся отходы.

В общем случае, согласно теории распространения загрязнений, для которой предложено название «миазмотология», при развитии любого промышленного производства наблюдаются следующие явления:

- при непрерывном технологическом процессе загрязнение окружающей среды происходит в результате неполного обезвреживания отходов из-за несовершенства самого процесса или присутствия значительных примесей в исходном продукте;

- всякое загрязняющее вещество после выброса в любую часть биосферы до предела растворяется в ней, а также одновременно проникает в другие части биосферы и взаимодействует с ними.

Таким образом, согласно указанным закономерностям, основной технологической задачей является переработка отходов на месте и в момент их возникновения. Чем дальше удаляются отходы от места их образования, тем более усложняется эта задача и на каком-то этапе она становится неразрешимой. Поэтому при разработке технологических схем очистки и обеззараживания вредных поступлений в окружающую среду следует исходить из принципов локальной первичной очистки от конкретного вида отходов. Допустимо объединение родственных по компонентам отходов, требующих одинаковой обработки. Даже самые безвредные отходы, накапливающиеся в большом количестве, будут активно воздействовать на сложившееся равновесие и, следовательно, негативно влиять на экологические параметры окружающей среды. Расширению путей сотрудничества в области мало- и безотходных технологий между странами с различными общественно-экономическими сис-

темами способствовало принятие совещанием стран ООН на высоком уровне, состоявшимся в 1979 г. в Женеве, международной «Декларации о малоотходной и безотходной технологии и использовании отходов».

По результатам проведенных международных форумов определены главные направления сотрудничества, включающие:

- научно-технические аспекты;

- рациональное использование природных ресурсов и энергии путем разработки и внедрения новых технологий и совершенствования существующих;

- использование новых энергетических ресурсов, создание замкнутых водооборотных систем и утилизацию материально-энергетических потерь;

- социально-экологические параметры;

- проведение анализов и научного прогнозирования краткосрочных и долгосрочных последствий развития материального производства для человека, флоры и фауны и сохранение нормальных условий развития природных экосистем.

В итоге в Женеве в 1979 г. была принята программа внедрения в мировую практику «безотходных технологий», а само понятие звучало так: «Безотходная технология есть практическое применение знаний, методов и средств для обеспечения в рамках человеческих потребностей наиболее рационального использования природных ресурсов, энергии и защиты окружающей среды».

Под безотходной технологической системой следует понимать такое производство, в результате деятельности которого не происходит выбросов в окружающую среду. Безотходное производство представляет собой совокупность организационно-технических мероприятий, технологических процессов, оборудования, материалов, обеспечивающих максимальное и комплексное использование сырья и позволяющих свести к минимуму негативное воздействие отходов на окружающую среду.

Безотходное производство можно характеризовать всемерно возможной утилизацией образовавшихся в прямых технологических процессах отходов. Идеальная модель производства в большинстве случаев не может быть реализована в полной мере, но с развитием технологического прогресса все больше приближается к ней.

Малоотходная технология представляет собой промежуточную ступень к безотходной и отличается от нее тем, что обеспе-

чивает получение готового продукта с не полностью утилизированными отходами.

Отходы представляют собой побочные продукты, выделяющиеся в процессе производства основных видов продукции и характеризующиеся определенными физико-химическими свойствами. Отходы производства и потребления, пригодные для переработки в товарную продукцию, относятся к вторичным материальным ресурсам.

Безотходная технология может развиваться в следующих направлениях:

- создание бессточных технологических систем на базе существующих, внедряемых и перспективных способов очистки. При этом достигается резкое уменьшение потребления воды, но, как правило, образуется вторичное загрязнение в виде твердых осадков или насыщенных растворов;

- разработка и внедрение систем переработки отходов производства и потребления, которые следует рассматривать как вторичные материальные ресурсы. При эксплуатации современных систем водо- и газоочистки образуются твердые отходы, представляющие собой концентрированную смесь загрязняющих веществ;

- организация принципиально новых процессов для получения продукции, позволяющих исключить или сократить этапы переработки (или технологические стадии), на которых образуется основное количество отходов;

- разработка и создание территориально-промышленных комплексов (ТПК) с замкнутой структурой материальных потоков сырья и отходов внутри ТПК, имеющих минимум выбросов.

Одним из перспективных и развивающихся направлений использования промышленных отходов, входящих в систему безотходных технологий, является обмен ими как между предприятиями внутри страны, так и между государствами в целях использования в подходящих технологических процессах. Так, широко развит экспорт и импорт полимерных отходов в странах ЕЭС, а также в Австрии, Швейцарии и Скандинавских странах. Особым спросом пользуются отходы полимеров: полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида и ацетата целлюлозы.

В странах Западной Европы и США существует два типа посреднических бирж: биржи, поставляющие информацию о

количестве отходов, их качественном составе и способах переработки, и биржи, непосредственно осуществляющие обмен отходами путем поиска соответствующего потребителя. Успешное функционирование таких систем предполагает использование АСУ, функционирующих в государственных масштабах или в пределах промышленного района. Так, в Германии и Франции реализуются отходы древесины, бумаги, картона, металлов и другие промышленные отходы (ПО). В США действует широкая сеть посреднических бирж, способствующих внедрению прогрессивных технологических процессов переработки отходов и обмену отходами между предприятиями. В рекомендациях, принятых после окончания работ и семинаров в Ташкенте, правительствами стран - членов ЕЭС было сформулировано следующее определение: "Безотходная технология - это такой способ осуществления производства продукции (процесс, предприятие, территориально-производственный комплекс), при котором наиболее рационально и комплексно используются сырье и энергия в цикле: «сырьевые ресурсы - производство - потребление - вторичные сырьевые ресурсы» таким образом, чтобы любые воздействия на окружающую среду не нарушили ее нормального функционирования".

Проблемы рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды находятся под постоянным вниманием руководства Республики Узбекистан. За годы независимости принят ряд законов - Закон «Об охране природы», Закон «О недрах», Закон «Об отходах» и др. и Постановлений Кабинета Министров РУз («Об утверждении положения о государственной экологической экспертизе», «О совершенствовании системы платежей за загрязнение окружающей среды и размещения отходов на территории РУз», «О программе действий по охране окружающей среды РУз» и др.), которые обеспечивают надежную правовую основу стратегии развития экологически чистых технологий при освоении месторождений полезных ископаемых, комплексного освоения природных богатств республики и переработки отходов производств. Только в системе Академии наук Республики Узбекистан около 10 институтов ведут экологические исследования по разным направлениям.

Проблемами совмещения высокого качества жизни и бережного отношения к природным ресурсам в условиях нынешнего неконтролируемого роста населения, безжалостной эксплуата-

ции природных ресурсов и активного загрязнения окружающей среды занимается международная неправительственная организация "Римский клуб". Он был основан в 1968 г. и ассоциировал вокруг себя усилия известных специалистов в области глобальных проблем охраны окружающей среды. В 1995 г. был представлен очередной доклад Римскому клубу, авторы которого считают, что если увеличить продуктивность использования ресурсов в 4 раза, человечество смогло бы удвоить свое богатство, при этом уменьшить наполовину нагрузку на природную среду. Допускается возможность жить в 2 раза лучше и в то же время тратить в 2 раза меньше. Утверждается возможность решения экологических проблем с одновременным повышением эффективности потребления природных ресурсов путем совершенствования технологии. Для этого следует решить многие экономические проблемы с участием государственного регулирования.

Если ранее в основу прогресса закладывалось повышение производительности труда, то сейчас - увеличение продуктивности ресурсов. При этом необходимо учитывать, что для слаборазвитых стран, ведущих сегодня борьбу с бедностью, экономия ресурсов и бережное отношение к природе находятся на втором плане.

Природопользование пока находится в стадии упадка, что в свою очередь ведет к обострению экологической обстановки. Этому способствует ряд причин.

Во-первых, сложилось устойчивое, но крайне ошибочное по своей сути мнение о неограниченности ресурсо-энергетического потенциала; отсюда - экономическая безвозмездность в расточительном использовании природных ресурсов. Это привело во многих случаях к истощению ресурсов с соответствующим ухудшением экологической ситуации, а также к низкому показателю природоотдачи - производству конечной продукции на единицу используемых ресурсов.

Во-вторых, стремление разрабатывать наиболее богатые месторождения по соображениям сиюминутной экономической выгоды, избегая совместного использования их с бедным сырьем, которое при таком подходе является забалансовым.

В-третьих, абсолютно недостаточное выделение средств на природовосстановление, что является главным.

Минеральное сырье в России составляет около 3/4 объема вовлеченных в промышленное производство природных ресур-

сов, из него производится более 90% продукции тяжелой промышленности и свыше 85% потребляемой обществом энергии (горные предприятия, топливная промышленность, энергетика, черная и цветная металлургия, химическая промышленность, строительная индустрия и др.). Узбекистан располагает крупными запасами полезных ископаемых, обеспечивающими сбалансированный рост всех базовых отраслей национальной экономики. В валовом национальном продукте республики доля горно-металлургического комплекса составляет около одной трети. В Узбекистане разведано 1466 месторождений, включающих 72 вида минерального сырья [1.3-4]. Подготовленные к отработке запасы всех видов минерально-сырьевых ресурсов в стоимостном выражении оцениваются в 1,88 трлн. долл. США, а суммарный минерально-сырьевой потенциал составляет более чем 10,96 трлн.долл. США [1].

Открытые горные работы по добыче полезных ископаемых оказывают существенное негативное воздействие на экологическую обстановку в этих районах за счет изъятия из сельскохозяйственного оборота и нарушения продуктивных земель, а также выброса токсичных компонентов. Это весьма затрудняет рекультивацию земель, ликвидацию последствий загрязнения, отравления и заболачивания окружающей местности, нарушает естественный гидрологический и гидрогеологический режимы на прилегающей к предприятию территории и вносит другие отрицательные факторы (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Отвалы горного производства

Стратегия освоения месторождений полезных ископаемых должна одновременно обеспечивать экономическую целесообразность и экологическую безопасность добычи и переработки минеральных ресурсов. Наилучшим подходом является так называемая экологическая разработка, обогащение добытых топлива и минералов, утилизация отходов. Отходы, образующиеся, например, при обогащении угля, фосфоритов, серы, являются перспективным материалом для строительства дорог, плотин и фундаментов зданий, а также их можно использовать в качестве компонентов удобрений.

Значительный потенциал для повторного использования отходов существует в горнодобывающей промышленности. Безотходный процесс возможен путем модернизации операций открытой разработки, сбора и промышленного использования отходов. Для всех отраслей горнодобывающей промышленности меры по утилизации отходов следует считать частью рационального использования земельных ресурсов. Основные задачи в развитии мало- и безотходных технологий в цветной и черной металлургии заключаются в разработке принципиально новых направлений, нетрадиционных способов и усовершенствовании существующих технологий металлургического производства в целях сокращения на всех его стадиях вредных выбросов и полного использования образующихся отходов.

В процессе переработки руд и концентратов вредные выбросы находятся в газообразном, жидком и твердом состоянии. К газообразным составляющим относятся оксиды серы, углерода и азота, сероводород, сероуглерод и соединения фтора, хлор и хлористый водород, мышьяковистый водород, аммиак, пары ртути, аэрозоли металлов, смолистые вещества, различные углеводороды и многие другие компоненты.

Кислоты (серная, азотная, соляная и др.) и щелочи могут выделяться в технологических процессах в виде паров или жидких растворов. В виде жидких растворов, образующихся в гидрометаллургических процессах, выбрасываются токсичные органические и неорганические соединения, соли тяжелых цветных металлов и многое другое.

Твердые отходы выбрасываются в атмосферу в виде пыли или складируются в отвалы и заводские шламонакопители и, что еще хуже, вывозятся просто на свалки. Пыли разной крупности содержат исходные руды и концентраты, уголь, известняк, кварцит, различные огарки, а также возгоны легколету-

чих элементов. В открытые отвалы складируются твердые отходы: разнообразные шлаки и шламы, хвосты и золы, огарки и отстой, различные полупродукты, выбросы производства и другие материалы, являющиеся источником загрязнения окружающей местности.

Строительство и содержание шламохранилищ и мест складирования, транспортировка отходов требуют существенных затрат. Одновременно предприятия вынуждены расходовать средства на неотложную ликвидацию последствий загрязнения этими и другими отходами окружающей местности.

Рациональное и комплексное использование полиметаллического минерального сырья является основным направлением организации малоотходных производств и обеспечения устойчивого промышленного развития, уменьшения изъятия земель. Горнодобывающую и металлургическую отрасли промышленности следует рассматривать как единое горно-металлургическое производство и с точки зрения экологических последствий.

Комплексное использование сырья как одно из наиболее эффективных направлений природоохранной деятельности состоит в экономически оправданном извлечении ценных составляющих перерабатываемого сырья и использования других полезных его свойств. Важность и эффективность этой деятельности обусловлены полиэлементностью руд практически всех месторождений и низким содержанием ценных компонентов, а, следовательно, значительными (по сравнению с другими отраслями) отходами на единицу получаемой продукции.

В качестве примера, показывающего, насколько важно комплексно использовать добываемое сырье, следует отметить, что редкие и рассеянные элементы, как правило, извлекают только в процессе комплексной переработки сырья, содержащего основные металлы. Руды цветной металлургии, каждая в отдельности, могут стать источником одновременного получения нескольких металлов. Степень использования сырья составляет в цветной металлургии в среднем около 25 %, а в отдельных случаях свыше 60 %.

С максимальной эффективностью задача решается в рамках межотраслевого взаимодействия и создания потоков вещества максимальной степени замкнутости. В итоге снижаются удельные техногенные нагрузки на природную среду. Анализ показывает, что возможно значительное снижение отрица-



тельных эффектов техногенного воздействия путем утилизации отходов за счет создания комплексного производства, например, цветной металлургии, химии и промышленности строительных материалов.

Рациональное потребление ресурсов и охрана окружающей природы могут быть осуществлены при реализации следующих решений:

- замыкания в цикле стоков, выбросов, энергетических ресурсов. Это направление связано с определенными затратами, но позволяет значительно уменьшить потребление первичных ресурсов и сократить выбросы;

- утилизации твердых отходов. Позволит уменьшить неблагоприятные воздействия отвалов, сократит затраты, связанные с содержанием отвалов и отчуждением земель. Кроме того, использование вторичных ресурсов одного производства приводит к сокращению потребления первичных ресурсов другими отраслями, исключает экологические последствия строительства карьеров, обогатительных фабрик, предприятий по переработке первичного сырья;

- изменения технологии основного производства – главного пути при создании безотходных технологий. Он может быть осуществлен на таких уровнях, как:

- повышение профессионального уровня и культуры эксплуатации производства;

- реконструкция и техническое перевооружение производства;

- создание принципиально новых ресурсосберегающих, безотходных производств, отличающихся высоким уровнем инженерного, экономического и экологического совершенства;

- выпуск продукции принципиально нового качества. Это предполагает изготовление более долговечных изделий, не нуждающихся в частой замене, создание механизмов и машин, работающих при малом удельном расходе сырья и энергии, оказывающих в силу особенностей конструкции минимальные неблагоприятные воздействия на природные системы;

- экономия ресурсов.

При критериальной оценке экологичности технологий важным является использование критериев экологичности технологических процессов, а также системных критериев, позволяющих оценить качество технологий.

Инженерные критерии:

- доступность сырья;
- возможность создания установок большой единичной мощности;

- гибкость и простота управления;

- высокий уровень механизации и автоматизации;

- привлекательность для обслуживающего персонала.

Экологические критерии:

- возможность комплексной переработки сырья;

- создание замкнутых циклов;

- малое количество отходов и возможность их квалифицированного использования.

Экономические критерии:

- низкие расходные коэффициенты;

- низкие капитальные удельные затраты;

- высокая производительность труда.

К системным показателям универсального значения относятся:

- надежность и безаварийность, позволяющие увеличить срок службы оборудования, исключить перерасход сырья, недовыработку продукции и залповые выбросы токсичных веществ при авариях, а также перерасход ресурсов, труда, энергии на ликвидацию аварий в период остановок и пусков;

- высокое качество и универсальность продукции, позволяющие добиться максимального эффекта у потребителя, включая и экологический;

- высокая селективность процессов, обеспечивающая минимальные расходы сырья и минимальные выбросы, получение высококачественных целевых продуктов;

- малооперационность и комбинирование технологических процессов, повышающие за счет сокращения числа стадий процесса его надежность, снижающие образование отходов на промежуточных стадиях;

- наличие резервов интенсификации; гибкие технологические решения позволяют при относительно небольших затратах использовать последние научно-технические достижения, резко улучшающие экологические, экономические, инженерные характеристики процесса, аппарата, производства.

Таким образом, к настоящему времени сформулированы основные понятия безотходной и малоотходной технологий, намечены основные задачи и направления их развития. Выявлены особенности развития безотходной и малоотходной техноло-

гий горно-метал-лургических производств. Намечены основные направления в развитии мало- и безотходных технологий горно-металлургических производств, которые заключаются в разработке принципиально новых направлений, нетрадиционных способов и усовершенствовании существующих технологий производства, в целях сокращения на всех его стадиях вредных выбросов, комплексности использования сырья и полного использования образующихся отходов.

1.2. Основные тенденции рационального использования минерального сырья

Согласно [1-2], основной причиной, обусловившей сравнительно невысокий уровень эффективности использования сырьевых ресурсов месторождений, является то, что при наличии в извлекаемой горной массе, как правило, нескольких полезных компонентов горные предприятия запрограммированы на получение в подавляющем большинстве только одного вида товарной продукции. Поэтому в отвалах накапливаются значительные запасы минерального сырья.

Идея о комплексном использовании сырья сформулирована в 1930-х гг. акад. А.Е.Ферсманом и является следствием его учения о техногенезе, под которым понимается совокупность геоморфологических процессов, вызванных производственной деятельностью человека, соизмеримых по их влиянию с природными геологическими и геохимическими процессами. Эта идея получила свое развитие через последовательную трансформацию сначала в концепцию комплексного освоения месторождений, а затем в концепцию комплексного освоения недр на основе малоотходных и безотходных технологий использования природных месторождений полезных ископаемых и техногенных месторождений, возникших в результате складирования отходов добычи, переработки и использования сырья.

По оценкам экспертов, практическая реализация уже разработанных технических решений по освоению техногенных месторождений позволит сократить объем добычи минерального сырья на 20-30%.

Идея малоотходных и безотходных технологий включает (наряду с соображениями в области ресурсосбережения) так-

же требование нормального функционирования окружающей среды, что обуславливает определенную организацию горно-перерабатывающего производства (рис. 1.2) и предполагает создание условий для вовлечения всех минерально-сырьевых ресурсов природного и техногенного происхождения в хозяйственный оборот с захоронением неминуемых остатков [3, 7]. Создание таких условий с количественной оценкой их характеристик является сложной научно-технической задачей, поскольку на взаимодействующие в процессе освоения месторождений ресурсы оказывают влияние многочисленные факторы.

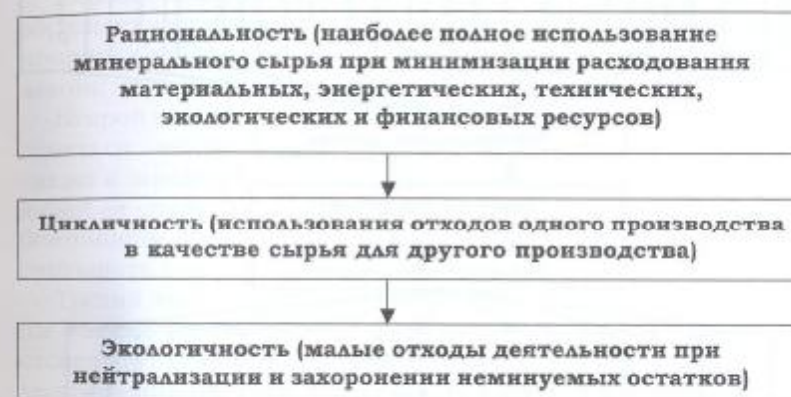


Рис.1.2. Принципы организации горно-перерабатывающего производства

Различия во мнениях относительно эффективности применяемых методов и средств освоения месторождений обусловили необходимость выработать требования к принимаемым решениям с точки зрения основных положений экологии и природопользования.

Взаимодействие конкретного вида производства с окружающей средой приводит к образованию природно-промышленных систем (рис. 1.3), среди которых горное производство является наиболее характерным и информативным из них, поскольку оно непосредственно воздействует на природную среду в процессе извлечения полезных ископаемых, причем происходящие изменения природных компонентов зачастую весьма наглядны. Поэтому развитие и функционирование таких систем подчиняется как законам преобразования и совершен-

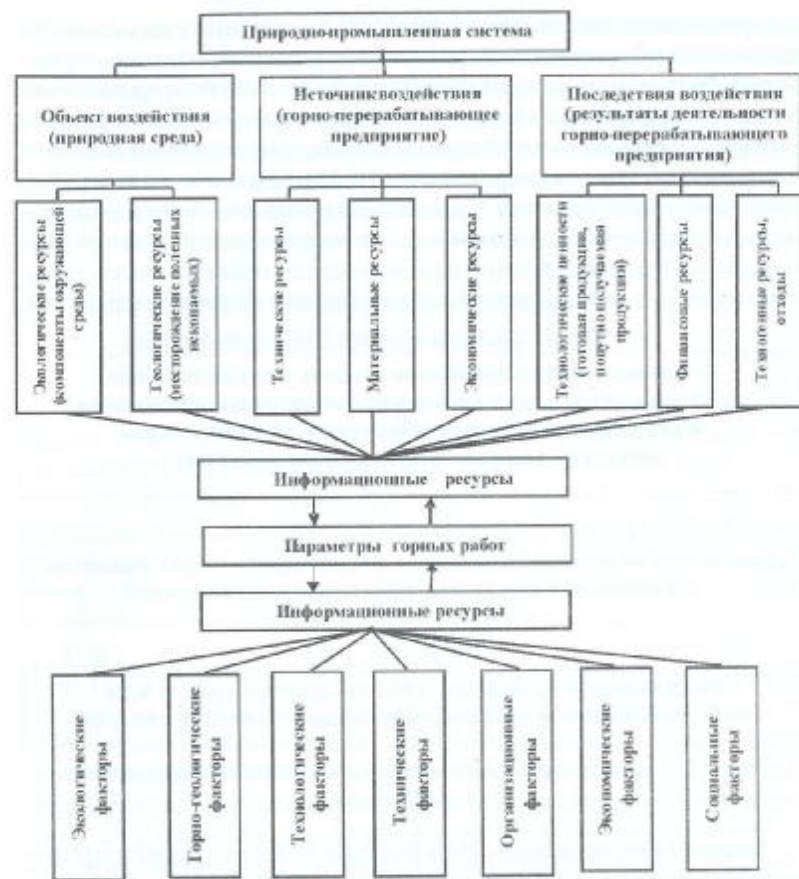


Рис. 1.3. Структурная схема взаимодействия ресурсов и факторов в природно-промышленной системе

ствования производства, так и законам экологии и природопользования. Для удобства анализа эффективности управляющих воздействий на природно-промышленную систему в ее структуре выделены три главных иерархических уровня: окружающая природная среда (верхний) → месторождение (средний) → горное предприятие (нижний).

Ядро представляющих для нас интерес основных положений экологии и природопользования (рис. 1.4) составляет закон

внутреннего динамического равновесия, комментируемый четырьмя законами экологии Б.Коммонера.

Закон внутреннего динамического равновесия: вещество, энергия, информация и динамические качества отдельных природных систем и их иерархии взаимосвязаны настолько, что изменение одного из этих показателей вызывает сопутствующие функционально-структурные количественные и качественные перемены, сохраняющие общую сумму вещественно-энергетических, информационных и динамических качеств систем, где эти изменения происходят, или в их иерархиях.

Первый закон экологии Б.Коммонера - все связано со всем - обращает внимание на всеобщую связь процессов и явлений в природе. Он близок по смыслу к части сформулированного выше закона внутреннего динамического равновесия.

Второй закон экологии Б.Коммонера - все должно куда-то деваться - также близок к только что упомянутому закону, а также к закону развития природной системы за счет окружающей ее среды, особенно первому его следствию: абсолютно безотходное производство невозможно, поэтому мы можем рассчитывать лишь на его малоотходные варианты.

Третий закон экологии Б.Коммонера - природа «знает» лучше - заключается в том, что, пока мы не имеем абсолютно достоверной информации о механизмах и функциях природы, мы легко вредим природным системам, пытаясь их улучшить. Он призывает нас к предельной осторожности в своих действиях. Каждое вмешательство в природу влечет за собой неожиданные последствия. К тому же технический и научный прогресс веками действовал и продолжает действовать в направлении «постановка проблемы → решение проблемы». И лишь с течением времени становилось ясно, что любое решение влекло за собой побочные явления, которых, собственно, никто не хотел. Наглядно иллюстрируют эту мысль холодильники, хладагент которых оказался особенно сильным разрушителем озоновой сферы. Поэтому ведутся интенсивные поиски заменителей, которые, сохраняя озоносферу, в свою очередь, могут оказаться вредными для окружающей среды, но уже в других ее областях.

Свой четвертый закон экологии - ничто не дается даром - Б.Коммонер разъясняет так: «...Глобальная экосистема представляет собой единое целое, в рамках которого ничего не может быть выиграно или потеряно и которое не может являться объектом всеобщего улучшения; все, что было извлечено из нее



Рис.1.4. Структура основных положений экологии и природопользования, положенных в основу стратегии управления предприятием

человеческим трудом, должно быть возмещено» [4]. Эти же проблемы обобщает закон развития природной системы за счет окружающей ее среды: «Воздействие человека на природу требует мероприятий по нейтрализации этих воздействий, поскольку они могут оказаться разрушающими для остальной природы и, согласно Правилу соответствия условий среды генетической преопределенности организма, угрожают и самому человеку. В связи с этим охрана природы - одна из обязательных составляющих социально-экономического развития человеческого общества».

Основные законы экологии получили свое развитие в функциональных законах и правилах, дополняемых эмпирическими следствиями, с точки зрения которых и рассмотрена практика освоения месторождений.

Закон развития природной системы за счет окружающей ее среды: любая природная система может развиваться только за счет использования материально-энергетических и информационных возможностей окружающей ее среды. Так, например, добыча полезных ископаемых базируется на информации, полученной при поисково-разведочных работах, и требует постоянного увеличения нарушаемых горными работами недр. Причем объемы этих нарушений многократно превосходят объемы извлекаемого полезного ископаемого. Поэтому основные затраты ресурсов приходится не на полезное ископаемое, а на вмещающие породы и расширение выработанного пространства.

Закон снижения энергетической эффективности природопользования: с ходом исторического времени на получение из природных систем единицы полезной продукции затрачивается все больше энергии. Правильному пониманию этого закона способствует «Принцип удаленности события»: явление, отдаленное во времени и пространстве, кажется менее существенным. В природопользовании этот принцип довольно часто становится основой неверных практических действий. Предполагается, что в будущем на основе научно-технических достижений проблемы будут решаться легче, чем сейчас. На самом деле потомкам придется платить дороже, о чем убедительно свидетельствует рост затрат на добычу минерального сырья, связанный с ухудшением горно-геологических условий вовлекаемых в разработку месторождений.

Принцип Ле Шателье-Брауна: при внешнем воздействии, выводящем природную систему из состояния устойчивого рав-

новесия, равновесие смещается в том направлении, при котором эффект внешнего воздействия ослабляется. Этот принцип дополняется «Правилом неизбежности цепных реакций: «любое изменение среды неизбежно приводит к развитию природных цепных реакций, идущих в сторону нейтрализации произведенного изменения или формирования новых природных систем». Так, проведение горных выработок нарушает равновесие в земной коре и вызывает противодействие природных сил, направленных на его восстановление. Это противодействие тем больше, чем больше размеры таких выработок. Поэтому для поддержания в устойчивом состоянии системы «горный массив – выработка» требуются значительные материальные и энергетические затраты, что в сложных горнотехнических и гидрогеологических условиях может оказаться неприемлемым.

Закон оптимальности: с наибольшей эффективностью любая система функционирует в некоторых пространственно-временных пределах. «Правило меры преобразования природных систем», конкретизируя закон, гласит: в ходе эксплуатации природных систем нельзя переходить некоторые пределы, позволяющие этим системам сохранять свойство самоподдержания. При определении допустимых пылегазовых выбросов карьерами в зоне их влияния необходимо учитывать общую экологическую обстановку и налагаемые ею ограничения. Величину этих выбросов целесообразно поддерживать в некоторых пределах, выход за которые в меньшую или большую сторону снижает хозяйственную эффективность открытых разработок. Так, при превышении предельно-допустимых выбросов возрастает ущерб окружающей среде и затраты на его компенсацию, а полная ликвидация пылегазовых выбросов экономически неприемлема.

Принцип естественности: технические средства управления природой со временем требуют все большего вложения средств, вплоть до нерациональности их поддержания, поэтому естественные («мягкие») формы управления в конечном итоге всегда эффективнее технических («жестких»). Это объясняется тем, что «мягкое» (направляющее) управление природными процессами способно вызвать желательные цепные природные реакции (правило «мягкого» управления природой), тогда как «жесткое» управление включает в себя такие реакции, значительная часть которых оказывается экологически, социально и экономически неприемлемыми в длительном ин-

тервале времени (правило цепных реакций «жесткого» управления природой).

«Хирургическое» вмешательство в жизнь природных систем, например, искусственное проветривание карьеров при шттилях и инверсиях, вызывает действие закона внутреннего динамического равновесия и значительные энергозатраты на создание и поддержание не свойственных ситуации процессов в атмосфере, усиливая действие закона снижения энергетической эффективности природопользования. Как правило, нарушается и закон оптимальности. А поскольку при этом не возникает желательных цепных реакций, то такое вмешательство нейтрализуется самой природной системой.

Распыление в атмосфере карьера воды и снега представляет собой попытку запустить механизм желательных цепных природных реакций, обеспечивающих растворение, коагуляцию, сорбцию и осаждение вредных примесей из воздуха, т.е. протекание процессов, соответствующих природным при дожде, снеге, тумане. Однако для того, чтобы этот механизм работал, требуется постоянное техническое воздействие (распыление воды), которое, тем не менее, на несколько порядков меньше, чем при искусственном проветривании, направленном на изменение естественных процессов (штилей, инверсий). Поэтому при освоении месторождений наиболее предпочтительными являются методы и средства, в основе которых лежат процессы, имитирующие природные явления.

Принцип неопределенности: информация при проведении акций по преобразованию природы всегда недостаточна для априорного суждения о всех возможных результатах осуществляемого мероприятия. Это связано с исключительной сложностью природных систем, их уникальностью и неизбежностью природных цепных реакций, направление которых нередко трудно предсказуемо. Принцип служит важным ограничением в использовании метода аналогий при освоении месторождений, так как аналогия всегда неполная из-за индивидуальности природных систем [4, 7].

Принцип обманчивого благополучия: первые успехи или неудачи в природопользовании могут быть кратковременными, но приниматься за окончательный результат, получение которого объясняется тем, что вначале имел место некомпенсированный эффект, фактически противоречащий законам природы. Характерным примером действия этого принципа служат

результаты экспериментов со струйными вентиляторами на Сибайском и Учалинском карьерах, когда сначала был сделан, а затем опровергнут вывод о возможности разрушения с их помощью внутрикарьерной инверсии, поскольку при более тщательном анализе было установлено, что решающую роль здесь играли не вентиляторы, а изменение метеорологической ситуации в целом.

Принцип инстинктивного отрицания - признания: факты и закономерности, концептуально отрицаемые исследователем, инстинктивно исключаются им из модели, а концептуально признаваемые приобретают больший вес, чем они имеют на самом деле. При исследованиях таких сложных природно-промышленных систем, какими являются горные производства, исследователь, как правило, получает результат, смещенный в сторону субъективно желаемого положения вещей. Анализ основных положений экологии и природопользования, а также имеющегося опыта разработки месторождений различных полезных ископаемых позволил сформулировать требования к решениям по методам и средствам добычи (рис. 1.5).

Эти решения должны учитывать ограничения природно-ресурсного, материального, энергетического, финансового, людского и экологического потенциала и текущие реакции на проводимые мероприятия, что позволяет прогнозировать последствия от их реализации. Решения должны быть направлены на усиление желательных обратных связей, обеспечивать деятельность системы в рациональной области изменения технических, технологических и экономических параметров и выполняться своевременно.

Необходимо также, чтобы решения соответствовали принятой управленческой форме воздействия («мягкая», «жесткая» и т.п.) на природный объект и его иерархическому уровню. Решения должны быть направлены на достижение поставленной цели, а именно: на рациональное освоение месторождений при использовании взаимодействующих ресурсов на уровне, обеспечивающем получение максимальной прибыли. Это достигается приспособлением (адаптацией) геотехнологических методов разработки к условиям месторождений, экономической ситуации и параметрам окружающей среды. Такая адаптация базируется на изучении взаимодействия многообразных факторов горного производства, основой которого являются информационные ресурсы природно-промышленной системы.

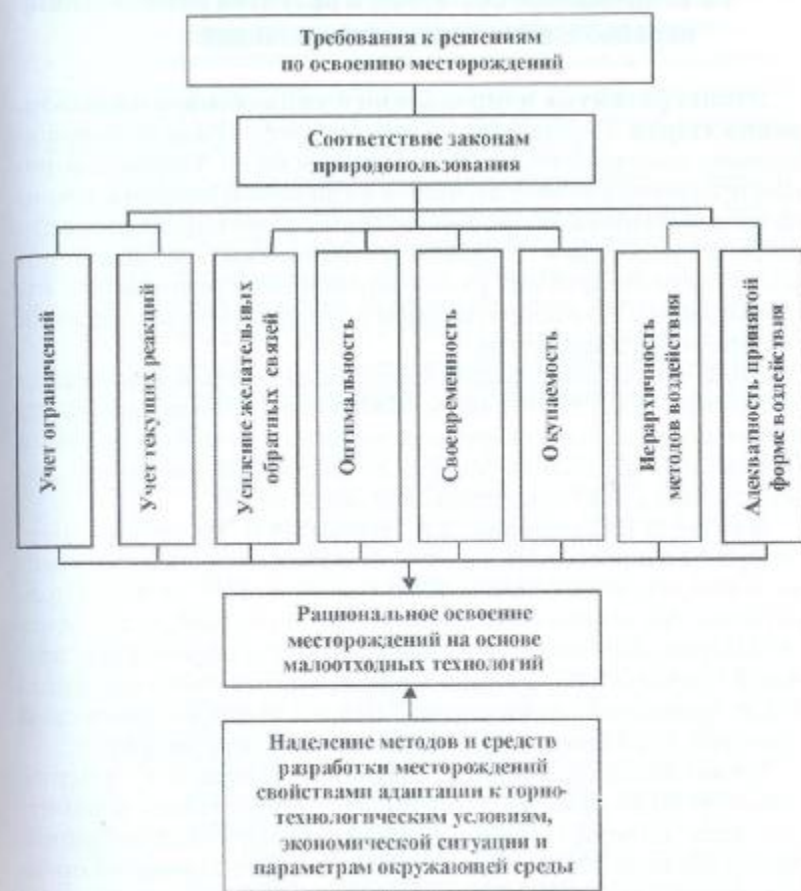


Рис. 1.5. Схема требований к решениям по освоению месторождений

Проведён анализ идей, законов, принципов и правил использования сырья через призму горно-металлургических производств. На основе положений экологии и природопользования сформулированы требования к решениям по методам и средствам добычи сырья и его переработки. Сформулированы основные тенденции рационального использования минерального сырья.

1.3. Современное состояние и развитие комплексного использования техногенных отходов

Этапы развития направления комплексного использования сырья. Переработка сырья состоит из ряда взаимосвязанных единичных технологических процессов. Теория единичных процессов (систем) изучается физической химией и теорией металлургических процессов. Однако при переходе от единичных процессов к их сложным сочетаниям, составляющим основу технологических схем современных предприятий, мы сталкиваемся с большим объемом неупорядоченных сведений эмпирического характера.

Имеются ряд монографий по научным основам химической технологии [5,6,129]. Хорошее обобщение научных принципов изучения отдельных химических процессов дано в монографии П. Бенедика и А. Ласло. Многие ее положения могут быть использованы для металлургической технологии.

В книге В.В. Кафарова, В.А. Перова, И.П. Мешалкина рассмотрены вопросы о создании математических моделей химико-технологических систем (ХТС) как основного элемента проектирования химических производств. Даны методики расчета материально-энергетических балансов и определения степеней свободы ХТС, методы создания математических моделей и принципы оптимизации. Введен термодинамический критерий для оценки эффективности моделируемой ХТС.

Технологические приемы, лежащие в основе ХТС, предполагаются заданными: рассматривается оптимизация параметров, аппаратуры, но не существо технологических операций. Выбор технологической схемы и отдельных ее элементов предполагается завершенным до начала этих этапов работ, что вполне правомерно при технологическом проектировании и управлении предприятиями, но недостаточно ни для выбора направлений научного поиска, ни для изыскания методов совершенствования технологии действующих предприятий.

В работах [4, 7-8] предложен прием выявления объектов-аналогов, определения, к какому поколению в сравнении с создаваемым объектом их отнести - к предшествующему (уже достигнутому) или новому и, при наличии множества решений, осуществления их сравнительного анализа в шесть этапов с целью отбора наиболее прогрессивного решения проблемы в

целом или отдельных ее элементов. Этот опыт весьма интересен и плодотворен для анализа уровня техники, особенно при патентных исследованиях (необходимая стадия любой научной и инженерной работы), но недостаточен ни для создания новых решений частных проблем, ни тем более новых технологических схем переработки техногенных отходов.

Есть несколько причин, ограничивающих возможности метода аналогов. Это, во-первых, сложность и нестандартность значительной части сырья цветной металлургии, ограничивающая перенесение опыта с одного объекта на другой. Во-вторых, требования к выбору технологии вновь строящихся и реконструируемых предприятий могут не совпадать. В-третьих, новое не может быть построено только на совершенствовании по аналогии: существенно новое должно значительно отличаться от аналогов.

Создание технологических схем, выходящих за рамки воспроизведения известных решений, пока не имеет столь же разработанной научной основы, как анализ известных методов. Поскольку выбор технологической схемы является первичным и определяющим, то необходимо проанализировать методы постановки и решения сложных комплексных технологических задач цветной металлургии на стадии научно-исследовательских работ, выбора объекта исследования и корректировки путей исследования, направленных на создание новых технологий и совершенствование существующих производств.

Общепризнанным критерием оценки технологических схем является экономика. При выполнении технико-экономической оценки сравниваются показатели нескольких технологических схем, т.е. технико-экономическая оценка является очень важным, но относительным критерием, играющим решающую роль при выборе лучшего варианта из нескольких сравниваемых.

Идея о необходимости изыскания единой меры всех естественных производительных сил была высказана академиком В.И.Вернадским: «Мы не имеем еще общей единицы для количественного сравнения всех естественных производительных сил или, вернее, мы не умеем все их свести к этой единице, не можем одной единицей, например, выразить добычу металлов и горючего. А между тем необходимо и возможно свести к единой единице все; только при этом условии можно подойти к полному количественному анализу той потенциальной энергии

страны, которая может дать удобное для жизни представление о пределах заключенного в данной стране народного богатства. Только при этом условии можно подойти к энергетической картине окружающей человека природы с точки зрения потребностей его жизни» [8-9].

С позиций экологии технология должна быть безотходной. Это значит, что все вводимые в процесс основные материалы - сырье, реагенты, флюсы, вспомогательные материалы и т.п. должны выводиться только в виде товарной продукции или в форме полупродуктов, перерабатываемых в других производствах. Полностью исключить образование отходов не удастся, но сокращение выбросов - одно из основных направлений совершенствования производств цветной металлургии. Малоотходные технологии реализованы для многих видов сырья. Они характерны, например, для производства глинозема.

Создание малоотходных производств неразрывно связано с проблемой рационального использования реагентов и сопутствующих компонентов сырья. По способу использования реагентов и основных материалов технологические схемы можно подразделить на пять групп:

- 1) реагенты расходуются в процессе и выводятся в отвалных продуктах;
- 2) реагенты расходуются в процессах и выводятся в виде полупродуктов, используемых в других производствах;
- 3) реагенты расходуются в процессах и выводятся в виде побочных товарных продуктов;
- 4) в технологических схемах предусматриваются дополнительные операции по регенерации реагентов;
- 5) реагенты регенерируются внутри технологического цикла без специальных операций, в этом случае обычно применяется замкнутая циклическая технология.

Совершенно очевидно, что использование реагентов и материалов - проблема не только экологическая, но и экономическая. И с тех, и с других позиций наиболее привлекательны технологии второй, третьей и пятой групп.

В малоотходных технологиях применяются все перечисленные группы приемов, кроме первой.

Замкнутые циклы с регенерацией реагента без дополнительных операций (группа 5) характерны для многих гидрометаллургических производств цветных и редких металлов.

Гидрометаллургические методы переработки цинковых концентратов имеют замкнутый цикл растворов - в процессе электроосаждения цинка регенерируется серная кислота - и по этому реагенту относится к группе 5.

Транспортные проблемы возникают и при реализации вывода реагентов в виде побочных товарных продуктов (технологии группы 3). Так, методы аммиачного выщелачивания сульфидных материалов связаны с получением побочного продукта - сульфата аммония, являющегося ценным удобрением. Однако его получение в районах, удаленных от зон потребления, делает производство этого продукта нерентабельным из-за транспортных расходов. В этом смысле процессы четвертой и пятой групп более универсальны.

При создании технологических схем переработки техногенных отходов, которые являются задачами высших диапазонов, в виде неопределенности технологических задач по постановке, цели и пути (тройственная неопределенность) решение требует методики «обратной связи». Действительно, раскрыть эти неопределенности можно лишь многократно корректируя решения по мере выполнения работы, так как все они связаны между собой прямыми и обратными связями.

Предлагается следующая общая схема решения:

1. Выбор актуальных проблем в рамках высших диапазонов.
2. Создание идеальных гипотетических моделей.
3. Установление уровня изученности выбранных моделей и их отдельных элементов. Определение возможных затруднений и сведение их к задачам первого диапазона.
4. Теоретико-экспериментальное решение задач первого диапазона.
5. Комплектование и корректировка моделей с учетом полученных решений.
6. Сопоставление уточненных моделей и выбор ограниченного числа вариантов для ТЭО.
7. Предварительная технико-экономическая оценка и выбор наиболее перспективного варианта технологии.
8. Отработка технологии и аппаратуры, внедрение новой технологии.

Очевидно, что предлагаемая схема предусматривает постановку задачи исследования с учетом высших диапазонов, сведение ее к решению задач первого диапазона и последующую

корректировку решений путем повышения диапазона рассмотрения задачи.

Комплексное использование сырья и металлов в условиях территориально-промышленных комплексов (ТПК) обуславливается самой природой минерального сырья, которое обуславливает необходимость комплексной его переработки. Максимально полное использование сырья возможно только при объединении в единую структуру нескольких перерабатывающих предприятий. Следовательно, для рационального использования сырьевых ресурсов необходимо создание территориальных межотраслевых производственных объединений, состоящих из предприятий разных отраслей.

При этом происходит соединение в единый комплекс производств разных отраслей промышленности, представляющих собой либо последовательные ступени обработки сырья (например, выплавка чугуна из руды и передел чугуна в сталь, а далее, может быть, производство тех или иных готовых изделий из стали), либо играющих вспомогательную роль по отношению друг к другу (например, обработка побочных продуктов, производство предметов упаковки и т.д.).

Вопрос о необходимости комбинирования предприятий поднимали многие исследователи. В 1940-1950-е годы Н. Н. Коловский, работая над проблемой формирования Прибайкальского комплекса, сделал ряд выводов и предложений по использованию природных ресурсов, которые связаны с комбинированием производств. Кратко их можно охарактеризовать следующим образом:

1. Географическая группировка предприятий в родственные технологические сочетания в пределах территории промышленной зоны.
2. Расположение промышленных предприятий с учетом направлений движения сырья, отходов и побочных продуктов производства.
3. Технологическое комбинирование производственных процессов (энергетическое, сырьевое и др.).
4. Экономическое сочетание производств путем взаимного обмена продуктами производства.
5. Организация в необходимых случаях общих энергетических, транспортных, сортировочных и распределительных станций.
6. Создание общей для всех производств инфраструктуры.

Комплексное использование имеющихся ресурсов путем комбинирования различных производств позволяет использовать отходы одного производства в качестве исходного сырья для другого.

Региональный подход к переработке материальных и энергетических ресурсов способствует сокращению потерь сырья, материалов, энергии, снижает транспортные расходы и трудозатраты, расширяет ассортимент продукции, изготавливаемой из используемого сырья.

Создание в регионе комбинированных производственно-хозяйственных систем, включающих в себя группу предприятий различных отраслей промышленности, вызывает необходимость формирования общей технологической цепи. В этом случае возможна разработка региональной технологии, которая представляет собой совокупность технологий отдельных производств, размещенных на данной территории и связанных между собой задачей максимального использования исходного сырья с наименьшими затратами.

Анализ современного развития комплексного использования техногенных отходов позволяет сделать вывод о необходимости создания в регионах комбинированных производственно-хозяйственных систем с единой технологической цепью переработки минерального сырья и образующихся отходов производства.

Зарубежный опыт рационального использования вторичных материальных ресурсов. Учитывая грозящую людям и окружающей среде опасность от накопления отходов и нерационального использования сырьевых ресурсов, многие страны уделяют этой проблеме значительное внимание, используя все возможные средства: экономические, юридические, воспитательные. Это позволило многим странам уже к середине 80-х годов прошлого столетия достичь значительных успехов в деле переработки основных видов отходов [10].

В США государственное регулирование как на федеральном, так и на штатном уровнях играет все более заметную роль в стимулировании производства вторичного сырья из отходов. Ежегодные расходы правительства и предприятий США на защиту окружающей среды от загрязнений уже превысили 90 млрд. долл., причем 60% этой суммы расходуется самими предпринимателями. Это объясняется не столько их высоким чувством долга перед обществом и грядущими по-

колениями, сколько реальной необходимостью, вытекающей из действующего в стране законодательства. Для сравнения: в 1998 г. предприятиями и организациями всех форм собственности в России израсходовано на охрану окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов около 9,1 млрд. руб.

Принятый в США в 1976 г. закон о борьбе с твердыми отходами (с поправками 1980 и 1984 гг.) ориентирует на производство из них вторичных материалов. В стране действуют стандарты по обязательному минимальному содержанию вторичного сырья в товарной продукции. В настоящее время изучается рыночная конъюнктура вторичных материалов, экономические и технологические барьеры, препятствующие их применению, новые области их использования и т.д. Федеральное правительство отменило ранее существовавшие дискриминационные тарифные ставки на транспортировку вторичного сырья, изменило систему сортности материалов, чтобы поощрять использование вторичных ресурсов, приняло решение об определенной доле вторичного сырья при закупке металлов в государственные запасы, приняло закон о запрете на захоронение отходов, произведенных не на территории данного штата.

Еще более активно действуют правительства некоторых штатов, в которых установлена высокая плата за захоронение отходов, в результате чего увеличилось потребление вторичного сырья. В штате Нью-Джерси принят законопроект о 50%-ной налоговой скидке на производственное оборудование, на котором изготавливается продукция, содержащая не менее 50% вторичных материалов.

Наиболее важным экономическим стимулом переработки отходов является то обстоятельство, что утилизация становится самым дешевым способом борьбы с отходами. Больше внимания уделяется проблеме отходов в странах ЕЭС, стратегия которых заключается в следующем:

- предотвращении образования отходов;
- рециклировании отходов и вторичном использовании материалов;
- оптимизации конечной обработки отходов;
- регламентации транспортировки отходов;
- проведении мероприятий по реабилитации окружающей среды.

Эта стратегия нашла отражение в ряде директив ЕЭС, принятых в начале 90-х годов прошлого столетия.

Особое внимание в странах ЕЭС уделяется мероприятиям по:

- пересмотру номенклатуры сырья и материалов, используемых в производстве той или иной продукции, с предпочтением экологически безопасных заменителей;
- пересмотру технологических процессов в целях разработки более безопасных для окружающей среды;
- воспитанию населения в духе рационального потребления;
- разработке новых технологических процессов, позволяющих повторно включать материалы в производственный цикл после их первичного использования;
- включению экологических параметров в стандарты качества продукции.

В Западной Европе переработкой отходов занимаются, главным образом, малые и средние предприятия, на которых работают 3,5 млн. человек. Они утилизируют более 37% твердых отходов. В последние несколько лет наметилась тенденция к укрупнению таких предприятий.

В ближайшие годы в странах Западной Европы ожидается дальнейшее развитие отрасли по переработке отходов и соответствующий рост занятости, что окажет благоприятное воздействие на экономику в целом. В странах ЕЭС стоимость работ по переработке отходов оценивается в 9% ВВП, однако темпы роста составляют 20% в год.

Большим успехом в деле рационального природопользования добилась Япония. Известно, что эта страна по большинству видов сырья и топлива сильно зависит от импорта. Именно поэтому в Японии уделяют проблеме переработки отходов чрезвычайное внимание. Уже к 1985г. в японской промышленности утилизировалось до 60% отходов.

Начальным толчком к более широкой утилизации отходов в Японии явилась необходимость принятия безотлагательных мер для решения проблемы загрязнения окружающей среды, которая со всей остротой встала на рубеже 1960-1970-х годов. Положение усугублялось тем, что накопление отходов в огромных количествах делало непригодными для жизни и хозяйственной деятельности обширные земельные участки, которые в условиях крайней ограниченности территории Японии являются остродефицитными.

Для улучшения экологической ситуации государством были предприняты огромные усилия: в 1967г. был утвержден Основной закон об охране окружающей среды, в 1971г. создано Управление по окружающей среде, в 1973г. - специальный правительственный центр «За чистую Японию», вся деятельность которого направлена на повышение эффективности утилизации отходов.

Расширению использования вторичных сырьевых ресурсов в стране содействуют также такие промышленные ассоциации, как Всеяпонская федерация промышленных отходов (создана в 1978г.), Японская ассоциация по освоению неиспользуемых ресурсов (создана в 1980г.) и др.

Для стимулирования работ по переработке отходов государство использует финансовые, законодательные и административные меры. Немалое значение придается и пропаганде необходимости рециклирования ресурсов как среди предпринимателей, так и среди населения.

Под промышленными отходами, согласно японскому законодательству, понимаются отходы, возникающие в процессе производственной деятельности, в том числе зола, шлаки, отработанные масла, кислотные, щелочные отходы, пластмассы и др. При этом особо выделяются отходы, образующиеся в обрабатывающей промышленности: бумажные, текстильные, резиновые, древесные, металлические, стеклянные, доменный шлак, лом бетона и др.

В 1976г. к закону об охране окружающей среды был принят ряд поправок. В качестве основополагающего принципа зафиксировано, что переработка отходов должна осуществляться предприятиями - производителями отходов, а перепоручение ее специализированным предприятиям имеет лишь вспомогательное значение. По закону производители несут ответственность за переработку отходов, возникших в результате их хозяйственной деятельности. При этом указывается, что перепоручать переработку отходов можно только специализированному предприятию, обладающему соответствующей технологией.

В Японии существуют стандарты переработки и ликвидации вредных промышленных отходов. Например, в целях предотвращения загрязнения морей и океанов стандарты запрещают затопление таких отходов. В случае их захоронения требуется, чтобы они были изолированы от водных ресурсов, по-

ступающих в общественное потребление, и от подземных вод. В сфере переработки отходов в Японии сложилась весьма активно действующая организационная система, деятельность которой опирается на финансовую помощь государства, стимулирующую развитие отраслей по переработке отходов.

Благодаря последовательному проведению экологической политики в настоящее время кризисное состояние окружающей среды в Японии преодолено. Успехи в области рециклирования ресурсов, достигнутые Японией за сравнительно короткий срок (к середине 1980-х годов), показывают, что среди отраслей промышленности наибольшей степенью использования отходов отличаются деревообрабатывающая, транспортное машиностроение, черная металлургия, мебельная промышленность, в которых утилизируется от 70 до 95% всех отходов, полиграфия (около 60%) и электроэнергетика (свыше 50%).

В целом по обрабатывающей промышленности Японии обработке подвергается более половины всех образующихся отходов (52,3%). О том, какую экономию сырья дает утилизация отходов в Японии, можно судить по следующим данным. Использование каждой тонны вторичного алюминия заменяет более 5 т основного сырья и вспомогательных материалов. Производство 1 т бумаги и картона из макулатуры высвобождает 4,7 - 5,6 м³ древесины и 165 - 200 м³ воды. Производство алюминия, стали и бумаги из вторичного сырья позволяет экономить соответственно 97; 74 и 70% энергии по сравнению с производством из первичного сырья, сократить импорт бокситов, лесоматериалов, металлических руд, нефти и газа.

В Японии считают, что основные направления рециклирования отходов сводятся к:

- созданию систем замкнутого цикла производства;
- повторному использованию отходов по первоначальному назначению без дополнительной переработки;
- утилизации отходов в качестве сырья для изготовления исходного продукта (макулатуры для выработки бумаги, металлолома для выработки стали);
- использованию отходов для получения какой-либо товарной продукции (сжигание для получения энергии, компостирование для получения удобрений);
- использованию отходов для получения насыпных территорий, дамб, дорог и т.п.

В ходе организации работ по рециклированию отходов как отрасли хозяйства органами государственной власти Японии решались следующие проблемы:

1. Привлечение рабочей силы для предприятий по сбору и транспортировке отходов осуществлялось с помощью государства и органов местного самоуправления.

2. Обеспечение стабильности спроса достигалось нормированием обязательных добавок вторичного сырья к первичному.

3. Обеспечение стабильности цен и прибыли мелких предприятий, занятых переработкой отходов, достигалось установлением и поддержанием средних, стабильных цен на отходы.

4. Организация хранения собранных отходов и полученного в результате их переработки вторичного сырья обеспечивалась оказанием предприятиям (как правило, не имеющим в начале своей деятельности больших средств) помощи в покупке земельных участков.

5. Поддержание качественных показателей достигалось введением государственных стандартов как на сами отходы, так и на продукты их переработки, что облегчило сбор, переработку отходов и реализацию продуктов их рециклирования.

6. Удешевление транспортировки отходов обеспечивалось разработкой трубопроводного транспорта и других рациональных методов их перемещения.

Решение этих проблем на государственном уровне позволило Японии резко снизить загрязнение окружающей среды, уменьшить расход первичных материальных и энергетических ресурсов и обеспечить дополнительную занятость населения.

Причины образования отходов и тенденции их переработки на современном этапе. В целом отмечают следующие основные тенденции в развитии технологий переработки отходов горно – металлургических производств:

- организация принципиально новых процессов для получения продукции, позволяющих исключить или сократить этапы переработки (или технологические стадии), на которых образуется основное количество отходов;

- разработка и внедрение модернизированных систем переработки отходов производства и потребления, которые следует рассматривать как вторичные материальные ресурсы. При эксплуатации современных систем водо- и газоочистки обра-

зуются твердые отходы, представляющие собой концентрированную смесь загрязняющих веществ;

- рециклирование отходов за счёт создания систем замкнутого цикла производства и повторное их использование по первоначальному назначению без дополнительной переработки исходного сырья или путем шихтовки отходов с исходным сырьем.

- создание бессточных технологических систем на базе существующих, внедряемых и перспективных способов очистки, использование в обороте сточных вод при котором достигается резкое уменьшение потребления воды, но, как правило, образуется вторичное загрязнение в виде твердых осадков или насыщенных растворов;

- выпуск продукции принципиально нового качества и создание технологий, обеспечивающих комплексное извлечение металлов из жидких и твердых отходов с применением высокоэффективных методов биотехнологии;

- разработка и создание территориально-промышленных комплексов (ТПК) с замкнутой структурой материальных потоков сырья и отходов внутри ТПК, имеющих минимум выбросов.

Анализ теории и практики переработки отходов позволил выявить следующие причины сложившейся ситуации на современном этапе развития техники и технологии переработки руд:

- если ранее в основу прогресса закладывалось увеличение производительности труда, то сейчас - увеличение продуктивности ресурсов и снижения себестоимости получаемой товарной продукции;

- сложилось устойчивое, но крайне ошибочное по своей сути мнение о неограниченности ресурсо-энергетического потенциала;

- стремление разрабатывать наиболее богатые месторождения по соображениям сиюминутной экономической выгоды, избегая совместного использования их с бедным сырьем, которое при таком подходе является забалансовым;

- абсолютно недостаточное выделение средств на природовосстановление, что является главным.

- ухудшение технико-экономических показателей добычи Руды в связи с неизбежным вовлечением в переработку труднодоступных и извлекаемых руд;

- усиливающееся отрицательное влияние горного производства на окружающую среду, связанное с ростом складирования на земной поверхности значительных объёмов отходов в виде хвостохранилищ, вскрышных пород и некондиционного полезного ископаемого;

- всякое загрязняющее вещество после выброса в любую часть биосферы до предела растворяется в ней, а также одновременно проникает в другие части биосферы и взаимодействует с ними;

- неполное обезвреживание отходов из-за несовершенства самого процесса или присутствия значительных примесей в исходном продукте при непрерывном технологическом процессе приводит к загрязнению окружающей среды.

Основные задачи в развитии мало- и безотходных технологий в цветной металлургии и комплексной переработки отходов с целью снижения себестоимости получаемой продукции заключаются в разработке принципиально новых направлений, нетрадиционных способов и усовершенствовании существующих технологий металлургического производства в целях сокращения на всех его стадиях вредных выбросов и полного использования образующихся отходов.

Отходы горно-металлургической промышленности классифицируются следующим образом:

- заскладированные забалансовые руды;
- вскрышные породы (минерализованные массы);
- промежуточные отходы процесса рудоподготовки и гидрометаллургии;
- отвальные хвосты процесса флотации и сорбции;
- шлаки процесса пирометаллургии.

Запасы отходов, сконцентрированных в виде отвалов балансовых и забалансовых руд, хвостохранилищ и шлакоотвалов, составляют один из видов минеральных ресурсов и классифицируются как техногенные месторождения [29].

Обеспечение минерально-сырьевыми ресурсами является основополагающим условием развития мирового сообщества. При этом известно, что и на достаточно отдаленную перспективу материальные потребности человечества на 75-80 % будут покрываться за счёт переработки полезных ископаемых с ростом количества отходов в виде вскрышных пород и некондиционного полезного ископаемого.

Таким образом, на примере развитых стран можно видеть, что ресурсосбережение и утилизация отходов, а в идеальном случае организация экономики на принципах рециклирования - реальный шанс общества в сохранении природной среды и ее ресурсов.

1.4. Анализ современного состояния бактериального выщелачивания металлов из различного нетрадиционного сырья

В последнее время во всём мире особенно остро встала проблема переработки низкосортного сырья, отвалов, флотационных хвостов и других отходов металлургического производства. Так, за последние 50 лет в горнорудных районах США накопилось более 45 млрд. т различных отвальных продуктов, содержащих 4,5-5,5 млн. т меди. Переработка техногенных отходов бактериальными методами успешно разрабатывается на многих рудниках юго-западных районов США. В настоящее время эта технология на стадии внедрения в Канаде. Суть технологии заключается в бактериальном окислении сульфидов, при этом обеспечиваются условия для последующего цианирования золота и серебра.

Благодаря разработке дешёвых и эффективно извлекающих металлы технологий появилась возможность возобновлять работы на заброшенных рудниках и отвалах. Биогидрометаллургической обработке, как правило, подвергают также обогащённые рудные материалы (концентраты). Вместе с тем, представляет определённый интерес и возможность переработки таким способом исходных (необогатённых) руд [11].

Процессы биогидрометаллургии, обладающие технологическими, экологическими и экономическими преимуществами перед традиционными методами извлечения металлов из минерального сырья, находят всё более широкое распространение. Уже освоенная промышленностью технология бактериального выщелачивания концентратов и руд позволила оценить возможности применения и основные направления развития этого процесса при переработке труднообогатимых руд цветных металлов и продуктов их обогащения.

Для переработки этих руд эффективным может оказаться способ кучного бактериального выщелачивания, широко ис-

пользуемый за рубежом. Предметом изучения микробной биогеохимии, как самостоятельной науки, располагающейся на стыке микробиологии и геохимии, является изучение роли микроорганизмов в круговороте элементов в биосфере и в процессе образования, изменения и разрушения месторождений полезных ископаемых.

Для решения этих задач используется широкий набор микробиологических и геохимических методов, применяемых как в лабораторных, так и в природных условиях существования различных групп микроорганизмов, принимающих участие в круговороте углерода, серы, азота, водорода и металлов. К настоящему времени не только качественно доказана ведущая роль микроорганизмов в круговороте этих элементов, но и получены достаточно надёжные количественные характеристики скоростей природных микробиологических процессов как в отдельных экосистемах, так и на уровне всей биосферы [15].

Успехи теоретической микробной биогеохимии явились основой для возникновения новой области биотехнологии, которую принято называть «биогеотехнологией». Под этим термином объединяются технологии добычи и переработки различных видов минерального сырья с использованием активности специфических групп природных непатогенных микроорганизмов.

В настоящее время признана большая роль микроорганизмов в преобразовании рудных месторождений. В процессе жизнедеятельности микроорганизмов происходит биологическое окисление сульфидов, в результате чего кристаллическая решётка минералов разрушается и металлы переходят в раствор.

Установлено, что бактерии выщелачивают железо, медь, цинк, никель, сурьму, свинец, золото, молибден, мышьяк, индий, уран, ускоряя их растворение в десятки раз по сравнению с химическим выщелачиванием. На этом свойстве бактерий основан новый биотехнологический процесс выщелачивания металлов из сульфидных руд.

Известно, что бактерии создают высокий окислительный потенциал в среде при выщелачивании и высокую анодную поляризацию сульфидов. Электрохимические процессы окисления сульфидных минералов зависят от величины эффективных зарядов атомов, степени их связи, степени ионной связи металл-сера, потенциала. В присутствии нескольких сульфид-

ных минералов большое значение приобретает коррозионное взаимодействие между ними, которое определяет кинетику и селективность бактериального окисления и выщелачивания металлов.

Изучение механизма деполяризации пирита при бактериальном окислении арсенопирит – пиритного концентрата позволило установить, что оксидное железо является основным деполяризатором пирита. При бактериальном выщелачивании золотосодержащих арсенопирит-пиритных концентратов в основе механизма окисления арсенопирита и пирита лежит электрохимический процесс, при котором происходит деполяризация пирита как катода в основном оксида железа. Бактерии осуществляют регенерацию оксидного железа из образующегося при окислении закисного железа, окисляют сульфидную и элементарную серу. Наиболее активно процесс протекает при соотношении пирита к арсенопириту в исходном продукте более 2:3. Установленные закономерности характерны для процесса бактериального выщелачивания золотомышьяковых концентратов различного вещественного состава, что в конечном итоге определяет кинетику, селективность и эффективность процесса бактериального вскрытия минералов – носителей золота [18-20].

В природных и техногенных условиях в окислении сульфидных минералов принимают участие сообщества ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов. Важнейшим фактором среды, определяющим видовой и штаммовый состав микробных сообществ, является вещественный состав энергетического субстрата. От того, какие сульфидные минералы и в каких количественных соотношениях входят в состав окисляемого субстрата, зависит штаммовая принадлежность микроорганизмов. Штаммовый полиморфизм хемолитотрофов является результатом микроэволюции, протекающей в разнообразных биотипах. Аборигенные штаммы, их населяющие, наиболее адаптированы к конкретным условиям среды. Стрессы способствуют ускорению микроэволюционных процессов. Так, снижение степени окисленности сульфидных минералов в концентрате пирротинсодержащей золотомышьяковой руды, изменение вещественного состава концентратов пиритно-арсенопиритных или медных руд одного и того же месторождения приводили к генотипическим изменениям аборигенных штаммов микроорганизмов или к доминированию нового штамма.

Повышение температуры бактериально-химического процесса на концентрате золотомышьяковой руды имело результатом не только изменение штаммового состава сообщества, но и состава доминирующих видов.

Температура – второй важнейший фактор среды, определяющий состав микробного сообщества и количественные соотношения разных видов. Например, в мезофильных условиях основными членами сообщества являются бактерии *A. ferrooxidans* и *A. thiooxidans*. Число этих бактерий колеблется в пределах $2,5 \times 10^6 - 2,5 \times 10^{10}$ кл/мл для *A. ferrooxidans* и $2,5 \times 10^3 - 6,0 \times 10^6$ кл/мл для *A. thiooxidans*. Количественное соотношение между *A. ferrooxidans* и *A. thiooxidans* изменяется в зависимости от типа концентрата. Так, при выщелачивании пирротинсодержащих концентратов число *A. thiooxidans* иногда превышает на 3-4 порядка число клеток *A. ferrooxidans*. *L. ferrooxidans* в мезофильных условиях встречается в относительно небольших количествах – $2,5 \times 10^5 - 2,5 \times 10^6$ кл/мл. При выщелачивании золотомышьякового пирит-арсенопиритного концентрата при 35°C численность *L. ferrooxidans* увеличивается до 10^7 кл/мл. Постоянным членом хемолитотрофного сообщества в процессах выщелачивания даже в мезофильных условиях являются бактерии рода *Sulfobacillus*, растущие при температуре от 20 до 55°C с оптимумом при 45-50°C в зависимости от вида. В мезофильных условиях их численность невелика ($10^4 - 10^5$ кл/мл), но возрастает до 10^8 кл/мл при увеличении температуры до 35°C. В пульпах концентратов руд разных месторождений широко распространены археи рода *Ferroplasma*. Их численность и штаммовая принадлежность также зависят от вещественного состава энергетического субстрата и температурного режима.

Сообщества ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов – это динамичная структура, формирующаяся в конкретных условиях среды и откликающаяся на их изменения. Такая широкая вариабельность членов сообщества и их метаболические связи обеспечивают его высокую устойчивость в биогидрометаллургических технологиях.

Наиболее изучен вопрос бактериального выщелачивания меди. В этом процессе участвуют аутотрофные тионовые бактерии *Acidithiobacillus thiooxidans* и *Acidithiobacillus ferrooxidans*, окисляющие сульфиды и восстановленные соединения серы и железа. Бактерии способствуют извлечению меди

как из сульфидных, так и из окисленных руд. И если из окисленных руд медь можно извлечь с помощью серной кислоты, то для извлечения из сульфидов эффективными оказываются только бактерии. При развитии тионовых бактерий в руде образуются, с одной стороны, ферменты, разрушающие кристаллическую решётку сульфидов, с другой – сульфат окиси железа, участвующий в окислении пирита и халькопирита, а также серная кислота, растворяющие окисленные минералы меди.

Процессы биогидрометаллургии, обладающие технологическими, экологическими и экономическими преимуществами перед традиционными методами извлечения металлов из минерального сырья, находят всё более широкое распространение.

В настоящее время эти методы широко используются за рубежом. В США, Канаде, Австралии, Мексике, Испании, Болгарии и др. на множестве предприятий действуют более 50 промышленных установок, где получают до 27% добываемой меди ежегодно [23,26].

В странах СНГ этот метод также начинает интенсивно развиваться. Опытно-промышленные установки кучного выщелачивания из забалансовых руд и отвалов созданы в Казахстане, России, где показаны несомненные преимущества бактериального метода перед химическим. При кучном выщелачивании руд, содержащих 0,3-0,5% меди, её себестоимость в 2-5 раз ниже себестоимости меди, полученной пирометаллургическим путём. Опыт Болгарии показал, что эффективно выщелачивать руду даже с содержанием 0,1-0,15% меди [24].

Технология биогидрометаллургических способов переработки зависит, прежде всего, от вещественного состава выщелачиваемых минеральных субстратов, а также от тех задач, которые должны быть решены при использовании процессов с участием микроорганизмов.

Технология кучного бактериального выщелачивания меди включает следующие операции:

- 1) дробление, классификацию и складирование руды в кучу;
- 2) орошение руды и извлечение меди в раствор;
- 3) цементацию меди;
- 4) бактериальную регенерацию растворов в продуктах с их возвратом на орошение.

Большое значение имеет крупность материала, определяющая смачиваемость и скорость проникновения растворов

внутри куска. На одних рудниках руду дробят до 250 мм, на других – до 100 мм и менее.

Разработаны концепции двухстадийной рециркулярной технологии бактериального выщелачивания сульфидных концентратов цветных металлов на примере упорного сульфидного медно-цинкового промпродукта флотационного обогащения руд Учалинского горно-обогатительного комбината, содержащего 10-17% цинка, 8,8-1,62% меди, а также 35-40% железа и серы.

На первой стадии осуществляется процесс окисления сульфидов и выщелачивания из них металлов при взаимодействии с ионом трёхвалентного железа. При этом ион трёхвалентного железа восстанавливается до двухвалентного и выводится на вторую стадию вместе с тонкодисперсной фракцией выщелачивания сырья. На второй стадии процесса происходит регенерация окислителя совместно с выщелачиванием тонкодисперсной фракции при активном участии тионовых бактерий. Результаты исследований показали, что при плотности суспензии на первой стадии процесса 30-40% твёрдой фазы за 24 ч из сырья извлекается 91-93% цинка, а его содержание в выщелоченном материале снижается до 1,7-1,3% [25].

Одной из важнейших задач интенсификации биогидрометаллургических процессов является выбор высокоактивных и устойчивых к экстремальным факторам среды штаммов *A. ferrooxidans*. Известно, что штаммы этих бактерий, выделенные из технологических установок или экстремальных сред обитания, уже обладают высокой кинетикой окисления и устойчивостью к тяжёлым металлам. Однако для получения таких культур нужен период адаптации, так как только культура бактерий, адаптированная к комплексу экстремальных факторов, является кинетически устойчивой при постоянно изменяющихся в реакторах условиях среды. Метод адаптации при получении высокоактивных штаммов *A. ferrooxidans* является доминирующим. Механизм адаптации слабо изучен. Предполагается 2 пути изменчивости – физиологическая адаптация и появление мутанта.

При бактериальном выщелачивании металлов, прежде всего, следует создавать условия, оптимальные для микроорганизмов, от численности и активности которых зависит скорость процесса. Известно, что только условия непрерывного культивирования обеспечивают микроорганизмам высокий уровень

жизнедеятельности. Для этого требуется постоянство всех факторов окружающей среды.

Период накопления бактерий в руде характеризуется постоянным снижением расхода серной кислоты с 4,2 до 0,4 кг/л при снижении её концентрации с 10 до 0,1 г/т.

В процессе кучного выщелачивания на активность бактерий немаловажное влияние оказывают такие параметры, как pH, температура, интенсивность орошения и аэрация. Известно, что при pH ниже 0,5 и выше 4,5 бактерии неактивны. Оптимальное значение pH для бактериальных окислительных процессов – 1,5-2,5.

Температура. Максимальная активность бактерий проявляется при 28-35°C. Бактериальное окисление прекращается при температуре ниже 15°C и выше 42°C. Изменение температуры в системе сразу же сказывается на активности бактерий и pH растворов меняется. Это связано с изменением скорости образования серной кислоты при бактериальном окислении.

Важным фактором при бактериальном выщелачивании является интенсивность орошения. Недостаток и избыток влаги угнетают развитие бактерий и pH системы сразу же повышается.

Аэрация – один из основных факторов, обуславливающих жизнедеятельность бактерий при выщелачивании.

Таким образом, микробиологическое обследование различных объектов показало широкое распространение различных физиологических групп рудных микроорганизмов в рудных полях пригодных для выщелачивания металлов, тем самым, сохраняя природное богатство страны и очищая земельные угодья от обширных отходов гидрометаллургических процессов.

Приведённые литературные данные показывают перспективность разработанной технологии кучного бактериального выщелачивания меди из забалансовых сульфидных руд месторождения Кальмакыр [28-29].

Таким образом, бурно развивающиеся в последнее время процессы биогидрометаллургии, обладающие технологическими, экологическими и экономическими преимуществами перед традиционными методами извлечения металлов из минерального сырья, являются весьма перспективным направлением и для переработки отходов горно-металлургического производства.

1.5. Современное состояние и тенденции развития способов утилизации цианидов

В горно-металлургическом производстве, помимо твердых отходов, образуются и жидкие. Одними из самых вредных жидких отходов являются цианосодержащие сточные воды, образующиеся в процессе цианидного выщелачивания благородных металлов. Цианиды содержатся в стоках, образующихся при мокрой очистке газов производства чугуна, карбида на коксохимических и газовых заводах, в цехах гальванических покрытий при закалке стальных изделий, на металлургических заводах при получении ферромарганца, на предприятиях цветной металлургии и особенно в золотодобывающей промышленности, на обогатительных и извлекательных фабриках. Средний расход цианида на горнорудных фабриках составляет 0,5 кг/т руды. На золотоизвлекательных фабриках перерабатывается менее 10% всех руд цветных металлов, однако на этих производствах расходуется почти половина цианистых солей, используемых на предприятиях цветной металлургии [30-32].

Известно, что цианиды токсичны для человека и теплокровных животных. Средняя летальная доза для человека - 50-60 мг/кг или по некоторым данным - даже 3,5 мг/кг массы в зависимости от класса химических соединений. Они представляют серьезную опасность и для организмов, живущих в воде - гидробионтов. В связи с их высокой токсичностью для человека, теплокровных животных, рыб, водных организмов и бактерий, предельно-допустимая концентрация (ПДК) цианидов в воде водоемов по действующим в Республике Узбекистан нормативам составляет: для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования - 0,1 мг/л; для водоемов рыбохозяйственного назначения - 0,01 мг/л; для сточных вод, поступающих на биологическую очистку - 1,5 мг/л. Из цианидов особо токсичны для человека и теплокровных животных простые цианиды KCN и NaCN, менее токсичны - комплексные цианиды [32, 34].

Описанные в литературе методы обезвреживания цианидосодержащих сточных вод по характеру воздействия на цианиды можно разделить на 4 группы: реагентные, сорбционные, электрохимические и другие физико-химические и биологические.

кие. Наибольшее распространение получили реагентные, ядерно-физические, электрохимические и биологические методы, так как они позволяют достичь наибольшей эффективности очистки и являются наиболее дешевыми.

Реагентные способы очистки сточных вод основаны на окислении цианидов до нетоксичных соединений азота, аммиака и углекислого газа или на осаждении цианидов. Окисление до настоящего времени считается одним из самых надежных способов обезвреживания, так как при этом цианиды полностью разрушаются. Среди окислительных методов обезвреживания наибольшее распространение получили методы окисления хлором, двуокисью серы (INCO-процесс), серноокислым железом, кислородом, озоном, перекисью водорода, перманганатом калия [33-36].

Наиболее распространены способы хлорирования стоков. При окислении цианидов происходит образование нетоксичных цианатов, гидролизующихся с образованием карбоната аммония. Во избежание образования токсичного хлорциана хлорирование производят в щелочной среде при избытке окислителя. Тяжелые металлы при этом выпадают в осадок. Эффективность окисления составляет 99,8 %, скорость процесса - 1-2 часа при pH=8.

Способ разрушения цианидов и роданидов с помощью хлора и его соединений имеет ряд существенных недостатков. Среди негативных аспектов применения данного метода следует выделить:

1. Невозможность достижения требуемой степени удаления цианидов и роданидов, предусмотренных ПДК.
2. Применяемый для обезвреживания хлор является не менее токсичным и агрессивным веществом, чем сами цианиды, а при соединении с цианидами и другими компонентами сточных вод хлор образует широкий спектр высокотоксичных веществ, следствием чего является малая эффективность его использования. Ввиду потенциальной опасности использование хлора по заключению ЮНЕСКО должно быть сокращено на 30-40%.
3. Высокая взрывоопасность оборудования и емкостей, используемых при работе с хлором, требует соблюдения строгих мер безопасности.
4. Применение такой технологии обезвреживания осложняет экологическую ситуацию на предприятиях.

В практике могут использоваться хлорная известь $\text{CaCl}_2(\text{OCl}_2)$, содержащая до 33% активного хлора, гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, содержащий до 55% активного хлора, гипохлорит натрия и жидкий хлор.

Наибольшее распространение за рубежом получило использование в качестве хлорсодержащего агента гипохлорита натрия [37-38]. Для ускорения реакции окисления предлагается вместе с гипохлоритом добавлять гипобромиты или вещества, образующие гипобромиты. Этот путь наиболее эффективен при наличии в сточных водах больших количеств комплексных цианидов [39]. Недостатками методов очистки, использующих хлорирование, являются: увеличение содержания системы, что затрудняет применение воды в оборотном водоснабжении, неполное разложение комплексных цианидов железа, обратимость реакции хлорирования, опасность выделения хлорциана и образования новых высокотоксичных соединений.

В качестве окислителей цианидов преимущественно в зарубежной практике используют также озон и перекись водорода [40-41]. В этом случае не происходит увеличения содержания, нет опасности выделения хлорциана. Комплексные цианиды меди и никеля окисляются озоном интенсивнее, чем простые цианиды, а также интенсивнее, чем другие комплексные цианиды. Исследования по разработке способов озонирования сточных вод с целью деструкции цианидов проводятся во многих странах мира - Украине, России, США, Японии, Румынии и др. Для ускорения процесса очистки цианидсодержащих сточных вод применяют катализаторы: соли меди, марганца и кальция. Недостатком метода является то, что при окислении комплексных цианидов необходимо непрерывное удаление образующихся гидроксидов, катализирующих распад озона. Производство озона достаточно энергоемкое, кроме того, озон весьма токсичен. Применение перекиси водорода позволяет снизить содержание цианидов до 0,01 мг/л. Обработку производят при pH 10 и температуре 20-40°C в присутствии катализатора (бромид-ионы, элементарная сера, марганец и др.). Хотя окисление цианидсодержащих сточных вод перекисью водорода в присутствии катализаторов позволяет достичь высокой эффективности очистки, практическое применение этого метода ограничено большими затратами и экономически не оправдано.

В настоящее время ведутся поиски новых химических окислителей. Количественно и с высокой скоростью идет окисление

цианидов с помощью перманганата калия, формальдегида и других реагентов. Однако эти способы не находят практической реализации вследствие высокой стоимости реагентов.

На канадских золотоизвлекательных фабриках используется способ разрушения цианидов, основанный на окислении цианидов в щелочной среде смесью воздуха с SO_2 в присутствии ионов меди в качестве катализатора [42]. Метод отличается невысокой стоимостью реагентов, так как SO_2 получают сжиганием дешевой серы или из обжиговых газов.

Для очистки сточных вод от цианидов в ряде случаев применяют метод электрохимической обработки стоков, который основан на электролизе с использованием электрохимически нерастворимых анодов [43]. В качестве анодов применяют графит, сталь различных марок (платину, никель, магнетит, оксидокобальтовые и титановые электроды, объемно-пористые электроды из волокнистого углеграфитового материала). Катодом служит нержавеющая сталь, либо, если происходит катодное выделение металла, соответствующий металл. При электрохимической обработке щелочных сточных вод, содержащих цианистые и роданистые комплексы металлов, происходит окисление цианидов до цианатов. Тяжелые металлы либо осаждаются на катоде, либо образуют осадки гидроксидов. Если в растворе одновременно присутствуют цианиды и роданиды, то в первую очередь окисляются цианиды. По мере накопления цианатов происходит их гидролиз. Оптимальная величина pH 10-11. Побочным процессом является выделение кислорода и водорода, соответственно на аноде и катоде. Обработку сточных вод обычно ведут в бездиафрагменных проточных электролизерах. Метод электрохимической обработки стоков позволяет достичь высокой степени очистки, утилизации ценных компонентов при достаточно простом аппаратном оформлении. Способ является весьма перспективным среди существующих методов очистки сточных вод от цианидов. Недостатком его считается высокая энергоемкость и, следовательно, неэкономичность.

Анализ литературных данных показывает, что сорбционное извлечение цианидов из сточных вод в последние годы применяется достаточно широко с использованием набора сорбционных материалов различного происхождения. В качестве сорбентов используются различные марки углей: БАУ, КАД, АР-2 и АР-3; ионообменные сильноосновные смолы АВ-17 и АВ-17-10П.

Известно применение сочетания сорбционной очистки на активированных углях и ионнообменных смолах [44]. Сточные воды полиметаллических обогатительных фабрик пропускаются через угольный фильтр, заполненный КАД - йодистым, где происходит сорбция цианистых соединений золота и серебра. Золото- и серебросодержащий отработанный уголь является готовой товарной продукцией. Фильтрат угольных фильтров направляется на сорбционное извлечение цианистых соединений меди и цинка на два последовательных работающих фильтра со смолой АВ-17-10П. Фильтрат, содержащий свободные цианиды, направляется в оборот. Элюирование соединений цинка и меди со смолы проводят 15-20 % водным раствором NaCl с добавлением 1-2 % каустической соды. Богатая часть элюата направляется на электролиз.

Традиционным способом уничтожение цианидов является обработка стоков железным купоросом [32]. Этот способ очистки основан на переводе цианистых соединений в осадок нерастворимого цианида двухвалентного железа $Fe(CN)_2$ или растворимый комплекс $[Fe(CN)_6]^{4-}$ с использованием сульфата железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Обработка цианидсодержащих сточных вод железным купоросом имеет существенные недостатки: реакция протекает медленно и не полностью, образуется большое количество шлама, остаточная концентрация цианидов в сточной воде после обработки железным купоросом составляет 1-2 мг/л; растворенные ферроцианиды разлагаются под действием ультрафиолетовых лучей до простых цианидов и вызывают вторичное загрязнение, поэтому использование этого способа в последнее время заметно сокращается.

Упомянутые выше методы обезвреживания цианидсодержащих растворов, конечно же, не исчерпывают весь перечень известных технологических приемов и научно-исследовательских разработок в данном направлении.

Вместе с тем следует отметить, что количество публикаций по реагентной обработке цианидсодержащих вод в последнее время увеличилось и свидетельствует о необходимости дальнейшего совершенствования метода обезвреживания цианидов, являющихся наиболее токсичными соединениями для живых организмов.

Ядерно-физические методы. Исследована возможность разрушения цианидов путем воздействия радиационного излучения на цианидсодержащие сбросные пульпы. Использо-

вание источника Co^{60} с активностью 60-80 ККи позволяет обезвредить растворы с концентрацией цианидов 0,1 мг/л с производительностью пульпы 40 - 50 м³/ч. Себестоимость обезвреживания составляет 0,5-0,6 \$/м³ пульпы при концентрации цианидов 0,1 мг/л. Время непрерывной работы установки без замены источника излучения - не менее 5 лет. Использование линейного ускорителя электронов также дает положительный результат. Установка АУЭ-8-5В позволит достичь производительности 2 - 3 м³/ч. Увеличением мощности ускорителя можно достичь производительности 50 - 60 м³/ч [167].

Биологические методы. Возрастающие масштабы золотодобывающей промышленности и широкое использование на ее предприятиях технологических процессов с применением цианистых растворителей привлекают все большее внимание экологических служб в связи с накоплением огромного количества токсичных отходов производства и их непрерывного соприкосновения со сферой обитания человека и животных. Неполная очистка и вторичное загрязнение реагентами при использовании реагентных методов обезвреживания токсичных цианидов очень сильно затрудняют применение сточных вод в оборотном водоснабжении, захоронении твердых отходов и их последующего использования.

Интерес к биологическим методам обезвреживания промышленных сточных вод возрос в последние десятилетия в связи с невысокой эффективностью применяемых для этой цели индустриальных методов очистки, которые требуют достаточно крупных капитальных затрат и особенно эксплуатационных расходов. Поэтому в настоящее время биотехнология начинает завоевывать главные позиции в ранее несвойственных ей областях, когда приходится иметь дело с растворами и пульпами с высокими концентрациями ионов тяжелых металлов, мышьяка и других загрязнителей.

Биологические способы очистки сточных вод являются наиболее перспективными, экономичными и экологичными. Они находят широкое применение в практике и представляют реальную альтернативу обычным химическим способам.

Первые упоминания о возможности использования микробиологической обработки для разрушения цианидов, присутствующих в сточных водах, появились в 1970-х годах. Это работы Ноулеса в Англии и Илястдинова с соавторами в Казах-

стане [45-46]. Интерес к данному направлению был достаточно большим, что вызвало последующий всплеск в научно-исследовательской и патентной литературе. Разработкой биологических способов очистки вод от цианидов занялись такие ведущие фирмы, как Advanced Mineral Technologies (Канада), Homstake, Mining Co (США), Imperial Chemical Industries PLC (Великобритания), Novo Industries A/S (Дания), Hirosima gasu K.K. (Япония). Ведущими организациями в России по очистке сточных вод от цианидов являются Иркутский политехнический институт и Московский институт стали и сплавов. В Иркутске разрабатывают способы очистки от цианидов при помощи водорослей и высших водных растений, а также с помощью ферментов, выделенных из них. Эти разработки защищены авторскими свидетельствами [47]. В Алматы (Казахстан) в НИИ Казмеханобр и Институте микробиологии и вирусологии НАН Казахстана разрабатываются и обосновываются теоретические основы микробного разрушения цианидов в сточных водах, а также способы очистки почвенными микроорганизмами [48]. В Республике Узбекистан, имеющей развитую золотодобывающую промышленность, проводятся исследования по микробиологическому разрушению цианидов промышленных сточных вод ЗИФ и разработке технологических подходов к процессам обезвреживания с использованием микроводорослей из родов *Chlorella* и *Scenedesmus*, а также бактериям из рода *Bacillus* [50, 51, 146].

Большинство исследований, посвященных разрушению цианидов в сточных водах, сводится преимущественно к селекции специальных видов микроорганизмов и выделению различных штаммов микроорганизмов из отстойных прудов и хвостохранилищ ЗИФ. Из них наиболее эффективными оказались представители родов *Pseudomonas* и *Bacillus* [51-54]. Большинство гетеротрофных бактерий как *Bacterium liquefaciens*, *Bacillus album*, *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus brevis*, *Bacillus megaterium*, *Bacillus cereus* хорошо адаптированы к высоким концентрациям цианида в сточной воде и способны усиленно их разлагать.

Перспективным представляется использование в качестве деструкторов циана мицелиальных грибов. Работы в данном направлении ведутся в странах СНГ и за рубежом. В качестве деструкторов цианидов хорошо зарекомендовали себя *Aspergillus restrictum*, *Aspergillus versicolor*, *Cladosporium*

cladosporioides, *Paecilomyces variotii*, *Penicillium citrinum*, *Penicillium implicatum*, *Fusarium moniliforme* и др. [76-77].

В качестве культур цианодеструкторов испытан довольно широкий круг микроводорослей, включающих зеленые водоросли [55-56]: *Ulotrix* sp. *Spirogira*, *Oedogonium*, *Scenedesmus*, *Chlorococcus*, *Selenastrum* диатомовые водоросли (диатомеи): *Synedra Ulna*, *Rumpeus*, *Oxyrhynchus Nilzschiupalea*, *Achnatches lineariformis*, *Navicula*, *Melosira*, *Cumbella*, *Cocconeis placentula*; и желтозеленые водоросли *Phormidium*, *Oscillatoria*, *Aphanoteca*, *Microcystis*. Наиболее перспективными являются культуры из родов *Chlorella* и *Scenedesmus*, использование которых позволяет очистить сточные воды, содержащие до 1 г/л цианид-ионов, в течение 6 ч до остаточного содержания 1 мг/л. Большинство исследованных культур являются аэробными и используются в соответствующих очистных сооружениях: с активным илом, капельных фильтрах, прудах аэрации, вращающихся биологических контакторах.

По типу используемой биокультуры, приведенные в литературе данные можно разделить на три группы: очистка активным илом, очистка монокультурами микроорганизмов или их ассоциациями, гидроботаническая очистка в прудах с участием высших водных растений и водорослей. Такое разделение является весьма условным и может быть справедливым только в плане доминирующей в процессе культуры.

В основу биологического обезвреживания цианистых соединений положена способность микроорганизмов и высших водных растений, обладающих ферментативной системой детоксикации, ассимилировать экзогенные цианиды из водной среды и, тем самым, обезвреживать их [57].

Большой прогресс в изучении механизма биохимической деструкции цианистых соединений способствовал прогрессу в области получения и использования новых ферментных препаратов для этих целей. Идея использования ферментов для деградациии цианидов в сточных водах принадлежит Кристоферу Ноулесу [46], профессору биологии из Кентского университета. Направление это новое и достаточно перспективное. Создание иммобилизованных ферментных препаратов может значительно повысить эффективность применения биологических способов очистки сточных вод и существенно расширить зону их применения. Первой фирмой, взявшей реализовать идею и сделать ее доступной для промышленного использования, яв-

ляется Imperial Chemical Industries (Великобритания). В 1984 г. микробиологи и биохимики фирмы создали процесс в лабораторных условиях. С участием инженеров-химиков в течение трех лет удалось перейти от 5-литровых ферментеров, где активность фермента быстро падала, к промышленным установкам с высоким уровнем активности фермента.

Процесс включает пять последовательных операций: непрерывное выращивание и ферментацию, фильтрацию, экстракцию, высушивание и стерилизацию. Ферментацию проводили в реакторах с перемешиванием, в которые подавались стерильный воздух и питательные вещества (неорганические соли аммония и фосфора). В качестве источника углерода была использована глюкоза. Как показывают экспериментальные данные, цианид также необходим для улучшения показателей процесса ферментации. Наибольшей проблемой является загрязнение фермента.

Результатом усилий специалистов фирмы стал новый коммерческий препарат Syclear, который запатентован и предлагается в качестве средства для очистки от цианидов [58]. Он представляет собой сухое вещество клеток гриба *Fusarium lateritium* NCC CM1 300533, содержащее в большом количестве фермент цианидгидратазу, который накапливается в процессе ферментации с участием самого этого гриба. Очистку можно вести в реакторах каскадной конструкции непрерывного или циклического действия, через который проходит сточная вода. При максимальной скорости реакции каждая молекула фермента разрушает около 1000 молекул цианидов в секунду. Оптимальная температура 25°C, pH в интервале 7,5 и 9,0. Общее время пребывания сточной воды в реакторах составляет около 4-6 ч. Препарат Syclear безопасен в обращении по сравнению с щелочным хлорированием. Вместе с тем, возможности препарата ограничены. Во-первых, препарат желательно использовать для очистки концентрированных растворов цианидов до уровня 100-200 мг/л. Во-вторых, при очистке до уровня санитарных норм порядка 0,1-0,4 мг/л использование препарата Syclear недостаточно эффективно. В таких случаях препарат не может быть использован на завершающей стадии процесса децианирования. Необходимо дополнительное химическое окисление.

Вслед за фирмой ICI датская фирма NOYO Industries A/S через Европейское патентное ведомство в 13 странах мира

запатентовала способ получения и применения нового фермента, названного цианидазой. Для его продуцирования используют бактериальные штаммы *Alcaligenes denitrificans* DSM 4009 и *Alcaligenes sp.* DSM 4010. Фермент катализирует прямой гидролиз неорганического цианида в муравьиную кислоту и аммиак без образования промежуточного продукта формамида и работает в присутствии таких органических соединений, как ацетон, метанол, нитрилы, а также ионов металла. Цианидпревращающий фермент получают аэробным культивированием указанных выше микроорганизмов в жидкой среде в присутствии цианидов при температуре 20-40 °C и pH от 6 до 9. Оптимальная температура 30 C. Фермент можно получать как из целых клеток, так и из обработанных, модифицированных, сухих и т.д. Он устойчив при высоких концентрациях цианидов около 1М. Процесс дегградации цианид-ионов до остаточной концентрации 0,03 мг/л при начальной концентрации 29400 мг/л протекает в течение 5 ч инкубации. При начальной концентрации 49000 мг/л необходимо 48 ч инкубации цианидсодержащего раствора с препаратом фермента, чтобы получить концентрацию 0,03 мг/л цианидов. В первом случае концентрация аммония составляла 600 М, во втором – 1000М. Данный фермент способен сохранять активность длительное время (более 30 дней). Однако препятствием к широкому использованию фермента служит необходимость поддержания полной стерильности ферментных коммерческих препаратов, что в свою очередь требует очень высокой технологической культуры при их производстве и соответствующим образом влияет на стоимость ферментных препаратов и, следовательно, всего процесса обезвреживания цианидов.

Биологическое обезвреживание цианистых соединений – процесс многофакторный, и на его скорость в значительной степени могут повлиять такие показатели, как температура, аэрация, содержание питательных веществ и твердых частиц в очищаемой системе [50-51].

В биотехнологических процессах широко используется прием иммобилизации клеток микроорганизмов на дисперсных загрузках, что позволяет вести процесс биотрансформации при любом потоке без риска вымывания клеток.

Для очистки сточных вод от цианидов можно использовать гриб *Pleurotus ostreatus* ВКМТ-7-71, иммобилизованный на шлам-лигнине или смеси древесных опилок и аэросила [59].

Данный прием позволил достичь высокой степени очистки - 98,0-98,2 % за 6 ч и одновременно снизить угрозу загрязнения фито- и энтомопатогенными грибами. Кроме того, как указано в работе некоторых ученых, использование с другим патогенным грибом *Stemphillium loti* и *Gloecercospora sorghi* при иммобилизации грибного мицелия полиэлектролитами активность фермента гидролазы возрастает. Сравнительное изучение иммобилизованного и неиммобилизованного энзима *S.loti* и *G.sorghi* показало, что в случае иммобилизации повышается величина константы Михаэлиса (K_m) в отношении KCN с 21 тМ до 43,5 и 71,0 тМ соответственно.

Очевидно, создание иммобилизованных микробных и ферментных препаратов может значительно повысить эффективность использования биологических способов очистки сточных вод и существенно расширить зону их применения [59-60, 78].

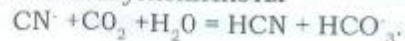
Проблема иммобилизации клеток достаточно важна для всех направлений биотехнологии, поэтому число публикаций, посвященных данной проблеме, достигает 150 в год. Исследования ведутся в трех основных аспектах: микробиологическом, коллоидном и физико-химическом [67, 75].

Преимущество биологических способов обезвреживания цианидов перед другими, в ряде случаев весьма эффективными методами, связано с их экологической безопасностью, с хорошими показателями при высоких и низких концентрациях загрязнений в стоках; с практически полным отсутствием потребления энергии и низкой стоимостью.

Сооружения для обезвреживания цианидов с помощью микроорганизмов. В настоящее время на большинстве обогатительных фабрик основными и единственными очистными сооружениями являются хвостохранилища, в которых проходят естественные процессы детоксикации и обезвреживания цианистых соединений под влиянием гидробионтов, кислорода воздуха и прямых солнечных лучей. Содержание этих хвостохранилищ представляют сложную биоколлоидно-химическую систему, в которых протекают сложные химические процессы.

В зависимости от внешних факторов могут происходить следующие естественные процессы обезвреживания цианидов:

1. Выделение в атмосферу в виде цианистого водорода под действием углекислоты



2. Окисление цианидов с образованием аммонийных солей и карбонатов $2CN^- + O_2 + 4H_2O = 2NH_4^+ + 2CO_3^{2-}$

3. Метаболические превращения с участием ферментов микроорганизмов, грибов, водной растительности.

4. Переход в нерастворимые комплексные соединения и захоронение на дне.

Окисление цианидов с образованием аммонийных солей и карбонатов (второй из названных выше процессов) зависит от таких факторов как температура воды, количество растворенного в ней кислорода и других, основным из которых является воздействие прямых солнечных лучей, который используются на практике НГМК.

Водоросли и высшие водные растения (озерный рогоз, камыш, тростник обыкновенный и др.), обладая ферментативной системой детоксикации, способны ассимилировать экзогенные цианиды из водной среды и, тем самым, обезвреживать их.

Из множества видов водной растительности, исследованных на цианразрушающую способность в экспериментальных бассейнах выявлены самые резистентные. Ими оказались харовые водоросли. Обследование хвостохранилищ золотоизвлекательной фабрики в Узбекистане показало, что харовые водоросли образуют в них естественные заросли, фильтрация через которые приводит к обезвреживанию сточных вод. При эксплуатации очистных сооружений (прудов-отстойников) предпочтительно применять гидрофиты, растущие круглогодично. Определены оптимальные условия очистки и показано, что наиболее перспективными являются элодея канадская и нителла. При этом в процессе окисления цианидов элодея играет роль катализатора, заменяя токсичный катализатор - двуокись свинца.

Микрофлора прудов-окислителей чрезвычайно разнообразна. Она представлена в виде *Bacterium liguefaciens*, *Bacterium album*, *Pseudomonas fluorescens* и *Bacillus brevis*. В хвостохранилищах и в начале биологических прудов, где невысокое содержание гетеротрофных микроорганизмов, металлы из состава комплексов осаждаются в результате физико-химических процессов и накапливаются в донных отложениях прудов в виде минеральных кислоторастворимых соединений, в то время как в биологических прудках основную роль играют биологические процессы. При этом металлы осаждаются в виде

устойчивых хелатных соединений - медь на 83%, цинк на 70%, свинец на 60%. Органические соединения, переходящие в раствор в результате микробиологического разложения растений, способствуют более полному осаждению тяжелых металлов, в первую очередь, меди и цинка.

Как отмечалось, основным поставщиком цианидсодержащих сточных вод являются предприятия цветной металлургии, т.е. предприятия с большим расходом воды и большим количеством сточных вод. Расход технологической воды в технологических циклах и операциях колеблется от 2,5 до 6 м^3 на одну тонну перерабатываемой руды. Это говорит о том, что скорость процесса обезвреживания сточных вод в таких много – тоннажных производствах является чрезвычайно важным параметром. Задача состоит не только в подборе эффективных штаммов микроорганизмов-деструкторов и разработке биотехнологических процессов, но и в максимальной их интенсификации. К числу интенсивных процессов и устройств относится технология, разработанная канадской фирмой Advanced Mineral Technologies, предназначенная для очистки сточных вод, содержащих цианиды и извлечения из них микроколичеств металлов, особенно золота и серебра. Извлечение составляет более 99%. В США этой фирмой освоен промышленный выпуск двух вариантов системы для извлечения цветных и благородных металлов из сточных вод с одновременным разрушением цианидов, получивший название AMT-BIOCLAIM производительностью по стокам 7500 и 3800 л/сут с использованием сорбента, изготавливаемого в виде гранул из микробной биомассы.

Существует вариант системы AMT-BIOCLAIM с псевдооживленным слоем производительностью 3800 л/сут. Система может работать как самостоятельно, так и в комбинации с традиционным оборудованием для доочистки стоков. В обоих случаях остаточное содержание металлов в стоках находится на уровне 0,1 мг/л. К преимуществам таких систем следует отнести хорошее перемешивание и высокие параметры массопереноса. При работе в трехфазной системе увеличивается взаимодействие «газ-жидкость» и скорость удаления газа по сравнению с неподвижным слоем, что является важной характеристикой при работе с живыми клетками.

Английская фирма ICIBIO-PRODUCTS не только предлагает для очистки сточных вод от цианидов новый коммерческий

ферментный препарат Cysclear, но и разработала для этого препарата соответствующий реактор каскадной конструкции [79]. В реакторе, через который проходит вода, с помощью механических мешалок поддерживаются во взвешенном состоянии гранулы из подсушенной биомассы гриба *Fusarium lateritium*, несущие на себе фермент цианидгидратазу. Продолжительность процесса составляет от 4 до 6 ч. Оптимальная температура 25°C , pH находится в интервале 7,5-9,0. Изучение процесса обезвреживания цианида с помощью гранулированных препаратов показало, что скорость реакции лимитируется диффузионной стадией. Ясно, что чем меньше размер частиц, тем больше наблюдаемая активность. Вместе с тем, возникают трудности чисто технического характера - чем меньше размер частицы, тем больше проблем по удерживанию микрочастицы в реакторе. В настоящее время инженерами фирмы проводятся работы по решению этих технических проблем.

Разработана установка по очистке промышленных сточных вод от цианидов и тяжелых металлов, которая работает на руднике Homestake в Южной Дакоте (США) с 1985 г. [79]. Максимальная производительность установки – 21000 м^3 в сутки. В основу положена способность мутагенных штаммов бактерий *Pseudomonas paucimobilismudlock* разлагать цианиды и тиоцианаты. Способ заключается в бактериальном окислении цианида и тиоцианата до углекислоты, сульфата и аммиака в сочетании с одновременной адсорбцией никеля, меди, свинца, цинка и других тяжелых металлов бактериями. На второй стадии происходит бактериальное нитрофицирование аммиака до нитрата. На различных стадиях процесса вовлечены различные штаммы бактерий. Очистка осуществляется в 6 вращающихся биоконтакторах (RBC), на которых закреплена пленка бактерий, осуществляющих процессы разложения цианидов и нитрификации. Масса одного биоконтактора с биопленкой составляет около 8 т. Операцией удаления избытка биомассы автоматически управляют с помощью компьютера. Вся технологическая цепочка выстроена чрезвычайно изящно и хорошо продумана как с микробиологической, так и с химической точек зрения: продукты разложения цианидов с помощью одного штамма микроорганизмов служат питанием для другого штамма. Упомянутые выше технологии и соответствующие установки являются наиболее проработанными в технологическом плане и либо уже работают на очист-

ных сооружений, либо находятся в достаточно высокой степени технологической готовности.

По данным компании Gold Field Mining Corp., специализирующейся на утилизации цианидов, используемых при обогащении золота и серебра, стоимость химической обработки цианидосодержащих материалов составляет 0,95–2,95 долл. США на тонну материала в зависимости от степени регенерации цианидов. Микробиологический способ очистки снижает стоимость процесса до 0,3 долл. США/т. На руднике Homestake, где работают биологические очистные сооружения, стоимость очистки 1 м³ сточной воды обходилась фирме в 0,1 долл. США. Строительство очистных сооружений обошлось фирме в 10 млн долл. США.

Анализ состояния проблемы создания высокоинтенсивных биотехнологий обезвреживания цианидсодержащих сточных вод и особенно соответствующих очистных сооружений свидетельствует о том, что большинство современных биотехнологий являются комплексными. С целью обеспечения максимальной степени очистки и интенсификации процесса вводятся дополнительные стадии реагентной или физико-химической обработки. Капитальные затраты на строительство установок для биологической очистки на 30–40 % выше, чем для химической очистки, однако за счет низких эксплуатационных расходов эти затраты окупаются за 3–4 года.

Таким образом, анализ состояния научных и патентных исследований позволяет сделать вывод, что основными тенденциями в разработке способов очистки от цианидов являются: создание экологически безопасных производств, снижение затрат и повышение степени очистки сточных вод путем использования биологического способа разрушения цианидов. Из большого количества способов очистки сточных вод от цианидов, применяемых в настоящее время, биологические способы очистки наиболее перспективны.

Преимущество биологических способов обезвреживания цианидов перед другими, в ряде случаев весьма эффективными методами, связано с их экологической безопасностью, хорошими показателями при высоких и низких концентрациях загрязнений в стоках; практически полным отсутствием потребления энергии и низкой стоимостью.

Анализ состояния биологических способов очистки сточных вод от цианидов показывает, что ввиду сложности и разнооб-

разия состава гомогенных и гетерогенных цианидсодержащих сточных вод разработка эффективных методов их обезвреживания остается до настоящего времени актуальной задачей.

1.6. Состояние проблемы, цель и задачи исследования

Классификация отходов горно-рудной промышленности: заскандированные забалансовые руды; вскрышные породы минерализованные массы; промежуточные отходы процесса рудаподготовки и гидрометаллургии; отвальные хвосты процесса флотации и сорбции; шлаки процесса пирометаллургии, жидкие цианид-содержащие отходы (рис. 1.6).

Запасы цветных металлов, сконцентрированные в настоящее время в отвалах и хвостохранилищах на ОАО «Алмалыкский ГМК», на НГМК могут служить дополнительным источником получения ценных цветных и благородных металлов.

В настоящее время на отвалах ОАО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» (АГМК) в результате многолетней переработки медных руд скопилось [180, 181]:

- в отвалах добычи руды более 140 млн. т забалансовой руды;
- отвальные хвосты флотации в количестве 960,5 млн.т. с содержанием меди 0,17%, которые содержат 1632,8 тыс.т меди;
- отвальные шлаки пирометаллургического процесса в количестве 12,4 млн. т, с содержанием меди 0,7%, которые содержат 86,8 тыс.т меди;
- медный клинкер цинкового завода в количестве 533 тыс.т, с концентрацией меди 1,4%, которые содержат 7,45 тыс.т меди.

Сырьевыми базами НГМК будущих периодов по добыче золота могут служить [180, 181]:

- склады минерализованной массы рудника Мурунтау, Кокпатас, Даугызтау, Марджанбулак, Зармитан, Аджибугут, где накоплено 2,12 млрд.т техногенного сырья с содержанием золота 0,22–0,35 г/т;
- отходы гидрометаллургической переработки руд в МЗИФ более 10 млн.т с содержанием золота около 0,8 г/т;
- отходы цеха кучного выщелачивания золота ЦКВЗ, в количестве 157 млн.т, с концентрацией золота 0,6 г/т;
- отвальные хвосты процесса сорбционного выщелачивания ГМЗ-2 и ГМЗ-3 в количестве 768,2 млн.т с содержанием золота около 0,2 г/т.

Отвальные хвосты медной обогатительной фабрики (МОФ). В лабораторном масштабе проведены испытания по обогатимости хвостов различными методами:

- гравитационным с использованием отсадочной машины, винтового сепаратора, концентрационного стола;
- гидрометаллургическим с применением прямого цианирования в среде цианистого натрия;
- флотационным.

Максимальное извлечение из хвостов полезных компонентов достигнуто при флотационном обогащении лежалых хвостов, испытанном в полупромышленных условиях опытной обогатительной фабрики, производительность которой составляет 50 т/сутки. На основании данных полупромышленных испытаний было разработано ТЭО по добыче и переработке хвостовых отложений производительностью 5,5 млн. т в год. В результате произведенных расчетов выявлено, что проектируемая фабрика является экономически нерентабельной. Из полученных результатов необходимо сделать вывод, что технология переработки хвостов обогащения сульфидных медно-молибденовых руд должна быть нетрадиционной, базироваться на последних достижениях биотехнологии в комбинации с химическими и гидрометаллургическими процессами.

Пирометаллургический метод обеднения конвертерных и отвальных шлаков заключается в переработке в электропечах, которые не обеспечивают требования остаточного содержания меди в обедненном шлаке 0,3-0,4%, что позволило бы использовать их для нужд производства строительных материалов, обеспечив комплексность и безотходность. Кроме того, обеднение в электропечах требует значительных затрат и создает новые проблемы по ухудшению состояния окружающей среды и образованию новых отходов.

Традиционные технологии переработки отвального клинкера:

- шахтная плавка совместно с другим медьсодержащим сырьём;
- гидрометаллургическая технология;
- применением отсадки и последующей магнитной сепарации.

Вышеперечисленные технологии не отвечают современным экологическим требованиям и не обладают достаточной экономической эффективностью переработки отвального клинкера цинкового производства.

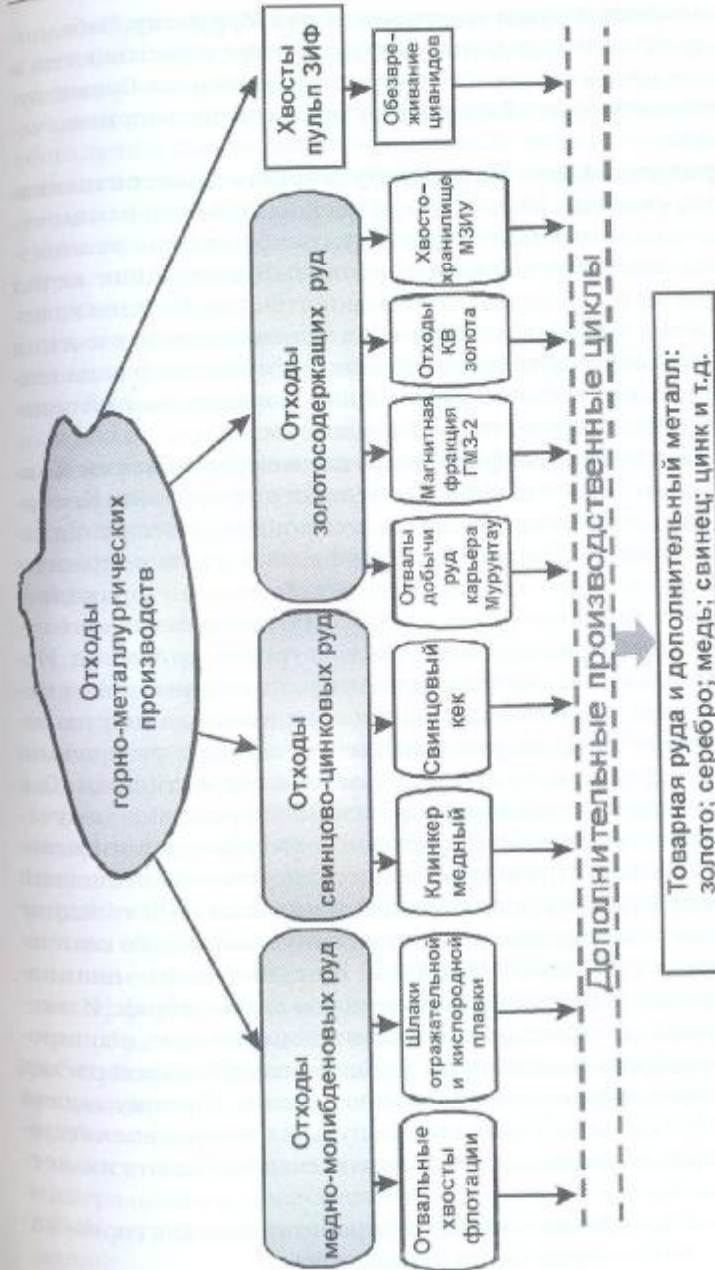


Рис. 1.6. Принципиальная схема формирования отходов горно-металлургических производств

Забалансовые руды месторождения Мурунтау. Забалансовые руды месторождения Мурунтау перерабатываются в настоящее время методом кучного выщелачивания. Существующая технология не обеспечивает высокой степени извлечения золота.

Вторичное сырьё Марджанбулакского золотоизвлекательного участка. Было изучено несколько методов извлечения золота из вторичного сырья Марджанбулакского золотоизвлекательного участка: метод магнитной сепарации; метод флотации; метод центробежной концентрации. Ни один из перечисленных методов не обеспечил приемлемого извлечения золота. Поэтому задача доизвлечения золота из этого вида техногенного сырья остаётся актуальной. Для решения этой задачи был выбран гидрометаллургический метод.

Забалансовые сульфидные руды месторождения Кокпатас. Балансовые сульфидные руды месторождения Кокпатас перерабатываются на ГМЗ-3 по технологии Биокс. Задача переработки забалансовых сульфидных руд в настоящее время является актуальной задачей. Магнитная фракция – промежуточный отход производства. При переработке магнитной фракции был испытан пирометаллургический метод. Испытания показали, что даже использование современных методов плавки, таких как магнитное перемешивание, не позволяет отнести пирометаллургические методы утилизации магнитной фракции плавкой на слитки к эффективным. Для решения задачи переработки магнитной фракции с получением в качестве готовой продукции соли сернокислого железа используются гидрометаллургический метод. Фактический производительность действующей установки (500 т/год) не позволяют утилизировать ежегодно накапливающего количество (7 тыс. т.) магнитной фракции. Жидкие отходы – цианидные хвостовые пульпы золотоизвлекательных фабрик. Известные методы деструкции цианидов: хлорирование, озонирование, электроокисление и др. предполагают большой расход дорогостоящих реагентов и электроэнергии. Поэтому задача деструкции цианидов в хвостовых пульпах золотоизвлекательных фабрик с одновременным доизвлечением золота является актуальной.

Анализ методов и способов переработки отходов горно-металлургического производства показывает:

- низкую эффективность использования методов гравитации и флотации для переработки отвальных хвостов флотации полиметаллических руд;
- низкую степень существующих способов флотационного обогащения шлаков медного производства и клинкера цинкового производства, препятствующие их внедрению в промышленном масштабе;
- низкую рентабельность пирометаллургических способов обеднения шлаков медного производства и клинкера цинкового производства;
- для утилизации цианидов из сбросных пульп в основном используются малоэффективные реагентные способы. Применение биологических способов очистки сбросных пульп и сточных вод от цианидов из-за сложности и разнообразия состава гомогенных и гетерогенных цианидсодержащих сточных вод до настоящего времени детально не исследована. Следовательно, отсутствуют промышленные схемы деструкции цианидов с одновременным извлечением из этих растворов золота и серебра.

Анализ состояния работ по утилизации жидких и твердых отходов свидетельствует об отсутствии систематизированных, координированных научно аргументированных подходов к их утилизации, с одновременным получением цветных, благородных и редких металлов, позволяющих их применение для промышленного использования.

Цель настоящей работы – разработка научных основ технологии переработки отходов горно-металлургического производства, реализуемых путем создания новых способов переработки отходов, и обоснование их эффективности применения, обеспечивающих дополнительное извлечение ценных компонентов цветных и благородных металлов, повышающих эффективность и экологическую безопасность производства. При этом анализ теории и практики технологии переработки конкретных отходов, являющихся объектом данных исследований, позволил выявить следующие нерешённые проблемы:

- отсутствуют полные и достоверные данные химического, минерального и вещественного структурного состава отходов АГМК, а также их изменение в процессе вылёживания (накопления);

- не выявлены микроорганизмы, относящиеся к различным видам бактерий, и не установлены закономерности влияния основных факторов на их развитие;

- отсутствуют сведения об основных закономерностях бактериального выщелачивания хвостов медной обогатительной фабрики;

- не установлены основные закономерности по тиосульфатному выщелачиванию меди, золота и серебра из хвостов флотации до и после их бактериального выщелачивания;

- не определены основные закономерности флотационного и пирометаллургического обогащения шлаков медеплавильного производства и клинкера цинкового производства гетрогенные по составу и местонахождения в отвалах;

- не установлены закономерности деструкции цианидов в жидких гоменных и гетрогенных отходах и не исследовано возможность доизвлечения остаточного золота;

- не разработаны концепции поэтапного вовлечения в переработку отходов добычи и гидрометаллургической переработки золотосодержащих руд, позволяющие в перспективе увеличить сырьевой базы горно-добывающих предприятий.

Разработка научно обоснованных технологий переработки конкретных отходов и в целом по промышленности является важным направлением повышения экономической эффективности горно-металлургического производства.

ИСТОЧНИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

2.1. Отвалы добычи руд тяжелых цветных металлов

2.2. Обоснование переработки техногенных отходов горно-металлургического производства

Главным источником образования твёрдых отходов горно-металлургических производств являются руды тяжёлых цветных металлов, поступающие на обогащение и далее – в пирометаллургическое производство [81, 82]. Характеристика получаемых твёрдых отходов во многом определяется свойствами руд, поступающих на переработку [29].

Сырьевая база состоит из запасов группы медно-порфириновых и свинцово-цинковых месторождений, расположенных на территориях Ташкентской и Джизакской областей Республики Узбекистан [80] (Приложение 1, рис. 1).

Медно-порфириновые месторождения Кальмакыр и Сарычеку обеспечивают сырьем медную ветвь комбината и перерабатываются: руды Кальмакыра на Алмалыкской медной обогатительной фабрике (МОФ), руды Сарычеку на Алмалыкской свинцово-цинковой обогатительной фабрике (СОФ) [81, 82].

Свинцово-цинковые месторождения представлены стратиформным месторождением Учкулач.

Для обеспечения технологического процесса известью, карьером отрабатываются запасы месторождения известняков Саукбулак. Строительные материалы представлены гравийно-галечниковыми карьерами "Алмалык" и "Транспортный".

Алмалыкский горно-рудный район входит в состав Кураминской структурно-формационной зоны, представляющей собой фрагмент протяженного Кызылкумо-Кураминского вулканоплутонического пояса, заложенного на коре континентального типа в среднем палеозое. В среднем и верхнем палеозое Кураминская зона являлась частью Курамино-Ферганского срединного массива, для которого характерно типично глыбовое строение, широкое развитие узких протяженных вулканотектонических грабенов, сформировавшихся вдоль глубоко проникающих разломов субширотного и северо-восточного простирания.

В целом для района отмечается преимущественная приуроченность различных типов оруденения к определенным стратиграфическим толщам. В покровных и субвулканических фациях средне - верхнекарбонных вулканических пород локализуются золоторудные месторождения, относящиеся к различным геолого-геохимическим типам. Ведущим является золото-медно-молибденовый тип. В нем сосредоточены основные запасы золота и серебра района (Кальмакыр, Дальнее, Сарычеку, Кызата, Нижнекаульдинское) [85].

Золоторудные месторождения золото-кварцевой и золото-сульфидной формаций заключают в себе три геологических

типа [80-86]: золото-мышьяковые малосульфидные (0,5-1%) месторождения Южные Каульды, Кульчулак, Карасай и др.; золото-серебряные месторождения и рудопроявления Каульды, Арабулак, Тангиль и др.; золото-теллуриды, существенно сульфидные (10-80%) месторождения Актурпак, Гольдуран, Северо-Запад Балыкты, Тогап, Кальтасай.

В отношении мелких золоторудных объектов района, освоение которых во многих случаях оказывается рентабельным, четко выработалась концепция, направленная на переоценку и вовлечение их в добычу в качестве золотосодержащего флюсового сырья для Алмалыкского ГМК [87].

Свинцово-цинковые стратиформные, скарновые месторождения и рудопроявления района находятся в толщах карбонатных пород D_2-C_1 с сингенетичной сфалерит-галенитовой минерализацией. На стратиграфических уровнях нижнедевонских вулканотектонических толщ средне-кислого состава расположены промышленные медно-молибденовые месторождения.

Алмалыкский район с древних времен являлся объектом горнорудного промысла [83-85]. Многочисленные выработки и следы деятельности древних рудокопов, датируемые IX-XII в. н.э., отмечены практически повсеместно и свидетельствуют об интенсивной добыче здесь в древности меди, свинца, цинка, золота, серебра, железа, а также аметиста, бирюзы и др. Практически все рудные месторождения, отработываемые Алмалыкским ГМК, были в свое время открыты по следам древних разработок.

Сырьевую базу района характеризуют не только запасы отработываемых месторождений, но и нетрадиционные ресурсы:

- отвалы горнорудного производства;
- отвальные хвосты обогащения;
- отходы металлургического производства.

Таким образом, в настоящее время запасы руд, сконцентрированные в техногенные месторождения, только на ОАО «Алмалыкский ГМК» исчисляются сотнями миллионов тонн и могут служить дополнительным источником получения металлов и другой продукции.

2.1. Отвалы добычи руд тяжелых цветных металлов

Большая часть руд тяжелых цветных металлов добывается открытым способом. При открытой разработке месторождений горные работы подразделяются на вскрышные, включающие

выемку, перемещение и размещение вскрышных пород, и добычные, состоящие из выемки, перемещения и складирования или разгрузки полезного ископаемого. Полезные ископаемые – руды направляются на дальнейшую переработку в обоганительные фабрики с целью получения богатого по металлам концентрата.

Вскрышные породы, разделяемые на балансовые и забалансовые, складированы на специальных участках – отвалах, поэтому эти породы называются отвальными. В процессе добычи руд на карьере в течение нескольких десятилетий образовалось огромное количество отвалов, в которых заложены миллионы тонн вскрышных пород различного характера и содержания ценных компонентов.

В табл. 2.1 и 2.2 представлены характеристики отвалов добычи медно-молибденовых и свинцово-цинковых руд по ОАО «Алмалыкский ГМК» по состоянию на 1 января 2007 г.

Таблица 2.1

Отвалы добычи медно-молибденовых руд

Наименование	Руда, тыс.т	Мель		Молибден		Сера	
		%	тыс.т	%	тыс.т	%	тыс.т
Балансовые руды - всего	12620,7	0,78	99,6	0,0030	21,4	3,13	22,5
В том числе смешанные	50	0,78	0,4	н/а	н/а	н/а	н/а
Окисленные	11851,1	0,81	96,5	н/а	н/а	н/а	н/а
Забалансовые руды – всего	165797,3	0,27	450	0,0065	1115	н/а	н/а
В том числе сульфидные	103374,7	0,226	233,9	н/а	н/а	н/а	н/а
Смешанные	19429,7	0,344	66,8	0,0065	1115	н/а	н/а
Окисленные	42992,9	0,347	149,4	н/а	н/а	н/а	н/а

Отвалы, кроме представленных компонентов, содержат определенное количество других цветных, драгоценных и редких металлов, представляющих определенный интерес для технологических возможностей. По известным технологическим схемам их переработка была экономически невыгодной и нецелесообразной.

В отвалах ОАО «Алмалыкский ГМК» лежит более 140 млн.т забалансовой руды, в том числе окисленной - 35%, смешанной - 19% и сульфидной - 46% с содержанием меди в них, соответственно 0,35, 0,34 и 0,23%.

Таблица 2.2

Отвалы добычи свинцово-цинковых руд

Наименование	Руда, тыс.т	Свинец		Цинк		Кадмий		Барит		Сера	
		%	тыс.т	%	тыс.т	%	тыс.т	%	тыс.т	%	тыс.т
Балансовые руды - всего	885,5	1,36	12,1	1,06	9,4	0,012	4,6	3,02	1,2	2,0	0,8
В том числе сульфидные	106,9	2,39	2,5	1,14	1,2	0,012	4,6	3,02	3,1	2,0	2,1
Окисленные	778,6	1,24	9,6	1,06	8,2	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а
Забалансовые руды – всего	40029,1	0,42	169,9	0,42	169,1	н/а	н/а	н/а	н/а	14	166
В том числе сульфидные+ смешанные	33869,5	0,39	132	0,492	166,9	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а	н/а
Окисленные	6159,6	0,61	37,9	0,03	2,2	н/а	н/а	н/а	н/а	14	166

Таблица 2.3

Техногенные отходы ОАО «Алмалыкский ГМК»

Наименование	Находится в отвалах, тыс. т	Химический состав, %									
		Cu	Au, г/т	Ag, г/т	Pb	Zn	S	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
Руда медная окисленная забалансовая	38373	0,35	0,42	1,74	0,03	0,05	1,5	4,0	61,0	12,0	
Руда медная забалансовая сульфидная	99821	0,23	0,38	1,56	0,029	0,007	1,5	4,0	65,0	13,7	
Руда медная забалансовая смешанная	19430	0,33	0,49	1,98	0,03	0,04	2,0	4,4	60,0	12,0	
Отвальная клинкер цинкового завода	99,6	0,16	-	0,76	0,36	1,19	4,0	18,0	10,0	0,7	
Шлак отражательной и кислородно-факельной шлаков медсплавильного завода	12700	0,65	0,4	3,5	0,25	1,3	1,1	37,0	36,0	6,2	
Отвальная хвосты свинцово-цинковой обогащительной фабрики	130200	0,013	0,033	3,0	0,24	0,33	0,96	3,4	10,5	0,05	
Отвальная хвосты мелной обогащительной фабрики	850700	0,111	0,208	1,072	0,014	0,02	1,54	3,8	63,0	13,0	

В течение длительного времени проведены исследования по переработке вышеуказанных техногенных отходов, перечень которых приведен в табл. 2.3. Однако все попытки переработки классическими методами оказались экономически не рациональными.

Таким образом, характеристики отвалов медно-молибденовых и свинцово-цинковых руд по ОАО «Алмалыкский ГМК» позволяют утверждать, что эти отвалы являются одним из видов минеральных ресурсов и классифицируются как техногенные месторождения. При подборе технологий переработки отвалов медно-молибденовых и свинцово-цинковых руд необходим подход комплексного извлечения всех ценных составляющих и только таким образом можно обеспечить экономическую эффективность и целесообразность их разработки. Отбор проб отходов горно-металлургического производства и подготовка их к исследованиям проводилась с использованием общепринятых методик [168, 169].

2.2. Обоснование переработки техногенных отходов горно-металлургического производства

Месторождение медно - порфировых руд Кальмакыр.

Месторождение Кальмакыр было отмечено в 1925 г. геологом С.Ф. Машковцевым и описано в 1927 г. Б.Н. Наследовым. Разведка месторождения началась в 1931 г. и периодически производилась практически до 1996 г.

Впервые запасы месторождения были утверждены ВКЗ в 1940 г. в количестве 1,7 млн.т меди (окисленные медные руды), а последний подсчет запасов был утвержден ГКЗ РУз по состоянию на 01.06.96г. в количестве около 4 млрд.т руды. Утвержденные запасы могут обеспечить непрерывную работу карьера на 80-100 лет.

Месторождение Кальмакыр расположено в предгорьях Кураминского хребта.

Основными рудовмещающими породами являются сиенито-диориты, диориты и сиениты, прорванные штоком гранодиорит-порфиров (рис.2.1.) [80-86].

В плане рудный штокверк вытянут в северо-западном направлении на 3,5 км при ширине 1,8 км. В ходе разведочных работ на глубину оруденение прослежено до 1200 м. Существенное влияние на морфологию рудного штокверка оказывают фор-

ма и объем штоков гранодиорит-порфиров, физико-механические свойства вмещающих пород и зон трещиноватости. Внутренний контур штокверка практически повторяет контакт штоков гранодиорит-порфиров, а внешний полностью зависит от принятого бортового содержания. Рудная минерализация тяготеет к экзоконтакту и в меньшей мере к эндоконтакту штока гранодиорит-порфиров и локализуется в породах сиенито-диоритового комплекса. Гранодиорит-порфиры практически безрудные (рис 2.2). На месторождении выделено три природных типа руд: окисленные, смешанные и сульфидные, первые два из них практически полностью отработаны. Первичные сульфидные руды представлены более чем 150 минералами, главными из которых являются халькопирит, пирит, халькозин и молибденит.

Золото и серебро связаны с кристаллической решеткой халькопирита и частично пирита, небольшая часть находится в самородном виде. Все остальные попутные компоненты: сера, селен и теллур также связаны с указанными минералами, только молибден и основная часть извлекаемого рения связаны с молибденитом.

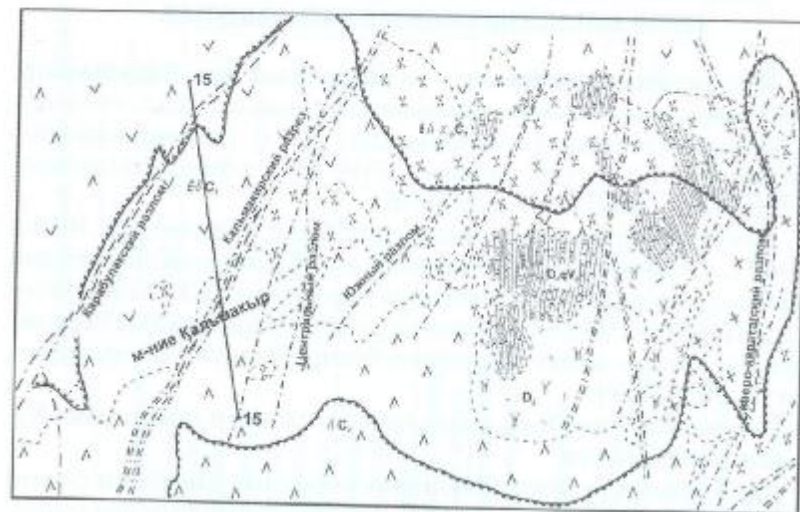


Рис. 2.1. Схематическая геологическая карта месторождения Кальмакыр

Сульфидные руды Кальмакырского месторождения легкообогатимы: извлечение меди составляет от 75 до 80%.

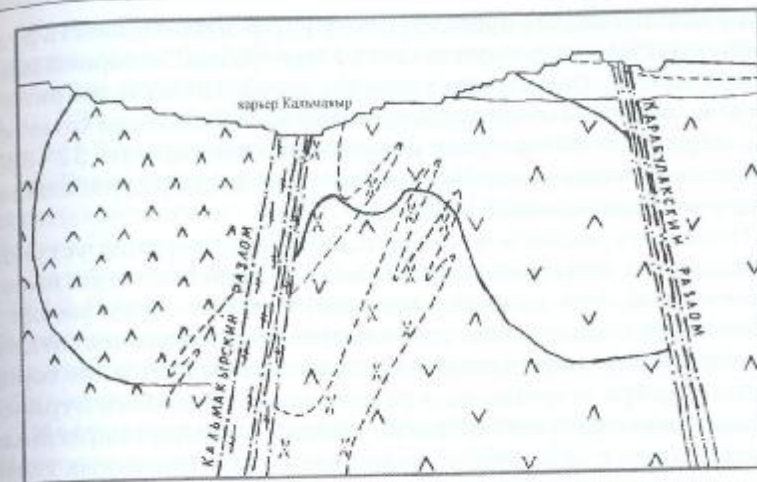


Рис. 2.2. Разрез по линии 15-15

Доразведка флангов и глубоких горизонтов месторождения с общим подсчетом запасов основных и попутных компонентов (1996 г.) позволила при увеличении запасов меди на 15% нарастить валовые запасы попутных компонентов: молибдена - в 1,4 раза, золота - почти в 2 раза, серебра - в 2,4 раза, рения - в 5,7 раза, селена - в 3,9 раза.

Обработка месторождения открытым способом началась с 1954 г. Нижние горизонты месторождения обрабатываются на автомобильный транспорт, с перегрузом на железнодорожный, верхние - на железнодорожный. Руда доставляется на обогатительную фабрику в железнодорожных думпкарах на расстояние до 8 км, породы вскрыши доставляются также железнодорожным транспортом в отвалы на расстояние от 5 до 10 км.

Рудник Кальмакыр, построенный на базе Кальмакырского месторождения - крупнейшее горнодобывающее предприятие не только Узбекистана, но и среди аналогичных предприятий стран СНГ и всего мира. Строительство рудника начато в 1954 г. Алмалыкским медно-молибденовым комбинатом по проекту института "Гипроруда". Первый проект неоднократно корректировался (в 1960, 1965, 1976 и 1985 гг.) институтом "Гипроцветмет", который и в настоящее время является автором всех проектных проработок по Кальмакырскому месторождению. По

ныне действующему проекту (1985 г.) производительность рудника по добыче руды составляет 27 млн. т в год, по горной массе - 35 млн. м³. Параметры карьера: длина - 3750 м, ширина - 2000 м, максимальная глубина - 660 м, абсолютная отметка дна карьера +250 м. Углы наклона бортов карьера 32°-38°. Приток подземных вод 500 - 650 м³/час. Карьер отрабатывается уступами высотой 15-22,5 м.

Исходя из рельефа местности, вскрытие верхних уступов произведено полутраншеями. Каждый рабочий уступ имеет самостоятельный железнодорожный заезд, а схему заезда - тупиковую. Применяется транспортная система разработки с вывозкой пород вскрыши на внешние отвалы. Нижние горизонты карьера вскрываются разрезными траншеями с транспортированием горной массы на временные внутрикарьерные перегрузочные узлы автосамосвалами. С перегрузочных узлов горная масса вывозится железнодорожным транспортом и подается на медно-обогатительную фабрику.

Рудник оснащен современным горно-транспортным оборудованием, производимом, в основном, в странах СНГ. Парк буровых станков для бурения взрывных скважин представлен станками типа СВШ-250 МН и станками нового поколения РД-10 Воронежского завода. Зарядка скважин до 1997 г. велась россыпными тротилоксодержащими ВВ, практически, вручную. После пуска в августе 1997 г. завода по производству эмульсионных ВВ на оборудовании, приобретенном у канадо-американских фирм и закупки специальных машин для зарядки скважин ЭВВ, зарядание скважин было полностью механизировано.

Экскаваторный парк представлен экскаваторами Ижорского завода ЭКГ-6, ЗУС, ЭКГ-8, ЭКГ-10, ЭКГ-12,5 и ЭКГ-15, которые заняты на погрузке горной массы в карьере, на отвалах и перегрузках за пределами карьера.

Основной объем горной массы выдается из карьера электрифицированным железнодорожным транспортом (93-95%). Подвижной состав представлен тяговыми агрегатами ПЭ-2М сцепным весом 360 т и думпкарами 2ВС-105. Расстояние транспортировки руды на медную обогатительную фабрику - 15 км, вскрышных пород на отвалы - 5-15 км. Автомобильным транспортом за контура карьера перемещается около 5-7% горной массы, внутрикарьерные перевозки составляют 3-4 млн. м³ в год.

Автомобильный транспорт представлен карьерными автосамосвалами "БелАЗ" грузоподъемностью 80 и 110 т. На обслуживании горных работ в карьере также заняты бульдозеры Т-130, ДЭТ-250, Т-330, колесные тракторы К-700 и автопогрузчики Н-570 с ковшом емкостью 8 м³ производства США.

Добыча руды в карьере была начата в 1956 г. и достигла своего максимума - более 26 млн. т в 2005 г., вскрышных пород - 14,5 млн. м³ в 1989 г.

За период 1956-2006 г. было добыто руды 907,1 млн. т, меди - 4519,4 тыс. т, вскрышных пород - 458,3 млн. м³. Для того чтобы достичь современного уровня механизации, рудник прошел ряд этапов обновления и модернизации горно-транспортного оборудования.

Месторождение медно-порфириновых руд Сарычеку.

Месторождение открыто в 1927 г. геологом Б.Н. Наследовым. Первую предварительную оценку месторождение получило в 1933 г. после проведения работ А.Б. Бадаловым и А.В. Королевым. Запасы месторождения были оценены в 300 млн. т руды. Широкомасштабные геологоразведочные работы на месторождении были начаты в 1955 г. Первый подсчет запасов утвержден в 1960 г. ГКЗ СССР, последующий выполнен в 1983 г. Месторождение расположено в висячем боку Мисканского разлома оперяющей его системы. Оруденение локализуется в клине между встречно падающими Мисканским и Саргаламским разломами и приурочено к восточному крылу пологой брахиантиклинальной складки, сложенной кварцевыми порфирами и прорывающими их гранодиорит-порфирами. Оруденение меднопорфириновое. Форма рудного тела пластообразная, вытянутая в юго-восточном направлении, со слабым погружением на северо-восток (Приложение, рис. 2).

На месторождении выделены окисленные, халькозиновые и сульфидные руды [35-36]. В настоящее время первые два типа руд практически отработаны. Протяженность рудной зоны по простиранию составляет 1160 м, наибольшая глубина подсечения руд - 340 м. Минералогический состав руд является типичным для всех медно-порфириновых месторождений района. Основные ценные компоненты в рудах - медь, молибден, золото, серебро, попутные - селен, теллур, рений. Руды богаче Кальмакырских по содержанию меди и беднее по золоту. Обогащаемость высокая и колеблется в диапазонах

80 - 85%. В настоящее время руды Сарычекинского месторождения перерабатываются на свинцово-цинковой обогатительной фабрике.

Месторождение обрабатывается карьером с 1974 г., с вывозом на автомобильном транспорте. Руда доставляется на перегрузочный пункт и далее железной дорогой на свинцово-цинковую обогатительную фабрику. Первый проект разработки неоднократно корректировался в сторону увеличения производительности рудника. В основу действующего в настоящее время проекта («Гипроцветмет», 1995 г.) положены запасы, подсчитанные по новым кондициям. Это позволило значительно расширить границы карьера и вовлечь в отработку дополнительные запасы руды. Параметры карьера: длина - 1900 м, ширина - 1700 м, глубина: по высшей отметке - 450 м, по нижней отметке рельефа - 105 м, объем горной массы в карьере - 106 млн.м³; геологические запасы руды - 84 млн.т (по состоянию на 1.01.95 г.); объем вскрышных пород - 63,5 млн.м³; средний коэффициент вскрыши - 2,27 м³/м³; производительность по руде - 4 млн. т/год; срок существования карьера - 28 лет.

Применяемое оборудование: буровые станки для бурения взрывных скважин СВШ-250 МН, экскаваторы ЭКГ-5, ЭКГ-8, ЭКГ-10, автосамосвалы «БелАЗ» грузоподъемностью 80 т.

Карьер обрабатывается уступами высотой 15 м. Вскрытие нагорных уступов осуществлено полутраншеями с вывозкой вскрышных пород во внешние отвалы автотранспортом. Нижние горизонты вскрываются разрезными траншеями со спиральной трассой.

Дополнением к действующему проекту Гипроцветмета в 1997 г. разработана схема складирования пород вскрыши в ранее отработанную часть карьера.

Строительство рудника начато в 1967 г. (железная и шоссейная дороги, ремонтные цеха), капитальные вскрышные работы выполнены в 1969 - 1973 г.г.

Добыча руды в карьере была начата в 1974 г. Месторождение обрабатывалось весьма интенсивно с перекрытием проектных мощностей по добыче руды в 1,3-1,4 раза. Максимальный объем добычи руды 5635 тыс. т был достигнут в 1986 г.

Рудник отличается своей ритмичностью в работе, эффективным использованием оборудования и высокой культурой ведения горных работ.

За время эксплуатации месторождения Сары-Чека в карьере за 1974-2006 гг. добыто: руды - 112,3 млн.т; меди - 717,9 тыс.т; заскладировано в отвалы - 142,1 млн. м³ вскрышных пород. Запасы обеспечивают работу карьера на ближайшие 20-25 лет.

Месторождение медно - порфировых руд Дальнее. История открытия и изучения месторождения Дальнее охватывает период с 1927 по 1962 г., когда были пробурены первые разведочные скважины, вскрывшие промышленное оруденение. Наличие погребенных месторождений в районе предполагалось С.Ф. Машковцевым еще в 1927 г. Предположение о возможности существования промышленного оруденения на задернованных территориях к западу от Кальмакыра высказывалось А.В. Королевым (1935-1939г.г.). Однако эти высказывания не были достаточно четко обоснованы. Периодически проводившиеся до 1962 г. геологические и геофизические работы давали противоречивые результаты, но все исследователи делали заключение о возможности наличия промышленного оруденения. В 1962 г. две проверочные скважины вскрыли рудные тела значительной мощности, на основании этих работ была поставлена предварительная разведка (1963-1964 г.г.), затем детальная (1965-1967 г.г.), законченная в период 1974-1978 гг.

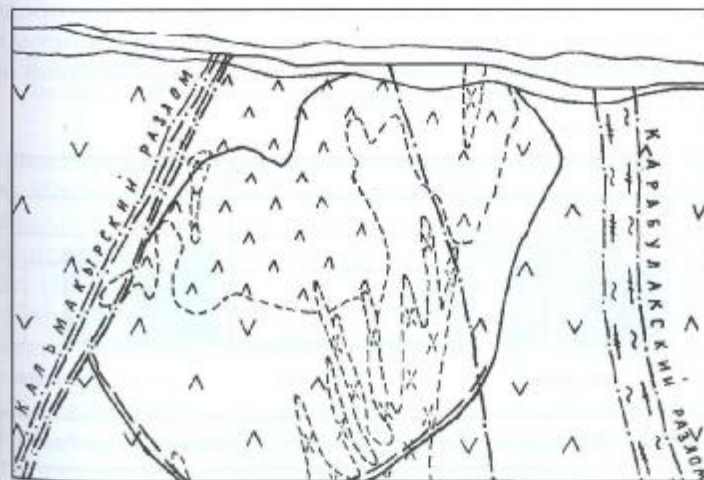


Рис. 2.3. Схематический разрез по месторождению Дальнее

С момента утверждения запасов (1983) до настоящего времени добычные работы на месторождении не проводились. Расположение запасов Дальнего практически в центре основных транспортных коммуникаций рудника Кальмакыр, связывающих его с отвалами и МОФ, близость проектного контура к старой части города Алмалык, создает на сегодняшний день практически непреодолимые трудности с началом отработки. Из-за низких содержаний в рудах основных и попутных компонентов сегодня экономически целесообразно перерабатывать забалансовые руды Кальмакыра, которые попутно добываются при отработке месторождения. Отработка запасов месторождения Дальнее может рассматриваться как резерв для восполнения выбывающих мощностей Кальмакырского и Сарычекинского рудников ориентировочно в начале 30-х годов XXI столетия. В геологическом отношении является полным аналогом месторождению Кальмакыр и является его естественным продолжением на глубоких горизонтах (рис. 2.3). Содержания основных и попутных компонентов примерно на 30% ниже Кальмакырских. Месторождение рассматривается как резервное на восполнение выбывающих мощностей рудника Кальмакыр. Проектная мощность карьера по добыче руды 30 млн.т в год, что обеспечит срок существования карьера на 70-80 лет.

Таким образом, в настоящее время медно-молибденовая ветвь комбината обеспечена запасами на достаточно продолжительный срок. Процентное соотношение запасов металлов категорий В+С₁ по месторождениям медно-молибденовой ветви комбината приведено на рис. 2.4.



Рис. 2.4. Процентное соотношение запасов металлов категорий В+С₁ по месторождениям медно-молибденовой ветви комбината

Процентное соотношение запасов руды по категориям на медно-порфировых месторождениях Алмалыкского ГМК приведено на рис.2.5. Месторождения района отличаются высокой комплексностью. В настоящее время список минеральных видов района включает в себя 179 названий [86-87]. Из них к рудным минералам относятся около 60. Для всех месторождений характерны так называемые «сквозные» минералы: самородное золото, молибденит, пирротин, пирит, борнит, сфалерит, халькопирит, галенит, гематит, являющиеся фактически носителями благородных металлов, а также редких и рассеянных элементов (табл.2.4) [86-87].



Рис. 2.5. Процентное соотношение запасов руды по категориям на медно-порфировых месторождениях Алмалыкского ГМК

Месторождение свинцово-цинк-баритовых руд Уч-Кулач. Месторождение расположено в 320 км на юго-запад от г. Алмалык в Джизакской области. Впервые упоминание об Уч-Кулачском месторождении приводится в работах А.А.Смирнова (1930г). В 1950 г. Н.Н. Лосевым после окончания оценочных работ были даны рекомендации для постановки детальной разведки. Разведочные работы продолжались непрерывно до 1963 г.

Свинцово-цинковое месторождение Учкулач является типичным представителем стратиформных свинцово-цинковых месторождений [80-82] и имеет эксгальационно-осадочный (пневматолито-гидротермальный, по Попову, 1964 г.) генезис. Основные рудные тела имеют сложные лентообразные и пла-

Таблица 2.4

Распределение элементов-примесей

Элементы	Халькопириты			Пириты		
	Кальмакыр	Дальнее	Сарыгеку	Кальмакыр	Дальнее	Сарыгеку
Золото	22/20	24/11	1,5/7	3,5/30	5/32	2,5/4
Серебро	65/20	56/17	75/7	36/30	21/30	32/4 20/9*
Кадмий	25/1	20/58	25/1	-	18/96	-
Галлий	10/7	1/2	15/3	50/4	1,6/64	1/9
Индий	11/29	1,6/5	4/17	0,5/17	6/15	-
Таллий	7/43	1,4/7	0,0/10	2/40	1/17	-
Германий	1/3	1/4	1/1	-	-	-
Висмут	70/25	194/7	50/3	50/31	70/144	н.о/7 62/13*
Селен	83/34	84/122	100/16	40/77	63/171	60/5 121/13*
Теллур	10/34	7/122	18/12	16/77	11/169	10/5 34/13*
Платина	0,02/3	0,16/20	-	н.о/3	1,2/3	-
Родий	0,01/1	0,01/1	-	-	0,02/3	-
Никель	н.о/31	60/29	п/3	0,0н/40	105/84	5,8/12**
Кобальт	пн/31	176/29	п/3	0,н/40	1080/46	77/12**
Ртуть	0,3/1	-	0,3/1	1/23	-	-
Рений	2,6/9	1,0/20	8,4/1	1,2/8	1,2/46	2,2/1

Примечание: в числителе - среднее содержание (г/т), в знаменателе - количество анализов, н - граммы на тонну, пп - десятки граммов на тонну, 0,п%, 0,пп% - по данным спектрального анализа, * - по данным химического анализа (Гурсебеков, Головин и др., 1984 г.) ** - то же по данным спектрального анализа.

стообразные формы, согласно залегают в доломитах верхне-учкулачской свиты и вулканогенно-осадочных породах нижнеучкулачской свиты и повторяют структурные элементы вмещающих пород. Для рудных тел характерны значительные раздувы и пережимы по мощности, которые нередко обуславливают их линзообразную форму. По расположению в пространстве и особенностям геологического строения на месторождении Уч-Кулач выделено две группы рудных тел. Первая группа рудных тел приурочена к синклинальному осложнению в центральной части антиклинали и представлена несколькими пологозалегающими линзообразными залежами, расположенными последовательно друг над другом. Вторая группа рудных тел приурочена к северному крылу Ханбандытауской антиклинали и представлена в основном крутопадающими (60-70°) залежами.

В геологическом разрезе оруденение развивается в отложениях от нижнеучкулачской до устькуруксаиской свиты включительно. Основная масса промышленного оруденения второй группы рудных тел локализуется в верхне-учкулачской существенно доломитовой толще. Оруденение, приуроченное к нижнеучкулачской и ментской свитам, выражено намного слабее и носит подчиненный характер.

Минеральный состав рудных тел сравнительно простой. Руды сложены галенитом, сфалеритом и баритом и отличаются только их соотношением в зависимости от положения в разрезе и в плане. Кроме основных рудных минералов (галенит, сфалерит, барит) значительное развитие имеют пирит, борнит, блеклые руды. Жильные минералы представлены доломитом, кальцитом, кварцем. Вредные примеси практически отсутствуют. Месторождение Уч-Кулач обрабатывается открытым способом с 1983 г., высота уступа 10 м, погрузочное оборудование - экскаваторы ЭКГ-5 и ЭКГ-8, буровое - станки шарошечного бурения СВШ-250, транспортное - автосамосвалы БелАЗ-7549. Часть запасов предусматривается обрабатывать подземным способом. Проектная мощность карьера по добыче руды - 1100 т руды в год. Проектная мощность подземного рудника 1200 т руды - в год. Запасы обеспечат работу карьера еще на 10-12 лет, запасы подземного рудника обеспечат работу предприятия на 55-60 лет.

Таким образом, медно-порфировые и свинцово-цинк-баритовые руды, поступающие на металлургический передел ОАО

«Амалыкский горно-металлургический комбинат», представлены рядом месторождений цветных металлов: Кальмакыр, Сарычеку, Дальнее, Уч-Кулач. Руды данных месторождений характеризуются не только высоким содержанием основных металлов (медь, цинк, свинец), но и рядом редких и благородных металлов.

ГЛАВА 3

ОЦЕНКА ТРАДИЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТВАЛЬНЫХ ХВОСТОВ МЕДНОЙ БОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ

- 3.1. Традиционные технологии переработки медно-молибденовых руд*
- 3.2. Оценка отвальных хвостов флотации медно-молибденовых руд*
- 3.3. Проблемы разработки технологий переработки лежащих отвальных хвостов флотации*

Хвосты медно-молибденовой обогатительной фабрики Алма-лыкского горно-металлургического комбината (АГМК) образуются в результате флотации сульфидных руд. Кратко остановимся на общих положениях флотационного обогащения руд тяжёлых цветных металлов.

3.1. Традиционные технологии переработки медно-молибденовых руд

Большинство руд тяжёлых цветных металлов представляют собой сравнительно бедные полиметаллические породы [87]. Только незначительная часть добываемых руд пригодна для непосредственной переработки на металлургических заводах. Руды обогащают, искусственно повышая содержание металлов в сырье, поступающем на металлургическую переработку, а иногда предварительно разделяют ценные металлы. Процессы обогащения позволяют повысить содержание металлов в рудном сырье в десятки и сотни раз.

Повышение содержания металла в сырье в результате его обогащения достигается путём удаления большей части пустой породы. Если при этом в обогащенном продукте остаются все присутствующие в исходной руде ценные компоненты, то это метод коллективного обогащения.

Если руды являются полиметаллическими и содержат в достаточных количествах несколько металлов, наряду с отделением пустой породы необходимо выделить каждый металл в отдельный продукт, пригодный для самостоятельной металлургической переработки, то это метод селективного обогащения.

Многочисленные способы механического обогащения основаны на использовании различия в физических свойствах минералов: плотности, крупности, формы, цвета и блеска, смачиваемости, магнитной восприимчивости и др. Перед обогащением руду приводят в такое состояние, при котором содержащиеся в ней минералы будут как можно полнее освобождены от сростков друг с другом. Это достигается при подготовительных операциях: дроблении и измельчении руды с сортировкой измельченного материала по крупности.

Основными методами механического обогащения руд цветных металлов являются флотация и гравитация [115-121]. Из

других методов обогащения, используемых при обработке руд цветных металлов, следует назвать магнитную сепарацию, ручную рудосортировку и электростатическое обогащение. В большинстве случаев они являются вспомогательными.

Руды тяжёлых цветных металлов чаще всего обогащают флотацией, способом, основанном на избирательном прилипании минеральных частиц, взвешенных в пульпе, к пузырькам воздуха. Плохо смачиваемые водой частицы минералов прилипают к пузырькам воздуха, поднимаются вместе с ними на поверхности пульпы, образуя на ней минерализованную пену. Частицы других минералов, хорошо смачиваемые водой, не прилипают к пузырькам и остаются в пульпе. Таким образом, достигается разделение различных минералов.

Основными конечными продуктами обогащения являются концентраты и отходы. Концентрат – это продукт обогащения с повышенным содержанием извлекаемого металла. Концентраты обычно называют по преобладающему в них ценному металлу или минералу – медный, цинковый, молибденовый, пиритный или боритовый. Концентраты, которые содержат примерно одинаковое количество нескольких металлов, называют коллективными. К ним относятся медно-цинковые, медно-никелевые и др.

Отвальные хвосты – это отходы процессов обогащения. Они состоят преимущественно из пустой породы с небольшим содержанием ценных минералов, которые не удается выделить в концентрат. На АГМК сульфидные медно-молибденовые руды перерабатывают по флотационной технологии, представленной на рис. 3.1.

Полученный в процессе обогащения сульфидный медный концентрат направляют на медеплавильный завод для пирометаллургической переработки с целью извлечения меди, драгоценных и редких металлов. Молибденовый концентрат направляют для дальнейшей переработки на Узбекский комбинат тугоплавких и жаропрочных металлов г. Чирчик. Хвосты обогащения складывают в двух хвостохранилищах. Хвостохранилище №1 действует с 1961 г, в него складывают 20% от общего количества образующихся на медной обогатительной фабрике хвостов обогащения медно-молибденовых руд. Общий объём накопления по состоянию на 01.01.2007 г. 459,3 млн.т, в котором содержание меди - 0,115% или 530,6 тыс.т, золота – 0,209 г/т или 96,3 т, серебра – 1,06 г/т или 487,8 т.

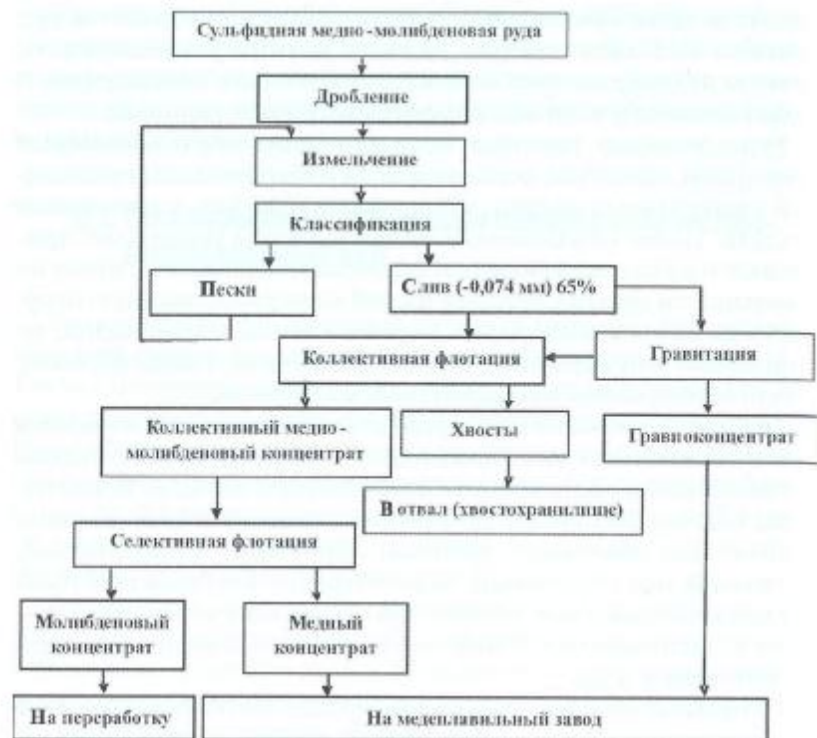


Рис. 3.1. Флотационная технология переработки сульфидных медно-молибденовых руд

Действующее объединенное хвостохранилище сформированное в 1971 г, разделено перемычкой на два поля. В период с 1976 по 1998 г. на поле свинцовой обогатительной фабрики складировались хвосты обогащения свинцово-цинкового производства. Общий объем накопления по состоянию на 01.01.2007 г. 502,4 млн.т, в котором содержится меди – 0,108% или 544 тыс.т, золота – 0,2 г/т или 100,7 т, серебра – 1,053 г/т или 529,1 т. В настоящее время с точки зрения доступности, подготовленности и близости развитой инфраструктуры по добыче и переработке наибольший интерес представляют хвосты – техногенные отходы хвостохранилища №1, вовлечение в переработку которых обеспечит получение дополнительного количества меди, золота, серебра.

Таким образом, основными методами механического обогащения руд цветных металлов являются флотация и гравитация. Из других методов обогащения, используемых при обработке руд цветных металлов - это магнитная сепарация, ручная рудосортировка и электростатическое обогащение, но в большинстве случаев они являются вспомогательными.

3.2. Оценка отвальных хвостов флотации медно-молибденовых руд

При флотационном обогащении медно-молибденовых руд выход отвальных хвостов практически равен объему переработки исходного сырья, что обусловлено низким содержанием в нем основных компонентов. Складирование хвостов связано с большими материальными затратами и наносит непоправимый вред окружающей среде. Вместе с тем, хвосты от переработки медных руд являются дополнительным источником получения меди, молибдена, золота, серебра, а также ценным сырьем для получения неметаллорудных полезных компонентов (кварца, слюды, каолина и т.д.), строительных материалов (цемент, кирпич, керамические плитки и др.), химического сырья (пирита) и концентратов черных металлов (магнетита) [128].

Извлечение и реализация ценных компонентов из хвостов позволит расширить и укрепить минерально-сырьевую базу комбината, полнее удовлетворять потребность республики в соответствующих металлах и материалах, значительно уменьшить выход отвальных продуктов.

В хвостохранилище № 1 медной обогатительной фабрики накоплено около 460 млн.т отвальных хвостов со средним содержанием полезных компонентов в стометровой пляжной зоне: 0,18-0,2% меди; 0,0029-0,0033% молибдена; 0,3-0,4 г/т золота; 1,0-1,8 г/т серебра. Мелкозернистость отвальных хвостов - фактор, значительно упрощающий технологию их переработки с получением продукции низкой себестоимости.

Хвостохранилище № 1 МОФ размером 2х4 км разделено по периметру на 98 пикетов и 20 разрезов, с расстояниями между пикетами - 100 м, разрезами - 500 м. Хвостохранилище допоялось с 1961 г. и в настоящее время в него направляется примерно 20% текущих хвостов.



Рис. 3.2. Общий вид хвостохранилища

Характерной особенностью данного вида сырья является его легкодоступность, все руды находятся на поверхности, залегают компактно и соответственно, не требуют больших затрат на добычу, т.е. отпадает трудоемкий и дорогостоящий процесс - извлечение пород из монолитного массива (проходка буровзрывных скважин, зарядание и

взрывание, экскавация породы).

Ряд процессов происходящих при формировании хвостохранилищ приводит к концентрации находящихся в них остаточных содержаний металлов, однако процесс формирования каждого из существующих ныне объектов вторичных руд представляет очень сложную картину и его изучение весьма трудоемко.

В 1997г. геологоразведочной партией Алмаыкского горно-металлургического комбината (Н.Ф.Вологдин) проведены работы по разработке методики оценки и разведки руд, заскандированных в хвостохранилище №1 медной обогатительной фабрики (рис. 3.2) [170].

Как известно, основные потери полезных компонентов при обогащении связаны с крупной фракцией отвальных хвостов (+ 0,074 мм), где рудные минералы находятся в сростках с рудными и нерудными минералами. В связи с этим основной задачей оценки отвальных хвостов для повторной их отработки является выяснение закономерностей локализации крупнозернистой (песковой) фракции отвальных хвостов, определение их качественной и количественной характеристики и характера ее залегания в объеме хвостохранилища.

В природных условиях поверхностными водотоками продукты выветривания переносятся механическим путем во взвешенном состоянии и выпадают не одновременно, а в закономерной последовательности. Происходит механическая дифференциация осадков, которая определяется, с одной стороны, величиной и формой частиц, а с другой - их удельным весом и скоростью водного потока. В результате механической дифференциации возникает ряд поясов осадочных образований, закономерно сменяющих друг друга с постепенными нечеткими границами.

Для выявления закономерностей локализации песковой фракции отвальных хвостов и ее качественной характеристи-

ки на объекте было пробурено 69 скважин (глубиной 20-35м) по 20 разрезам меридионального и широтного простирания, с расстоянием по линиям разрезов 80-100м. В створах профилей проведено опробование поверхности плажа хвостохранилища на расстоянии до 120 м от дамбы (236 проб).

Скважины были опробованы пятиметровыми интервалами. Всего отобрано 357 керновых проб. Все отобранные пробы были подвергнуты гранулометрическому анализу на три класса: +0,20 мм; -0,20 +0,074 мм; -0,074мм.

Гранулометрический анализ показал, что основной объем песковой фракции локализуется в полосе шириной от 60 до 80 м от дамбы, но рудная минерализация концентрируется неравномерно и характер ее распределения зависит от нескольких факторов, в том числе от длины пульповода до места разгрузки и кинетической энергии потока пульпы. Чем меньше длина пульповода до места разгрузки, тем выше концентрация рудных минералов в песковой фракции и чем больше скорость потока пульпы, тем на большее расстояние переносятся частицы и крупные зерна рудных минералов. Полученные результаты химических анализов на медь, молибден и серу подтвердили предположение о концентрации медного оруденения в выделяемой полосе песковой фракции (рис.3.3).

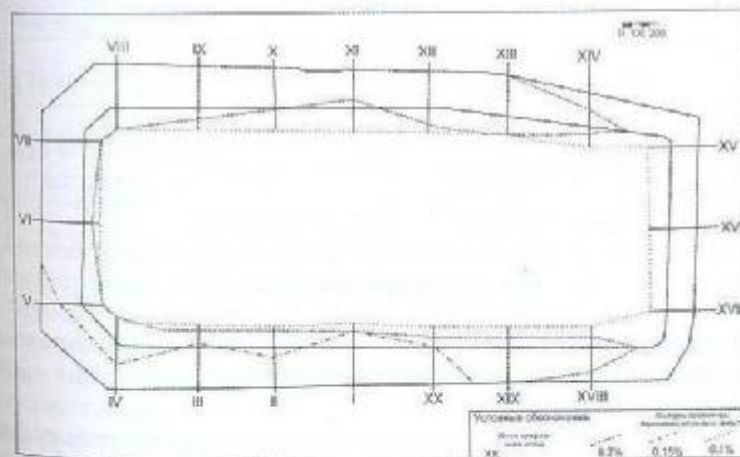


Рис. 3.3. Схема расположения профилей с контурами запасов при различных вариантах бортового содержания. Хвостохранилище №1 МОФ АГМК

Ширина продуктивного горизонта периферической части пляжа хвостохранилища на разных участках в опробованной полосе шириной 120 м колеблется от 40 до 120 м и в среднем составляет 80 м.

Как по поверхности, так и на глубину четко отмечается прямая корреляционная зависимость содержания меди от содержания фракции +0,2 мм и обратная - от содержания фракции -0,074 мм.

В массе хвостохранилища визуально наблюдается различная степень окисления вторичных руд. Результаты фазового анализа показывают, что степень окисленности руд по меди на поверхности и по глубине составляет около 26% (по принятой классификации соответствует смешанному типу руд). При этом на поверхности дамбы эта величина достигает 45%, а по скважинам в интервале до 10 м - 31%. Анализ материала техногиче

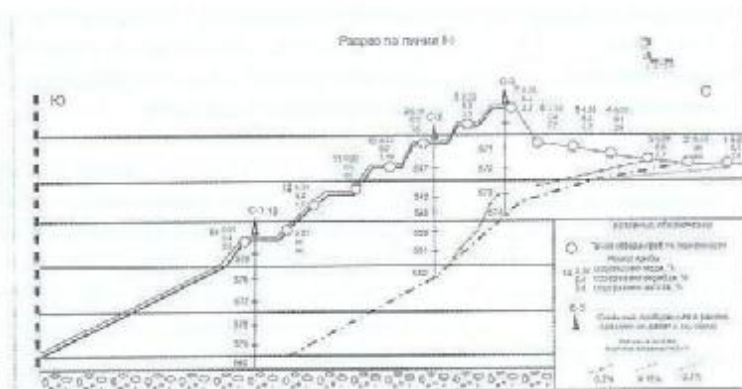


Рис. 3.4. Разрез по линии I-I

стоохранилище №1 МОФ АГМК ских проб по трем рудным участкам показал содержания окисленной меди по пробе № 1 - 30%, по пробам №2 и №3 - 25%.

Таким образом, в результате воздействия механических факторов образуются отдельные рудные тела, заключающие в себе основной объем недоизвлеченных рудных минералов (рис. 3.4).

Оруденение в теле песковой фракции равномерное с постепенным затуханием по глубине и к центру пляжа, геологичес

ких границ рудные тела не имеют, контуры рудных тел проводятся по бортовому содержанию основного рудного компонента - меди. Запасы вторичных руд и полезных компонентов в выделенных рудных телах с равномерным распределением оруденения, охарактеризованные от 18 до 28 полными пересечениями, могут классифицироваться по категории C₁. Анализ меди и молибдена в хвостах проводился с использованием методик [171-173].

Анализ распределения запасов вторичного сырья крупнозернистой песковой фракции, для разных вариантов бортового содержания (табл. 3.1) показывает, что медь, в основном, концентрируется в крупной фракции (+0,2мм). В средней фракции (-0,2 +0,074 мм) ее содержание довольно стабильно. В мелкой фракции (-0,074 мм) оно низкое и только при содержании мелкой фракции свыше 25-30% содержание меди возрастает.

Таблица 3.1

Подсчет запасов вторичного сырья

Бортовое содержание меди	Запасы руды, тыс.т	Медь, % тыс.т	Молибден, %, тыс.т	Сера, %, тыс.т	Золото, г/т, кг	Серебро, г/т, т
0,2 %	25078,5	0,22 55,17	0,0039 0,98	1,33 333,54	0,3 7523,6	1,3 32,6
0,15 %	83484,9	0,19 158,48	0,0034 2,88	1,46 1219,22	0,3 25054,4	1,3 109,6
0,10 %	164377,3	0,17 282,65	0,0032 5,26	1,45 2380,06	0,3 49313,2	1,3 217,9

Молибден распределяется в различных фракциях довольно равномерно за счет преобладания тонких вкраплений при весьма низком его содержании в рудах, представлен на 6-8 отн. % окисленными соединениями, остальная его часть - это молибденит, частично диспергированный в виде тонких чешуек в нерудных минералах, меньшая часть - в виде пластинок, свободных от сростков.

Золото и серебро распределено довольно равномерно. Их содержание в отвальных хвостах достигает 0,2-0,8 г/т и 0,8-1,3 г/т соответственно. Золото в основном ассоциировано с сульфидами (в виде субмикроскопических включений и изо-

морфной примеси) или находится в виде свободных зерен самородного золота, частично покрытых окислами и гидроокислами железа. Небольшая часть его заключена в виде микростростков в нерудных минералах, в окислах и гидроокислах железа, а также входит в состав теллуридов. Серебро представлено тонко диспергированными в кварце и карбонатах собственными минералами (самородным серебром, акантитом, пруститом, петцитом, сальванитом) и изоморфной примесью в сульфидах.

Своеобразно ведет себя сера, носителем которой, преимущественно, является пирит. Независимо от места отбора проб, содержание серы по всему хвостохранилищу довольно равномерное и составляет в среднем 1,45% при колебаниях от 1,38 до 1,55%. Однако отмечается резкое различие между содержанием серы в крупной (+0,2мм) и мелкой (-0,074мм) фракциях: содержание в мелкой фракции от 8,2 до 10,5 раз.

Отмечено, что основной составляющей рудной части мелкой (-0,074мм) фракции периферической части хвостохранилища является переизмельченный пирит, содержание которого в 2-4 раза выше, чем в крупной фракции, что существенно влияет на качественную характеристику получаемых при флотации концентратов. Для повышения качества концентратов, при переработке вторичных руд хвостохранилища при добыче необходимо производить контроль не только за содержанием меди и других полезных компонентов, но также и за гранулометрическим составом руд. Из-за интенсивного разубоживания получаемого концентрата отработка руд должна производиться при содержании мелкой фракции не более 30%.

Нерудная часть крупнозернистой песковой фракции представлена минералами рудовмещающих пород месторождений, жил, даек и метасоматитов, в том числе кварц, слюды, карбонаты, слюдopodobные и глинистые минералы, хлорит, серицит, каолинит и полевые шпаты.

В гораздо меньших количествах присутствуют амфиболы, ангидрит, эпидот и рудные минералы, представленные магнетитом, мартитом, пиритом, халькопиритом и гидроокислами железа. В резкоподчиненном количестве отмечены: ковеллит, халькозин, борнит, малахит, хризоколла, сфалерит, галенит, молибденит, самородное золото, акантит, пираргерит. Редко встречаются гипс, флюорит, шеелит, берилл, цеолит, петцит, кававерит и другие минералы.

Для определения возможности и целесообразности использования руд песковой фракции для доизвлечения полезных компонентов проведены предварительные лабораторные испытания 3 проб (табл. 3.2) из хвостохранилища № 1.

В процессе проведения технологических испытаний получены следующие результаты:

- изучен фазовый, химический и гранулометрический составы вторичных руд. Установлено, что по существующей классификации все руды относятся к типу смешанных (сульфидность составляет 69-75 %);
- проведены исследования по обогатимости вторичных руд. Определен оптимальный режим обогащения. Полученные результаты представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.2

Химический анализ технологических проб

Элементы, содержания	Ед. изм.	Проба №1	Проба №2	Проба №3
Сu общая	%	0,12	0,12	0,12
В том числе Сu окисленная	%	0,035	0,03	0,03
Сu сульфидная	%	0,08	0,09	0,09
Мо общий	%	0,0027	0,0035	0,0028
В том числе Мо окисленный	%	0,0002	0,00018	0,0002
Мо сульфидный	%	0,0025	0,00297	0,0025
SiO ₂	%	69,53	69,80	69,08
Al ₂ O ₃	%	11,93	12,26	11,90
CaO	%	1,76	2,02	2,02
MgO	%	2,37	2,50	2,35
Fe общес	%	5,28	4,93	5,21
S общая	%	1,39	1,26	1,38
Au	%	0,4	0,3	0,3
Ag	%	1,4	1,4	1,2

Полученные при обогащении концентраты по минеральному составу однообразны и состоят преимущественно из пирита (69-75%), халькопирита (15-17%) и нерудных минералов.

Пирит преобладает в виде свободных (около 98%), относительно крупных (0,01-0,2 мм) зерен. Остальная часть пирита (около 2%) находится в сростках с окислами железа, халькопиритом и нерудными минералами.

Таблица 3.3

Результаты исследования на обогатимость вторичных руд

№ проб	Выход, %	Извлечение в концентрат, %			Содержание полезных компонентов		
		медь	золото	серебро	медь, %	золото, г/т	серебро, г/т
1	3,31	73,85	50,67	38,13	3,30	6,0	18,0
2	3,81	74,76	54,30	35,70	2,99	6,0	14,0
3	3,49	72,53	63,98	49,39	2,92	5,5	17,0

Халькопирит преимущественно (74-91%) присутствует в виде свободных мелких зерен, а также в сростках с нерудными минералами (6-22%), с пиритом (1-4%) и другими рудными минералами (сфалеритом, борнитом, халькозином, ковеллином, магнетитом, блеклой рудой, пирротинном).

В резко подчиненном количестве в концентратах присутствуют молибденит (0,2-0,5%), магнетит, гетит, гематит и гидрогетит (0,3-2%), халькозин, ковеллин, борнит (0,1-0,2%), сфалерит, галенит (0,2-0,5%), блеклая руда, пирротин (менее 0,1%), самородное золото, серебро, теллуриды золота и серебра, акантит, сульфосоли серебра и металлическая медь (менее 0,01%).

Золото в концентрате отмечается в виде микроскопических (0,001-0,030 мм) свободных зерен самородного золота, в пленках окислов железа, в виде сростков в пирите и халькопирите, а также в составе теллурида золота и серебра - петците.

Серебро отмечено в виде акантита и сложных сульфосолей в тонком взаимопроращении с нерудными минералами, в составе теллуридов, редко - в виде микровыделений самородного серебра.

Нерудные минералы представлены в основном кварцем и серицитизированными полевыми шпатами, в пылеватой мелочи отмечаются кварц, карбонаты, слюды и галлуазит.

В ходе технологических испытаний установлено, что получение кондиционных концентратов из вторичных руд методом перемешивания затруднено из-за высокого содержания пирита (до 75%) и связанных с ним примесей меди, золота и серебра. Неэффективно также флотационное обогащение без доизмельчения. Оптимальная тонина помола должна составлять 76% класса - 0,074 мм.

Проведено опытное испытание концентратов, полученных из вторичных руд хвостохранилища методом выщелачивания, получены гидromеталлургические концентраты (кеки), содержащие медь - 35-70%, золото - 400-800 г/т, серебро 400-1600 г/т. При этом сквозное среднее извлечение полезных компонентов из вторичных руд составило: меди - 52,5%, золота - 48,7%, серебра - 25,0%.

Все технологические исследования проведены практически по стандартным схемам, используемым в производстве. Не исключено, что применение других технологических схем и способов переработки техногенных месторождений отходов, хвостов обогащения могут дать лучшие результаты.

3.3. Проблемы разработки технологий переработки лежалых отвальных хвостов флотации

С целью определения возможностей использования различных технологических схем обогащения отвальных хвостов проведены исследования по различным вариантам.

Для изучения вещественного состава лежалых хвостов отобрано 200 проб по двадцати разрезам на расстоянии 100 м от

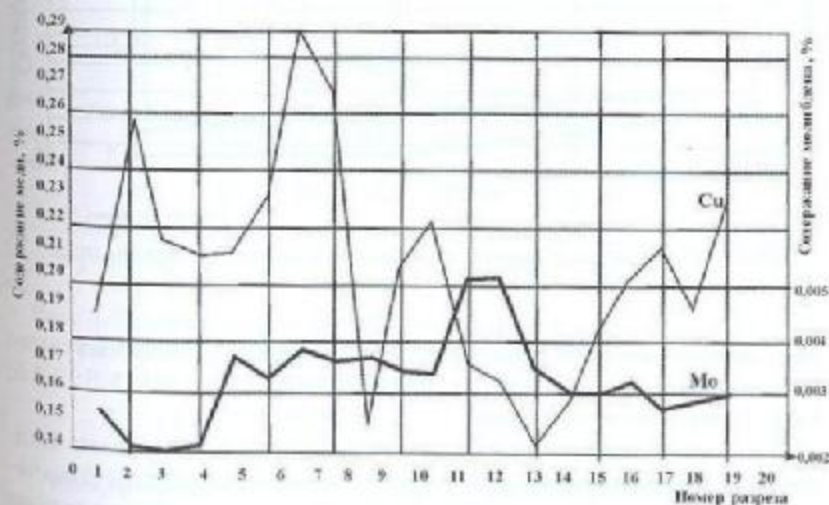


Рис. 3.5. Содержание меди и молибдена в хвостохранилище по разрезам

дамбы к центру пляжа. Забор материала произведен щупом, шаг отбора – 10 м. На рис.3.5 показаны изменения содержания меди и молибдена в усредненных пробах по 20 разрезам.

Гранулометрический анализ отобранных проб свидетельствует о неравномерном характере распределения классов крупности в изучаемой зоне: наиболее крупные пески расположены на расстоянии 40 м от дамбы, тонкие - на расстоянии 70 -100 м. Максимальное содержание меди, золота, серебра, молибдена обнаруживается в материале придамбовой сорокаметровой зоны. С увеличением расстояния от дамбы к центру пляжа содержание металлов (рис.3.6) и крупность хвостов снижаются. Вместе с тем, имеет место концентрация металлов в классе +0,2 мм по всей пляжной зоне. Содержание серы, железа, каль-

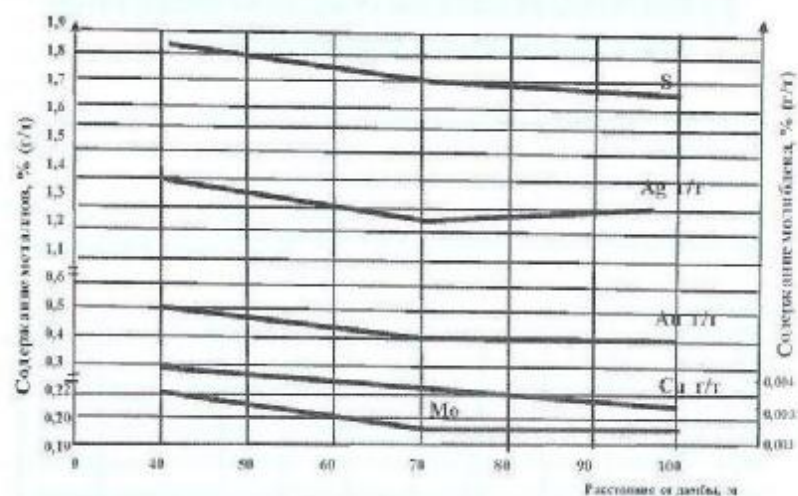


Рис. 3.6. Содержание металлов по пляжу хвостохранилища (по 12 пробам)

ция, магния, кремнезема и глинозема в хвостах относительно равномерное и составляет в среднем (%): 1,7; 4,63; 1,5; 2,15; 66,3; 10,86 соответственно.

Проведенный на отобранных пробах фазовый анализ медных минералов позволяет сделать вывод о снижении количества сульфидных соединений меди в хвостах по мере удаления от дамбы к центру пляжа. Средний показатель сульфидности составляет 74,5%, в том числе первичные сульфиды - 53,8%.

Лабораторные испытания обогатимости частных проб хвостов проведены на стандартном режиме в открытом цикле при измельчении исходного материала до 55 и 70% класса -0,07 мм. Средние показатели извлечения металлов в черновой коллективный концентрат составляют:

- при измельчении до 55% кл.-0,074 мм: меди - 57,6%, золота - 66%, серебра - 63%;
- при измельчении до 70% кл.-0,074мм: меди - 65,1%; золота - 77,8%; серебра - 72,8%.

Среднее содержание металлов в черновом концентрате: меди - 1,7%; золота - 4,1 г/т; серебра - 13,5 г/т; кремнезема - 45%.

При постановке и анализе результатов флотационных экспериментов на частных пробах выявлена тенденция снижения извлечения металлов из хвостов (рис. 3.7) удалением от дамбы места отбора.

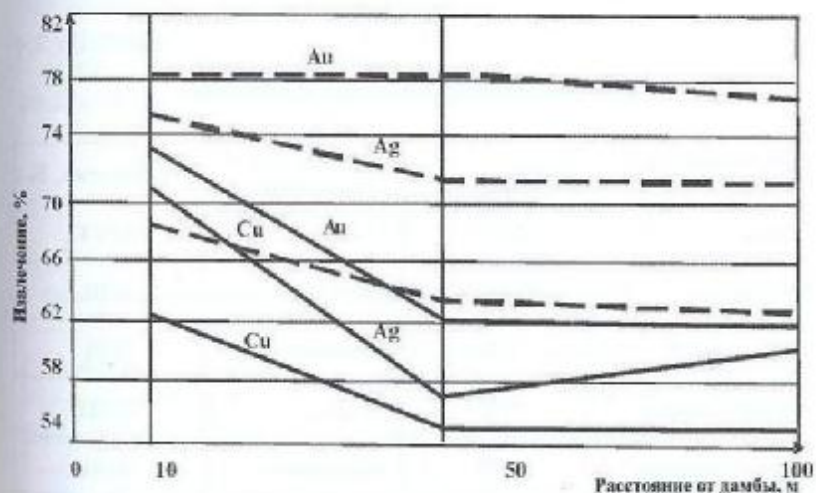


Рис. 3.7. Зависимость извлечения металлов из хвостов хвостохранилища №1 от точек отбора проб дамбы к центру пляжа где:

- загрубленный помол
- - тонкий помол

Лабораторные и полупромышленные испытания обогатимости лежащих хвостов проведены на крупнотоннажной (около 3000 т) пробе, отобранной с четырех разрезов стометровой пляжной зоны.

Проба представлена преимущественно силикатсодержащими нерудными минералами с подчиненным количеством нерудных карбонатов, ангидрита, рудных минералов. Из последних преобладает пирит, мартит, гидроксиды железа, в несколько меньшем количестве находится халькопирит. Прочие минералы резко подчинены и встречаются в виде единичных зерен.

Полезные минералы фиксируются, главным образом, в виде свободных зерен и в сростании с нерудными. Размер поперечника выделений: халькопирита - 0,01-0,1 мм, молибденита - 0,2 мм, пирита - 0,005-0,9 мм. В табл. 3.4, 3.5 показаны химический состав пробы и фазовые составляющие медных минералов.

В лабораторном масштабе проведены испытания по обогатимости хвостов различными методами:

Таблица 3.4

Химический состав проб хвостов

Наименования компонентов	Количество, %	Наименования компонентов	Количество, %
Медь	0,195	Цинк	0,014
Молибден	0,0032	Свинец	0,10
Сера общая	1,50	Мышьяк	0,05
Железо общее	4,65	Ртуть	0,002
Оксид кальция	1,75	Золото, г/т	0,40
Оксид магния	1,85	Серебро, г/т	1,92
Оксид алюминия	11,70	Оксид кремния	66,90
Фосфор	0,079	Кадмий	0,0
Оксид калия	3,84	Прочие	7,0
Оксид натрия	0,44	Итого:	100

- гравитационным, с использованием отсадочной машины, винтового сепаратора, концентрационного стола;
- гидрометаллургическим, с применением прямого цианирования в среде цианистого натрия;
- флотационным.

Максимальное извлечение из хвостов полезных компонентов достигнуто при флотационном обогащении.

Разработка режима флотации лежалых хвостов проведена методом многофакторного планирования экспериментов. На основании полученных результатов установлен режим флотации, позволяющий достичь максимально возможного извлечения металлов:

- тонина помола - 68-70% кл.-0,071 мм в известковой среде при pH - 9,0-9,2.
- реагентный режим: карбамид - 40 г/т; сернистый натрий - 70-75 г/т; бутиловый ксантогенат - 15 г/т; Т-80 - 40 г/т.
- продолжительность флотации - 15 мин.

При реализации разработанного режима флотации по стандартной схеме получен коллективный концентрат с содержа-

Таблица 3.5

Фазовый состав медных минералов

Окисленные минералы меди, %		Сульфидные минералы меди, %				Медь факт., %	Медь общая, %		
свободные		связанные		вторичные сульфиды				первичные сульфиды	
абсол.	относ.	абсол.	относ.	абсол.	относ.	абсол.	относ.		
0,02	10,53	0,02	10,53	0,02	10,53	0,13	68,41	0,19	0,19
Сульфидность - 78,94%									

нием меди - 11,66%, молибдена - 0,125%, золота - 20 г/т, серебра - 76,64 г/т и извлечением 71,19%; 48,33%; 58,0% и 48,06% соответственно.

Разработанная технология обогащения лежалых хвостов испытана в полупромышленных условиях опытной обогатитель-

Таблица 3.6

Сравнительные показатели флотационной переработки лежалых хвостов по различным технологиям

Наименование показателей	Технология Механобра				Стандартная технология				Разработанная технология			
	тонна помола, % класса - 0,071 мм				тонна помола, % класса - 0,071 мм				тонна помола, % класса - 0,071 мм			
	46	57*	66	67**	48	58	67	67**	67	78	67	78
Переработано лежалых хвостов, т	236	116	130	150	276	274	230	150	150	150	155	148
Выход конц., %	1,75	2,77	1,48	1,22	0,94	0,99	0,82	1,22	1,50	1,50	1,50	1,44
Содержание в колл. конц., %:												
медь	6,81	4,04	8,65	11,3	11,78	13,24	10,58	11,3	10,44	10,03	10,03	10,60
молибден	0,10	0,062	0,024	0,175	0,107	0,114	0,175	0,145	0,126	0,13	0,13	0,135
золото	12,6	8,6	15,0	20,0	16,0	10,0	20,0	18,0	16,0	10,5	10,5	16,44
серебро	28,0	20,0	40,0	57,5	57,5	61,5	86,0	52,5	44,0	48,5	48,5	46,0
Извлечено в колл. конц., %:												
медь	56,33	62,19	65,52	68,97	58,29	65,34	68,67	68,97	71,18	72,48	72,48	72,0
молибден	58,33	57,25	61,17	49,14	33,53	38,9	47,83	49,14	52,68	54,16	54,16	54,0
золото	52,5	55,4	55,5	41,0	37,6	39,6	41,0	54,9	60,0	61,88	61,88	55,6
серебро	24,5	27,7	29,6	32,8	27,62	30,44	32,8	35,58	37,08	38,75	38,75	32,0

Примечание: * - при доводке - одна перемычка пенного продукта основного цикла.
 ** - сниженный расход извести до остаточной СаО во II перемычке - 300 мг/л.

ной фабрики, производительность которой составляет 50 т/сутки.

Проведены флотационные испытания трех сравнительных вариантов технологий:

- базовая (стандартная, действующая на медной обогатительной фабрике);
- предложенная институтом «Механобр»;
- предложенная авторским коллективом.

Показатели испытаний приведены в табл. 3.6.

Максимальное извлечение металлов при флотационном обогащении лежалых хвостов достигнуто по разработанной авторской технологии.

В 1999 г. институт «СредазНИПИпромтехнология» разработал ТЭО «Комплекс по добыче и переработке хвостовых отложений хвостохранилищ №1 МОФ АГМК» производительностью 5,5 млн.т в год. Институтом проработаны два конкурсных варианта переработки хвостовых отложений:

I-вариант - с приобретением технологического оборудования для обогатительной фабрики фирмы «Круп Полизаус» (Германия);

II-вариант - с приобретением оборудования, поставляемого фирмой «Сведала» (Швеция).

В ТЭО на основании технологического регламента, разработанного институтом «Узнипроцветмет», заложены показатели: переработка хвостов - 5,5 млн.т в год, выпуск в год в коллективном концентрате: меди-5600 т, золота - 862 кг, молибдена-79,2 т, серебра 2152 кг, измельчение хвостов 68% по кл. -74 мкм.

Содержание в коллективном медно-молибденовом концентрате меди-10,0%, молибдена-0,126%, золота-14,53 г/т, серебра-40 г/т. Извлечение в коллективный концентрат: меди-67,07%, молибдена-45,0%, золота-55,2%, серебра-35,2%.

В результате произведенных расчетов выявлено, что проектируемая фабрика является экономически нерентабельной. Годовой убыток составит по I-варианту - 9533 тыс. долл. США; по II-варианту - 8143 тыс. долл. США.

Из полученных результатов необходимо сделать вывод, что технология переработки хвостов обогащения сульфидных медно-молибденовых руд должна быть малооперационной, дешевой и только таким образом можно создать экологически эф-

фективное производство. Таким способом являются быстро развивающиеся в последние десятилетия биологические технологии с использованием возможностей микроорганизмов и их комбинации с химическими процессами.

ГЛАВА 4

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТХОДОВ ГОРНО- МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

- 4.1. *Микробиологическое исследование отходов горно-металлургического производства*
- 4.2. *Исследование бактериального выщелачивания меди из отходов меднообогатительной фабрики*
- 4.3. *Полупромышленные испытания бактериального выщелачивания меди из отходов меднообогатительной фабрики*
- 4.4. *Опытно-промышленные испытания бактериального выщелачивания меди из отходов меднообогатительной фабрики*
- 4.5. *Исследование особенности разрушения рудных минералов в процессе кучного биовыщелачивания*
- 4.6. *Исследования по выделению меди из продуктивных растворов бактериального выщелачивания*

С возрастанием объёмов добычи полезных ископаемых и систематическим ухудшением горно-геологических условий разработки месторождений и, соответственно, ухудшением качества добываемого сырья, увеличивается количество отходов на горнодобывающих и перерабатывающих предприятиях, а всё возрастающая потребность народного хозяйства в металле требует расширения сырьевой базы цветной металлургии. Вовлечение в производство низкосортного минерального сырья даст Узбекистану дополнительно сотни тонн цветных металлов.

Биогеотехнология металлов – наука об извлечении металлов из руд, концентратов, горных пород и растворов под воздействием микроорганизмов и их метаболитов. Составными частями ее являются: биогидрометаллургия или бактериальное выщелачивание металлов, обогащение руд и биосорбция металлов из растворов. Наиболее изученными в области биогидрометаллургии являются процессы кучного и подземного выщелачивания меди, цинка, урана и ряда других металлов. Эта технология уже успешно применяется в ряде стран мира, таких как США, Канада, ЮАР, Болгария, Мексика, Чили, Португалия, Россия и др. Себестоимость меди, получаемой этим методом, в 1,5-2 раза меньше, чем традиционными способами. Процессы чанового выщелачивания являются относительно новыми и разрабатываются для извлечения ценных металлов из упорных труднообогатимых руд и концентратов [12-13, 88].

Бактериальные методы выщелачивания относятся к одному из современных направлений научно-технического прогресса в области переработки минерального сырья – биотехнологии металлов или биогидрометаллургии, которая позволяет вовлечь в переработку бедные и труднообогатимые руды, значительно повысить комплексность использования этого сырья и обеспечить эффективную защиту окружающей среды. Постоянно растущая потребность в металлах и повышение на мировом рынке цен на цветные металлы приводит к необходимости использования бедных руд, месторождений, залегающих на больших глубинах, отвалов и отходов горнодобывающих предприятий.

Отвалы некондиционных забалансовых окисленных руд Амалькского рудного поля, количество которых в настоящее время превышает 140 млн.т (13 млн.т отвальные шлаки медеплавильного производства, более 100 тыс.т - отходы цинкового производства и 962,4 млн.т – хвосты обогатительных фаб-

рик) являются одним из дополнительных резервов сырьевой базы ОАО «Амалькский горно-металлургический комбинат» (АГМК).

До недавнего времени переработка отходов не велась из-за экономически невыгодных технологических схем и в итоге – запасы отходов, сконцентрированных в виде отвалов балансовых и забалансовых руд, хвостохранилищ и шлакоотвалов, составляют один из видов минеральных ресурсов и классифицируются как техногенные месторождения [29, 87].

Техногенные месторождения обычно складываются вблизи горно-металлургических предприятий и составляют в настоящее время сотни миллионов тонн, создают уникальные по своим характеристикам ниши для формирования специфических биоценозов микроорганизмов, обладающих рядом особенностей.

Характерной особенностью данного вида сырья является его легкодоступность, все руды находятся на поверхности и залегают компактно и, соответственно, не требуют больших затрат на добычу, т.е. отпадает самый трудоёмкий и дорогостоящий процесс – извлечение пород из монолитного массива и его измельчение. Наличие в них высоких остаточных содержаний металлов и близость развитой инфраструктуры по добыче и переработке руд позволяет поднять вопрос об их использовании для переработки [89].

Разработка новых эффективных методов переработки минерального сырья является одним из определяющих факторов научно-технического развития.

В последние годы наблюдается тенденция к снижению содержания металлов и усложнению минерального состава перерабатываемого рудного сырья, к возрастанию требований к охране окружающей среды. Постоянно растущая потребность в металлах приводит к необходимости использования бедных руд, месторождений, залегающих на больших глубинах, отвалов и отходов горнодобывающих предприятий.

Одним из подходов к решению этих задач является применение биогеотехнологии – науки об извлечении металлов из руд, концентратов, горных пород и растворов под воздействием микроорганизмов или их метаболитов.

Показано, что не только бедное сырьё, но и концентраты выгодно перерабатывать с использованием микроорганизмов, например, при переработке халькопиритных медных концент-

ратов. Извлечения меди при выщелачивании только серной кислотой без использования бактерий составляли 88-92% для окисленной руды и 45-55% - для вторичных сульфидов, общее извлечение меди - 60-65%. При бактериально-химическом выщелачивании общее извлечение меди увеличивалось до 84-90%, при этом один и тот же процесс используется для переработки окисленных и сульфидных руд.

Таким образом, одним из перспективных подходов к решению задач переработки отходов горно-металлургического производства, в том числе хвостов флотации, является применение биоготехнологии.

В данной главе приводятся результаты исследований, выполненных под руководством автора монографии, по разработке технологии бактериального выщелачивания отходов горно-металлургического производства [90-105].

4.1. Микробиологическое исследование отходов горно-металлургического производства

В биогидрометаллургии в основном используются бактерии, окисляющие двухвалентное железо, серу и ее различные восстановленные формы, сульфидные минералы и играющие большую роль в круговороте элементов в природе. Классификация наиболее часто используемых в биотехнологии металлов микроорганизмов приведена в табл. 4.1.

В рудных месторождениях, кроме этих микроорганизмов, встречаются и другие, которые обитают в широком диапазоне pH (от 0,5 до 10) и населяют практически все экологические ниши месторождений сульфидосодержащих руд [50-51]. Тионовые бактерии рода *Acidithiobacillus* являются строгими аэробами, способными развиваться только при наличии свободного кислорода. Для своей жизнедеятельности эти микроорганизмы используют реакции окисления неорганических соединений, протекающие с поглощением кислорода.

Наиболее важным свойством тионовых бактерий является их способность участвовать в окислении сульфидных минералов и регенерации химических окислителей. Наибольшее практическое значение в процессах бактериального окисления и выщелачивания отводится железозакисляющим микроорганизмам *Acidithiobacillus ferrooxidans*, присутствующим повсе-

стно в месторождениях сульфидных, сульфидосодержащих угольных, золотых, урановых и других руд, растущих при pH 1,3-2,8.

Постоянными спутниками бактерий *A. ferrooxidans* являются *Acidithiobacillus thiooxidans*, которые были открыты в 1922 г. Ваксманом и Иоффе. Эти бактерии также являются ацидофильными. Источник энергии для них - сера и ее восстановленные формы. Встречаются бактерии повсеместно в сульфидных и серных месторождениях. Условия их жизнедеятельности такие же, как и у бактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans*, поэтому они постоянно присутствуют вместе.

Для бактерий *A. acidophilus* (organoparus) источником энергии является элементарная сера, которую они окисляют при pH 3,0 и температуре 25-30°C. Азот эти бактерии употребляют

Таблица 4.1

Основные виды микроорганизмов, используемых в процессах биогидрометаллургии

Микроорганизмы	Род микроорганизмов	Область применения
Микроорганизмы, окисляющие железо (II), серу и сульфидные минералы	<i>Acidithiobacillus</i>	Бактериальное выщелачивание металлов из руд и концентратов
	<i>Leptospirillum</i>	
	<i>Sulfobacillus</i>	
	<i>Sulfolobus</i>	
Сульфатредуцирующие бактерии	<i>Desulfovibrio, Desulfomonas, Desulfobalbus, Desulfobacter</i> и др.	Очистка сточных вод, осаждение металлов, флотация
	<i>Siderocapsa, Metallogenium, Galionella, Spirothrix, Leptothrix</i>	Очистка сточных вод
Бактерии, окисляющие железо и марганец	<i>Pseudomonas, Bacillus</i> и др.	Очистка сточных вод, выщелачивание марганца
Бактерии, восстанавливающие и окисляющие марганец и железо	<i>Pseudomonas arsenitoxidans, Bacillus Alcaligenes eutrophus</i>	Очистка промышленных сточных вод
Бактерии, восстанавливающие Cr^{6+}	<i>Pseudomonas dechromaticans</i>	Очистка сточных вод
Микроорганизмы, растворяющие, аккумулирующие и осаждающие золото	<i>Bacillus</i> и <i>Pseudomonas</i> , дрожжи, микелиальные грибы, водоросли	Растворение, сорбция и осаждение золота
Микроорганизмы, разрушающие силикаты	<i>Aspergillus niger, Bacillus thuringiensis, лишайники</i> и др.	Обескремнивание бокситов, извлечение титана, алюминия, урана из силикатных руд
Микроорганизмы, аккумулирующие металлы	Водоросли, гетеротрофные бактерии, актиномицеты, дрожжи, микелиальные грибы	Извлечение металлов из растворов, очистка сточных вод, сорбция металлов

из NH_4^+ и мочевины. В конструктивном метаболизме источниками углерода для них, помимо уксусной кислоты, являются глюкоза, галактоза, фруктоза и ксилоза.

Acidithiobacillus-подобные бактерии принимают участие в окислении двухвалентного железа, элементарной серы, сульфидных минералов, начиная с температуры более 40°C . Оптимальной для них является температура 50°C . Выделяются они в местах разогрева сульфидных руд, в горячих источниках при температуре 43°C и pH 2,7, в термах при температуре до 64°C и pH 4,3. Для этих бактерий источником углерода могут служить дрожжевой экстракт, глутатион, цистеин и цистин.

Бактерии рода *Leptospirillum* широко распространены в месторождениях сульфидных руд вместе с *Acidithiobacillus thiooxidans*. Эти вибрионы, спирали и шаровидные бактерии окисляют только железо и пирит при температуре 30°C .

Микроорганизмы рода *Sulfobacillus*, *Sulfolobus* (*Acidocaldarius*, *Acidianus*, *S.thermosulfidooxidans*, *S. acidophilus*, *Acidomicrobium ferrooxidans*) относятся к термофильным микроорганизмам, которые окисляют элементарную серу, железо и сульфидные минералы при температуре от 55°C до 90°C .

Сульфатредуцирующие бактерии восстанавливают сульфаты до сероводорода в анаэробных условиях. Они широко распространены в почвах, водах, геотермальных областях, нефтяных месторождениях. Их рост сопровождается образованием сероводорода, который осаждает металлы и подавляет окислительные процессы в отвалах и рудных телах. Эти бактерии играют важную роль в осаждении металлов в отстойниках и прудках, что позволяет использовать их для очистки сточных вод от металлов.

Сульфатредуцирующие бактерии могут использовать в качестве доноров электронов органические соединения и молекулярный водород. Акцепторами являются сульфит и некоторые соединения серы, которые восстанавливаются до сульфида. Основные представители сульфатредуцирующих бактерий относятся к родам *Desulfovibrio*, *Desulfomonas*, *Desulfobulbus*, *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfobacterium* и др.

К бактериям, участвующим в выщелачивании марганца, т.е. его восстановлении относятся, прежде всего, *Bacillus subtilis*, *Bacillus macerans*, *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus* spp. и др. В процессе бактериального ферментативного окис-

ления марганца могут участвовать представители рода *Metallogenium*, которое катализируется оксидазами с передачей электронов на кислород посредством цитохромов. Неферментативное окисление происходит под воздействием метаболитов некоторых микроорганизмов.

В группу железобактерий, могущих окислять железо, входят многочисленные гетеротрофы, фототрофы, микроводоросли и другие микроорганизмы, которые способны образовывать осадки железа.

Таким образом, несмотря на многочисленные исследования по расширению спектра геохимически активных микроорганизмов, на сегодняшний день основной культурой, используемой в промышленных масштабах по выщелачиванию меди, урана и вскрытию золота из сульфидных минералов, является *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Правда, следует отметить, что в последнее время особое внимание уделяется ацидофильным термофильным бактериям, которые, как показывает ряд исследований, в значительной степени интенсифицируют процесс биовыщелачивания.

Развитие микробных сукцессий в рудах зависит от многих естественных и искусственно созданных факторов. Состав и их свойства взаимно определяются сложными трофическими связями и средой обитания. Чем динамичнее среда, тем активнее окислительное воздействие специфических ассоциаций бактерий на минералы. Поэтому очень важно иметь дикие штаммы бактерий, выделенные из природного субстрата.

В связи с этим была разработана методика и проведены исследования по изучению микробиоценоза и биогеохимических процессов, происходящих в отвалах некондиционных сульфидных и смешанных руд месторождения Кальмакыр и хвостохранилища № 1 МОФ АГМК (табл. 4.2). Целью исследований явилось определение пригодности различных видов нетрадиционного медьсодержащего сырья (текущих хвостов флотации МОФ, лежащих хвостов и пиритного концентрата, полученного при флотационном обогащении текущих хвостов) к переработке биотехнологическими методами.

Исследования генофонда микроорганизмов отвалов некондиционных сульфидных и смешанных руд месторождения Кальмакыр и хвостохранилища № 1 проводили в различное время года (зимой и весной). Пробы отбирали из различных участков хвостохранилища и отвалов и на различной глубине.

Таблица 4.2
Микробиологическое исследование отвалов некондиционных руд месторождения Кальмакыр и хвостохранилища № 1 МОФ

Место отбора проб	Время отбора проб	Шифр проб	pH	Влаж-ность, %	9 К	Феррити-он	Ваксе-манн	Численность бактерий на питательных средах, кл/мл				Матинга	
								Среда для L. ferrooxidans	Среда для S. thermosulfidooxidans	Липецка	Бакларуд		
Отвал	Весна	ВО-1	1,5	Жидкая	6,0x10 ³	-	2,5x10 ⁶	6,0x10 ³	2,5x10 ¹	Н/о	Н/о	Н/о	2,5x10 ⁸
Отвал	Весна	ВО-2	2,3	70,42	2,5x10 ³	-	2,5x10 ⁶	2,5x10 ³	2,5x10 ¹	Н/о	Н/о	Н/о	2,5x10 ⁸
Отвал	Весна	ВО-3	1,5	7,36	Н/о	-	2,5x10 ⁶	6,0x10 ³	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	6,0x10 ⁸
Отвал	Весна	ВО-4	2,0	43,75	3,0x10 ³	-	2,5x10 ⁶	2,5x10 ³	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	6,0x10 ⁸
Отвал	Весна	ВО-5	1,3	10,08	3,0x10 ³	-	2,5x10 ⁶	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	3,0x10 ⁸
Отвал	Весна	ВО-6	1,0	33,89	2,5x10 ³	-	2,5x10 ⁶	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о
Отвал	Весна	ВО-7	2,0	3,25	2,5x10 ³	-	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	6,0x10 ⁸
Отвал	Весна	ВО-8	1,5	3,41	2,5x10 ³	-	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	6,0x10 ⁸
Хв. №1	Весна	ВХ-1	7,5	1,12	2,5x10 ³	-	2,5x10 ³	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	6,0x10 ⁸
Хв. №1	Весна	ВХ-2	8,0	2,09	2,5x10 ³	-	2,5x10 ³	2,5x10 ³	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	5,0x10 ⁸
Хв. №1	Весна	ВХ-3	8,5	2,08	2,5x10 ³	-	5,0x10 ³	2,5x10 ³	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	5,0x10 ⁸
Хв. №1	Весна	ВХ-4	7,0	2,64	2,5x10 ³	-	Н/о	2,5x10 ³	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	5,0x10 ⁸
Хв. №1	Весна	ВХ-5	7,0	2,27	2,5x10 ³	-	2,5x10 ³	2,5x10 ³	2,5x10 ³	2,5x10 ¹	2,5x10 ¹	Н/о	2,5x10 ⁸
Хв. №1	Весна	ВХ-6	8,0	2,53	2,5x10 ³	-	6,0x10 ³	2,5x10 ³	2,5x10 ³	Н/о	Н/о	Н/о	2,5x10 ⁸
Хв. №1	Весна	ВХ-7	7,5	36,83	Н/о	-	2,5x10 ³	2,5x10 ³	2,5x10 ³	Н/о	Н/о	Н/о	2,5x10 ⁸
Хв. №1	Весна	ВХ-8	7,5	44,57	Н/о	-	Н/о	Н/о	2,5x10 ³	Н/о	Н/о	Н/о	2,5x10 ⁸
Хв. №1	Зима	ЗХ-1	8,0	15,45	-	5,0x10 ³	-	-	-	2,5x10 ¹	2,5x10 ¹	Н/о	2,5x10 ⁸
Хв. №1	Зима	ЗХ-2	8,0	10,73	-	6,0x10 ³	-	-	-	6,0x10 ¹	6,0x10 ¹	Н/о	2,5x10 ⁸
Хв. №1	Зима	ЗХ-3	7,5	10,91	-	2,5x10 ³	-	-	-	2,5x10 ¹	2,5x10 ¹	Н/о	5,0x10 ⁸
Хв. №1	Зима	ЗХ-4	8,0	9,29	-	2,5x10 ³	-	-	-	2,5x10 ¹	2,5x10 ¹	Н/о	5,0x10 ⁸
Хв. №1	Зима	ЗХ-5	8,5	9,54	-	2,5x10 ³	-	-	-	2,5x10 ¹	2,5x10 ¹	Н/о	2,5x10 ⁸
Хв. №1	Зима	ЗХ-6	8,5	9,63	-	5,0x10 ³	-	-	-	2,5x10 ¹	2,5x10 ¹	Н/о	2,5x10 ⁸
Хв. №1	Зима	ЗХ-7	8,0	9,48	-	2,5x10 ³	-	-	-	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о
Хв. №1	Зима	ЗХ-8	7,5	9,59	-	Н/о	-	-	-	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о
Хв. №1	Зима	ЗХ-9	7,0	7,17	-	Н/о	-	-	-	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о
Хв. №1	Зима	ЗХ-10	7,0	6,23	-	Н/о	-	-	-	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о

Примечание: «Н/о»-не обнаружено; «-»-не определено

Окислительную активность бактерий определяли по окислению закисного железа на среде 9 К. Культивирование бактерий проводили на среде 9 К, на качалке 180 об/мин, при температуре 28-30°C, Т:Ж=1:10. Численность бактерий определяли методом серийных десятикратных разведений. Определения pH и Eh проводилось на иономере универсальном ЭВ-74.

Результаты микробиологического исследования хвостохранилища № 1 приведены в табл. 4.2, из которой видно, что pH отобранных проб колеблется от 7,0 до 8,5. Как свидетельствуют полученные данные, численность бактерий на средах Лондона, Бейеринка, Баалсруда и Маннинга незначительна, т.е. не превышает 10³ кл/мл, и зависит от влажности и глубины отбора проб. В пробах ЗХ-7, ЗХ-8, ЗХ-9 и ЗХ-10, отобранных недалеко от озера, бактерии практически не обнаруживаются. Наибольшее количество микроорганизмов было выделено на средах Бейеринка и Маннинга, что свидетельствует о наличии железа - и сероокисляющих бактерий. Чем выше количество сульфидов, тем больше численность бактерий (5,0x10³; 2,5x10³ и 6,0x10⁶ кл/мл). Наибольшей встречаемостью характеризуются *Thiobacillus thioararus* и *Thiobacillus intermedius*. *T. denitrificans* выявляется только в трех пробах и численность их незначительна.

Данные весеннего исследования хвостохранилища № 1 показывают большую обсемененность хвостов флотации по сравнению с зимним исследованием различными физиологически группами микроорганизмов, о чем свидетельствует рост бактерий на среде Маннинга.

Особо следует отметить рост бактерий на средах 9 К и Ваксмана, на средах для *Leptospirillum ferrooxidans* и *Sulfobacillus therosulfidooxidans*. В шести пробах из восьми обнаруживается *A. ferrooxidans*. Максимальная концентрация клеток *A. thiooxidans* наблюдается в пробе ВХ-5 и составляет 2,5x10³ кл/мл. В остальных пробах титр клеток варьирует в пределах 10¹ кл/мл. Численность *Leptospirillum ferrooxidans* незначительна, только в некоторых пробах количество клеток достигает 10² кл/мл. Несмотря на небольшую численность, в четырех пробах из восьми обнаруживается *Sulfobacillus therosulfidooxidans*.

Сравнивая полученные данные, можно отметить, что в весеннее время микрофлора более разнообразна и большая по

численности бактерий, чем в зимний период. Примечателен тот факт, что, несмотря на высокие показатели pH проб, были выделены ацидофильные железо- и сероокисляющие бактерии.

В отличие от микрофлоры хвостохранилища № 1 в отвалах некондиционных сульфидных и смешанных руд наблюдается развитие ацидофильных микроорганизмов и в зимнее время, причем pH проб колеблется от 1,3 до 2,1, численность *A. ferrooxidans* достигает $6,0 \times 10^6$ кл/мл, а *A. thiooxidans* - $2,5 \times 10^4$ кл/мл. Следует отметить, что практически во всех отобранных нами пробах наблюдается рост как *A. ferrooxidans*, так и *A. thiooxidans*. В весенний период в отвалах наблюдается развитие микроорганизмов на всех использованных нами средах. Рост *A. ferrooxidans* в пробе ВО-4 достигает $5,0 \times 10^8$ кл/мл, а *A. thiooxidans* - $2,5 \times 10^6$ кл/мл. Значительный рост бактерий обнаруживается и на среде Маннинга, причем численность бактерий в различных пробах варьирует от 10^1 до 10^8 кл/мл. Интересно отметить, что численность *L. ferrooxidans* и *S. Thermosulfidooxidans* в отвалах и хвостохранилище № 1 практически мало отличается, в то время как количество бактерий на других средах, выявленные в отвалах, значительно выше, чем в хвостохранилище, что, видимо, связано с влиянием флотореагентов на развитие природных микроорганизмов. Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о различных биогеохимических процессах, происходящих в отвалах некондиционных сульфидных и смешанных руд месторождения Кальмакыр и хвостохранилища № 1. Обнаружено изменение микрофлоры под действием как сезонных колебаний условий окружающей среды, так и технологических приемов обогащения, флотореагентов и др. В связи с этим можно сделать заключение о том, что в отвалах развиваются различные физиологические группы микроорганизмов, в том числе *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *L. ferrooxidans* и *S. thermosulfidooxidans*, за счет жизнедеятельности которых pH рудничных вод снижается до 1,3-1,5.

Напротив, в хвостохранилище, где pH среды колеблется в пределах 7,0-8,5, наибольшее распространение имеют нейтрофильные авто- и гетеротрофные бактерии, что, видимо, связано с высоким содержанием органических веществ. Наличие ацидофильных микроорганизмов свидетельствует о микробиальном развитии бактерий на сульфидных минералах.

В результате микробиологического исследования техногенных месторождений Амааыкского рудного поля было получено 12 накопительных культур *A. ferrooxidans*, 3- *A. thiooxidans*, 2-*L. ferrooxidans* и 3-*S. Thermosulfidooxidans*. Из выделенных 12 культур *T. ferrooxidans* наиболее активной по окислению железа оказалась *A. ferrooxidans*-4, которая была использована в дальнейших исследованиях при выщелачивании меди из текущих и лежащих хвостов флотации и пиритного концентрата, полученного при флотационном обогащении хвостов МОФ на опытно-обогатительной фабрике АГМК. Пиритный концентрат содержал (%): меди-0,59; молибдена-0,0180; золота - 3,5 г/т; серебра -14,5 г/т; оксида кремния-10,7 г/т; оксида кальция-0,67 г/т; оксида магния 0,79 г/т; оксида алюминия-2,19 г/т; серы (общей)-46,1 г/т; железа (общего)-37,2 г/т; серы пиритной-25,04 г/т; железа трехвалентного-16,23 г/т; железа двухвалентного-20,97 г/т.

4.2. Исследование бактериального выщелачивания меди из отходов меднообогатительной фабрики

При разработке технологии бактериального выщелачивания меди и других ценных компонентов из отходов МОФ (рис. 4.1) возможны два варианта:

- 1) непосредственное бактериальное выщелачивание из текущих и лежащих отходов;
- 2) бактериальное выщелачивание из сульфидных концентратов, полученных в результате флотации из отходов МОФ.



Рис. 4.1. Главный корпус медной обогатительной фабрики

По первому варианту разработана методика и проведены исследования по определению оптимальных параметров бактериального выщелачивания меди из текущих и лежащих отходов МОФ. В экспериментах использовали ацидофильную ассоциацию *A. ferrooxidans*-4,

адаптированную к текущим и лежащим хвостам флотации путем многократных пересевов на среду 9 К, в которую вместо железа добавляли хвосты флотации при различном соотноше-

нии Т:Ж= 1:15; 1:10; 1:7,5; 1:5; 1:4. Установлено, что для выщелачивания меди из лежалых отходов дополнительного подкисления среды 9 К не требуется, в то время как для текущих отходов необходимо подкисление среды 9 К концентрированной серной кислотой из расчета 1,2 мл серной кислоты на 200 мл пульпы с текущими отходами при соотношении Т:Ж=1:10.

Изучена динамика роста культуры *A. ferrooxidans*-4 при культивировании на среде 9 К, на качалке, температуре 28-30 °С, исходном значении рН=1,8-2,0, исходном Eh-420 мВ, Т:Ж=1:5. Определены основные параметры выщелачивания меди и железа, которые представлены на рис. 4.2.

На текущих хвостах флотации отмечается снижение рН среды от 2,5 до 1,8, а на лежалых - от 2,3 до 1,5, в то же время наблюдается увеличение Eh от 390 мВ до 610 мВ как для текущих, так и для лежалых отходов. Окисление Fe²⁺ в среде с лежалыми хвостами происходит заметно активнее, чем на среде с текущими хвостами, что свидетельствует о природной деструкции сульфидных минералов, входящих в состав лежалых хвостов.

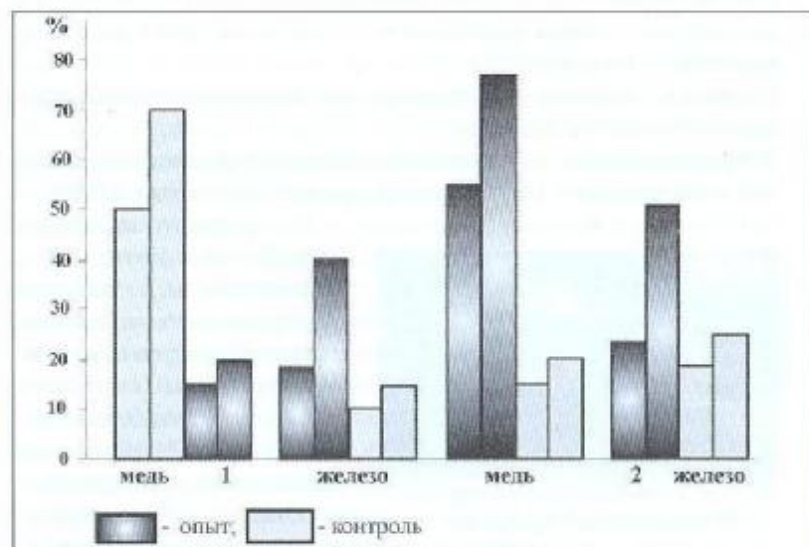


Рис. 4.2. Выщелачивание меди и железа из текущих и лежалых хвостов флотации культурой *A. ferrooxidans*-4: 1 - текущие отходы; 2 - лежалые отходы

Кривые выщелачивания меди из текущих и лежалых хвостов флотации имеют, аналогично выщелачиванию меди из пиритного концентрата, два пика на 6-8-е сутки и 11-13-е сутки. Извлечение меди из текущих хвостов составляет 56-68%, а из лежалых - 63-75% за 15 суток выщелачивания.

Следует при этом отметить, что в контрольных вариантах, в которых выщелачивание проводили подкисленной водой без бактерий, извлечение меди и железа за 15 дней не превышало 18-25 и 12-16% для текущих хвостов и 20-25% - для лежалых.

Таким образом, проведенные нами исследования по бактериальному выщелачиванию меди из текущих и лежалых хвостов флотации показали их пригодность к переработке биотехнологическим методом.

Проведены исследования по бактериальному выщелачиванию меди из текущих и лежалых хвостов флотации, а также кеков после тиосульфатного выщелачивания благородных металлов в колонках. Выщелачивание проводили культуральной

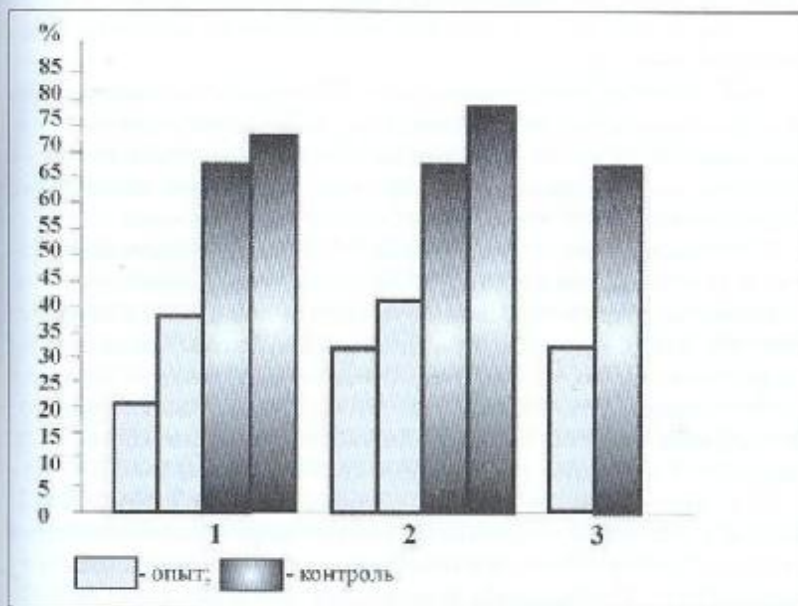


Рис. 4.3. Выщелачивание меди из различных хвостов флотации культурой *A. ferrooxidans*-4 в колонках за 30 дней: 1 - текущие; 2 - лежалые; 3 - кек после тиосульфатного выщелачивания

жидкостью с содержанием железа 2,8-3,2 г/л в режиме 0,5 и 0,75л по типу проток-пауза. Результаты экспериментов по выщелачиванию меди из отходов представлены на рис. 4.3. Интересно отметить, что за первые шесть циклов выщелачивания из лежалых отходов извлечено более трети всей меди, что, видимо, связано с природным окислением сульфидных минералов, в частности, халькопирита и пирита, входящих в состав хвостов флотации МОФ. Извлечение меди из лежалых хвостов по данным проведенных экспериментов составляет 82 и 76,4% при режиме выщелачивания 0,5 и 0,75 л культуральной жидкости. Аналогичные эксперименты по бактериальному выщелачиванию меди были проведены также на кеке после тиосульфатного выщелачивания благородных металлов, предоставленного нам Институтом «Узنيпроцветмет». Эксперименты проводили по той же технологии, что и для текущих и лежалых хвостов - в колонках. По предварительным данным, в шести литрах раствора, пропущенного через колонку в течение 12 циклов, содержание меди составляет 0,24 г/л. Общее количество извлеченной меди при этом равно 1,44 г, что в пересчете на всю колонку составляет 77,4% за 12 циклов выщелачивания.

На основании проведенных исследований установлено, что при бактериальном выщелачивании меди за 30 дней из текущих и лежалых хвостов флотации МОФ и кека после тиосульфатного выщелачивания благородных металлов извлечение меди составляет 68-72; 72-80 и 74,4% соответственно.

По второму варианту отобрано 200 проб из различных участков хвостохранилища №1 МОФ АГМК. Результаты гранулометрического, фазового и химического анализов показали следующее. Более крупные фракции расположены возле дамбы на расстоянии до 40 м от нее. Среднее содержание меди по всему пляжу 0,2%, молибдена - 0,0033%. Остальные компоненты распределены по площади хвостохранилища более равномерно. Их среднее содержание составляет (%):S - 1,74; Ag - 1,23г/т; Fe - 4,63; CaO + MgO - 3,65; Al₂O₃ - 10,9; SiO₂ - 66,3. Высокое содержание золота (0,4 г/т) обнаруживается вблизи дамбы. К центру хвостохранилища его содержание снижается до 0,2 г/т. Сульфидность хвостов колеблется от 52 до 94% (в среднем - 83%). Лабораторные опыты по флотационному обогащению отобранных проб проводили в открытом цикле по фабричному режиму на водопроводной воде. Химический

состав отвальных хвостов МОФ, медного и пиритного концентратов, полученных при их флотации, и отходов флотации представен в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Химический состав продуктов флотации

Наименование продуктов	Содержание, %								
	Cu	Mo	Au, г/т	Ag, г/т	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S _{св.}	S _{ср.}	Fe _{св.}
Медный концентрат	10,44	0,123	16,0	44,5	10,9	2,72	35,9	25,0	32,9
Хвосты медной флотации	0,064	0,002	0,162	1,15	68,1	11,4	0,44	0,25	3,9
Пиритный концентрат	0,65	0,18	3,5	14,5	10,7	2,2	46,1	29,4	37,2
Хвосты пиритной флотации	0,048	0,0018	0,189	2,18	69,2	12,4	0,37	0,32	3,8
Исходные лежалые хвосты	0,20	0,003	0,5	1,6	65,7	13,8	1,7	1,0	4,9

Для проведения бактериального выщелачивания флотационных концентратов была отобрана наиболее активная культура *Acidithiobacillus ferrooxidans*-4, выделенная из отвала АГМК, на котором в 1980-х годах проводилось бактериальное выщелачивание меди. Культуру адаптировали к исследуемым концентратам методом многократных пересевов на среде 9К, в состав которой вместо железа добавляли флотационные концентраты в различных соотношениях Т:Ж. Анализ железа и серы проводился в соответствии с методиками [174, 175, 176]. Установлено, что и медный, и пиритный флотационные концентраты пригодны к переработке методом бактериального выщелачивания. В оптимальных условиях процесса (температура 28-32°C, Т:Ж=1:10, рН=1,842) извлечение меди из концентратов составляет 63-78 и 51-64% соответственно (рис. 4.4).

Анализ кеков бактериального выщелачивания показывает, что содержание сульфидной серы в процессе культивирования бактерий на среде с флотоконцентратами резко снижается, что свидетельствует о биодеструкции сульфидных минералов и связанном с этим вскрытии золота, тонковкрапленного в пирите и халькопирите, которое можно извлекать методом цианирования или тиосульфатного выщелачивания.

На основе проведенных исследований разработан и экспериментально проверен способ Патент UZ IAP 02800 переработки хвостов меднообогатительных фабрик, зарегистрированный в государственном реестре от 16.06.2005 г. в г. Ташкенте. Задачей изобретения [105] является создание эффективного, экологически безвредного способа переработки хвостов основ-

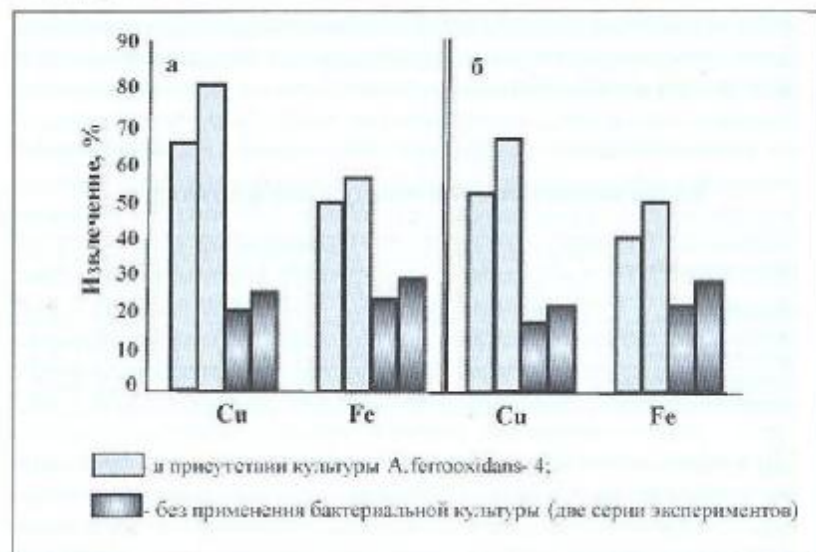


Рис. 4.4. Результаты выщелачивания медного (а) и пиритного (б) концентратов

ной флотации меднообогатительных фабрик при замкнутом водообороте. Переработку осуществляют в следующей последовательности. Хвосты основной флотации отсыпают в кучу, сырье замачивают водой из расчета 0,2 л воды на 1 кг хвостов и закисляют водным раствором серной кислоты (плотностью 1,84 кг/см³) при расходе 20 г на 1 кг хвостов. Контактное с водой и последующее закисление осуществляют подачей воды и водного раствора кислоты в верхнюю часть кучи. Необходимое количество кислоты вносят порционно в раствор, просачивающийся через массу кучи, учитывая влагоемкость хвостов – 20%, т.е. 1 кг материала удерживает 0,2 л раствора (Т:Ж=1:0,2), на закисление 1 кг требуется 0,4 л раствора, дополнительные 0,2 л находятся в обороте и в этот оборотный раствор вносят новую партию кислоты и подают в верхнюю часть кучи. После внесения расчетного количества серной кислоты значение pH раствора на входе в кучу устанавливается ниже 3,5.

Одновременно с закислением кучи готовят культуру автотрофных бактерий *A. ferrooxidans* в биологическом реакторе, где вначале приготавливают среду культивирования на воде,

содержащей следующие компоненты (г/л): H₂SO₄ – 1,8; FeSO₄·7H₂O – 11; (NH₄)₂SO₄ – 0,7; K₂HPO₄ – 0,125. Затем вносят посевной материал и при постоянной аэрации воздухом при температуре 25-30^oC выращивают клетки *A. ferrooxidans* до тех пор, пока в среде культивирования Fe_(II) не окислится в Fe_(III) на 75-80%.

Подготовленную питательную среду, содержащую 10⁸-10⁹ кл/мл *A. ferrooxidans*, подают на закисленную кучу в количестве 0,2 л на 1 кг твердого продукта в сутки в течение трех суток, при этом большая часть клеток, находящихся в растворе, прикрепляется к сульфидным минералам хвостов и начинает их окислять. Параллельно Fe_(II), являющийся сильным окислителем, также разрушает сульфидные минералы, в результате чего медь начинает переходить в раствор. Просочившийся через массу материала раствор поступает в цементатор, где медь цементируется на элементарное железо и в растворе вместо Cu_(II) появляется Fe_(III). После корректировки pH этот раствор подают в непрерывно действующий биологический реактор (ферментер), где Fe_(II) опять окисляется клетками *A. ferrooxidans* в Fe_(III), после чего раствор подают на орошение кучи. На этот способ получен патент № IAP 02800 государственного патентного ведомства Республики Узбекистан.

Таким образом, осуществляют кучное бактериальное выщелачивание меди из хвостов основной флотации меднообогатительной фабрики при замкнутом водообороте.

4.3. Полупромышленные испытания бактериального выщелачивания меди из отходов меднообогатительной фабрики

Технология кучного выщелачивания практически одинакова для всех типов руд, независимо от объема одновременно выщелачиваемого количества [27,28,88,90-92,98-99].

Полупромышленные испытания проводились перколяционным методом из хвостов флотации МОФ на базе опытно-обогатительной фабрики. В перколятор загружали материал хвостов в три слоя. Из каждого слоя кучи отбирали пробы для химического и фазового анализов. Всего было загружено 55 т хвостов флотации. Данные химического и фазового анализов исходного материала представлены в табл. 4.4 и 4.5.

Таблица 4.4

Химический состав пробы исходных сегрегированных хвостов флотации МОФ

Наименование элементов и соединений	Содержание, %	Наименование элементов и соединений	Содержание, %
Медь	0,19	Свинец	0,11
Молибден	0,003	Мышьяк	0,04
Сера общая	1,5	Ртуть	0,002
Железо	3,9	Золото, г/т	0,4
Оксид кальция	1,51	Серебро, г/т	3,9
Оксид магния	1,75	Кадмий	0,01
Оксид алюминия	10,05	Фосфор	0,08
Оксид кремния	59,85	Кобальт	н/обн.
Оксид калия	3,65	Хром	н/обн.
Оксид натрия	0,40	Никель	н/обн.
Цинк	0,015		

Таблица 4.5

Фазовый состав медных минералов в хвостах флотации МОФ, %

Медь свободная	Медь связанная	Медь во вторичных минералах	Медь в первичных минералах	Сумма
0,01	0,01	0,02	0,15	0,19

Как видно из данных, представленных в табл. 4.5, общее содержание меди в исходных хвостах флотации составляет 0,19%, из которых 0,15% - содержание металла в первичных сульфидах, в основном в халькопирите, содержание во вторичных минералах - 0,02% и по 0,01% - содержание свободной и связанной меди, сульфидность - 82%.

Закисление кучи сернокислотным раствором. Перед закислением кучи материал хвостов флотации смачивали водой для определения влагоёмкости и проницаемости. Орошение проводили со скоростью 200 л/ч. Влагоёмкость кучи составила 10,5 м³, проницаемость - 138 л/ч.м²

Процесс закисления кучи проводили согласно разработанной и утвержденной методике закисления хвостов флотации. Процесс проводили в замкнутом цикле. Растворы после прохождения кучи закисляли серной кислотой до pH 2,0 и направляли на орошение. Представлены данные по расходу воды и серной кислоты на процесс закисления кучи: всего было израсходовано 64,5 м³ воды и 663,7 кг серной кислоты. Объем орошаемого раствора при закислении составил 345,3 м³.

Процесс закисления кучи проводили постепенно, так как предварительные лабораторные эксперименты показали, что при резком закислении хвостов происходит цементирование материала, что приводит к снижению проницаемости и блокированию меди. Процесс закисления длился 2 месяца. Причем следует отметить, что в продуктивных растворах через 42 дня при достижении pH растворов до величины 3,8 содержание общего железа составляло 1,8 г/л (0,5 г/л трехвалентного и 1,3 г/л двухвалентного железа), а меди - 0,66 г/л. В табл. 4.6 представлены данные по концентрации железа и меди в продуктивных растворах в процессе закисления кучи.

Таблица 4.6

Характеристика продуктивных растворов в процессе закисления кучи

Объем раствора, м ³	pH раствора	Концентрация, г/л			Концентрация Cu, г/л
		Fe ⁺³	Fe ⁺²	Fe _{общ.}	
1,1	3,8	0,3	1,3	1,6	0,66
1,0	3,7	0,2	0,9	1,1	0,95
3,0	3,4	0,4	1,6	2,0	1,2
1,0	2,55	1,7	0,3	2,0	2,1

Исходя из данных таблицы, следует отметить, что закисление кучи происходило равномерно и со снижением pH продуктивных растворов концентрация меди и железа в растворах пропорционально увеличивалась, что свидетельствует о выщелачивании свободного железа и свободной меди, находящихся в хвостах флотации МОФ.

В соответствии с разработанной методикой проводился отбор проб, позволяющий наблюдать равномерное закисление кучи и развитие естественной микрофлоры. В соответствии с методикой еженедельно отбирали 10 проб: 5 - с поверхности

кучи (4 пробы на расстоянии 0,5 м от угла перколятора и 1 м от центра) и 5 - с глубины 1,6 м (рис. 4.5).

Микробиологический анализ проб, отобранных в процессе орошения, показал, что численность микроорганизмов возрастала пропорционально снижению pH в продуктивных растворах: численность *A. ferrooxidans* увеличивалась от 10^1 кл/г до $64 \cdot 10^3$ кл/г, а численность *A. thiooxidans* - от 10^1 кл/г до 10^2 кл/г при pH 2,55. Развитие микроорганизмов при закислении кучи свидетельствует о том, что

при снижении pH в куче создаются благоприятные условия для окисления железа, серы, а также сульфидных минералов, с одной стороны, с другой - в хвостах флотации имеются все необходимые для роста тионовых бактерий элементы, что было учтено нами при крупномасштабном культивировании железо- и сероокисляющих бактерий.

Особо следует отметить тот факт, что при закислении кучи практически не изменилась её проницаемость, хотя в некоторых случаях проводилось орошение объемом до 3-4 м³ в сутки. Данные по концентрации железа и меди, а также по численности естественной микрофлоры свидетельствовали о готовности к засеву микроорганизмами, а также к проведению цементации меди.

Разработка крупномасштабного культивирования железоокисляющих бактерий в ферментерах. В практике бактериального выщелачивания металлов концентрированную биомассу для интенсификации окислительных процессов получают различными путями. Однако следует отметить, что получение большой биомассы ацидофильных хемолитотрофных бактерий в промышленных целях классическими способами крайне затруднительно. Наиболее технологически приемлемыми способами получения активной биомассы бактерий являются:

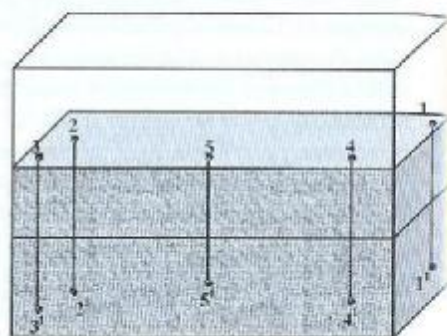


Рис. 4.5. Место отбора проб хвостов флотации из различных участков установки

- 1) с использованием электрического поля;
- 2) с применением процессов непрерывного культивирования *A. ferrooxidans*;
- 3) с использованием процессов управления минерального питания *A. ferrooxidans*;
- 4) на основе подбора питательной среды для железоокисляющих бактерий;
- 5) с использованием для интенсификации окислительных процессов углекислоты и молекулярного кислорода.

Активную биомассу бактерий также получают из продуктивных растворов перед осаждением металлов и возвращают её в голову процесса. При этом для выделения биомассы используют центрифугирование и сепарирование. Таким путем удается повысить концентрацию бактерий, устойчивых в условиях выщелачивания, до 10^{10} - 10^{11} кл/мл.

Для кучного и подземного выщелачивания предложен способ увеличения числа клеток в растворах, получивший название Bacterial Film Oxidation. Суть его заключается в использовании какого-либо носителя, на поверхности которого укрепляются бактерии. В качестве носителя могут быть использованы осажденный ярозит, стекло, пластики и другие материалы.

В целях получения биомассы *A. ferrooxidans* для кучного выщелачивания хвостов флотации МОФ в период закисления кучи была разработана методика крупномасштабного культивирования железоокисляющих бактерий. В лабораторных условиях в питательной среде 0,25 9К была получена культура, представляющая собой ассоциацию железо- и сероокисляющих бактерий, в состав которой входят: *A. ferrooxidans*; *A. thiooxidans*; *Leptospirillum ferrooxidans* и *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. Перечисленные бактерии были выделены при микробиологическом обследовании хвостохранилища № 1, кучи бактериального-химического выщелачивания, кучи химического выщелачивания руд и промышленной кучи руд отвала № 10. Предварительно ацидофильная ассоциация микроорганизмов была адаптирована к пиритному концентрату, полученному при флотационном обогащении хвостов флотации МОФ. При культивировании использовали питательную среду 9К, разбавленную в 4 раза. Культуру, полученную в лаборатории Института микробиологии АН РУз, в количестве 40 л заливали в малый ферментер, добавляли к ней 60 л свежей питательной среды 0,25 9К и барботировали с помощью мешалки. После достижения в ма-

лом ферментере степени окисления железа, равного 75-80 % от железа общего, добавляли 100 л свежеприготовленной среды и продолжали барботаж. Как правило, окисление железа до 75-80 % происходило за 1,5-2 суток при температуре воздуха 20-22 °С. Таким образом, получали культуру объемом 1 м³. Аналогично проводили культивирование железooksисляющих бактерий в среднем ферментере. Численность бактерий при описанном методе культивирования *A. ferrooxidans* достигала за 2-3 дня 10⁸-10⁹ кл/мл. Следует отметить, что использовали модифицированную среду 9К, состоящую из сернокислого закисного железа, сульфата аммония и фосфата калия двузамещенного, добавляемых из расчета 1:4. Барботаж - 2 л/лЧч⁻¹. Содержание железа в среде - 2,0-2,5 г/л. Остальные стадии культивирования железooksисляющих бактерий были выполнены в соответствии с разработанной методикой (II этап). Постоянно проводили корректировку pH растворов до pH 1,6-2,0, добавляя необходимое количество серной кислоты.

Таким образом, было получено около 6 м³ культуры железooksисляющих бактерий, которой проводили засев кучи после получения продуктивных растворов с pH 3,0.

Засев кучи ацидофильной ассоциацией железooksисляющих бактерий и проведение цементации продуктивных растворов. Этот процесс выполняли при pH 3,0-3,8, поскольку при таком pH растворов содержание меди варьировало от 0,4 до 0,8 г/л, а концентрация железа - от 1,5 до 2,4 г/л. Скорость подачи культуры железooksисляющих бактерий составляла 150 л/ч, поэтому засев проводили в течение 3 суток, после чего была сделана пауза продолжительностью 2 суток. С момента засева кучи проводилась и цементация продуктивных растворов. Далее процесс выщелачивания проводился по схеме: орошение - цементация продуктивных растворов - культивирование железooksисляющих бактерий - орошение. Режим выщелачивания: орошение в течение суток и пауза в течение двух суток, т.е. три орошения в неделю. При проведении цементации меди из продуктивных растворов биовыщелачивания концентрация железа увеличивается почти в 1,5-2 раза. Следует отметить, что в этот период имеется три источника железа: первый - питательная среда 0,25 9К, в которую вносилось FeSO₄·4H₂O; второй - железо, находящееся в различных формах в хвостах флотации (окисленное, элементное, сульфидные минералы и др.), и третий - железо из железного скрапа, переходящее в

раствор при цементации меди. При этом первый источник железа в последующих этапах был исключен, так как в качестве питательной среды использовались растворы после цементации. Тем не менее, уже после двухнедельного выщелачивания после включения стадии цементации было обнаружено, что концентрация железа в продуктивных растворах достигала 5-6 г/л, что является неизбежным, поэтому было предусмотрено проведение осаждения железа и других металлов в продуктивных растворах до цементации. При достижении концентрации железа 5 г/л и более в растворы небольшими порциями подавали тонкодисперсный порошок мраморной пыли до снижения концентрации железа до 1,0 г/л и менее. При концентрации железа более 3,4 г/л после мраморной пыли содержание железа уменьшается до 1,0-1,2 г/л, причем следует отметить, что концентрация меди при этом снижается незначительно, т.е. потери меди почти не наблюдаются. В результате проведения этой операции было показано, что расход мраморной пыли составляет от 10 до 15 кг на 1 м³ продуктивных растворов.

Таким образом, при осаждении железа и других металлов из продуктивных растворов мраморной пылью pH растворов увеличивается до 3,5-4,5, что требует дополнительного расхода серной кислоты для цементации меди. Максимальные потери меди из продуктивных растворов не превышали 0,85%.

Результаты полупромышленных испытаний бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации МОФ. Проведены полупромышленные испытания биотехнологии на 55 т текущих хвостов флотации, отработаны методы закисления хвостов, способы крупномасштабного культивирования бактерий в емкостях 1 м³ и 2 м³, режимы цементации меди из продуктивных растворов на железном скрапе. В результате проведенных испытаний было получено 65 кг цементной меди с содержанием 70% по основному металлу. На основании фазового и химического анализов показано, что за 6 месяцев разрушено более 50% первичных сульфидов, что свидетельствует о высокой скорости окисления халькопирита и пирита и активности промышленной культуры железо- и сероокисляющих бактерий.

4.4. Опытные-промышленные испытания бактериального выщелачивания меди из отходов меднообогатительной фабрики

Проведены опытно-промышленные испытания бактериального выщелачивания меди из отходов МОФ методом кучного выщелачивания. Масса кучи составила 5400 т, которая состояла из двух слоев: нижнего, массой 2800 т с содержанием меди 0,16%, и верхнего, массой 2600 т – с содержанием 0,17% меди. Данные минералогического анализа по средней пробе хвостов флотации, отобранной по всему пляжу хвостохранилища, приведены в табл. 4.7. По данным фазового анализа, представленным в табл. 4.8, видно, что в отобранных пробах (нижний и верхний слои) хвостов флотации практически отсутствует окисленная медь как в свободной, так и в связанной форме. Данные химического и фазового анализов, выполненные в различных лабораториях, к сожалению, оказались весьма разноречивыми и колебались по общему количеству чистой меди в пределах от 7,3 до 10,8 т.

Таблица 4.7

Минералогический и вещественный состав отвальных хвостов флотации МОФ

Компоненты и минералы	Содержание, %	Компоненты и минералы	Содержание, %
Оксиды:		Сфалерит	0,1
Кремния	64,42	Молибденит	Ед.зн.
Алюминия	12,20	Тенантит + тетраэдрит	Ед.зн.
Кальция	2,05	Халькозин + ковеллин + борнит	0,21
Магния	2,35	Гидроксиды железа	
Калия	4,56	Нерудные металлы:	0,3
Натрия	0,44	Кварц	
Титана	0,40	Гидроксоапатит + глинистые минералы	40,3
Марганца	0,10	Ортоклаз + альбит + микроклин	
Фосфора	0,20	Карбонаты	23,8
Железа(II)	1,30	(доломит+кальцит+сидерит)	18,5
Железа(III)	4,50	Хлорит + флогопит + смешанные минералы + биотит + барит	2,0
Минералы:		Сульфаты	6,7
Пирит	4,5	(ангидрит + гипс + барит)	0,2
Халькопирит	0,6		
Магнетит+гематит	2,8		
Галенит	Ед.зн.		

Таблица 4.8

Фазовый анализ исходных средних проб хвостов флотации МОФ

Слой	Окисленная медь		Сульфидная медь		Всего, %
	свободная	связанная	вторичные минералы	первичные минералы	
Нижний	-	0,01	-	0,15	0,16
Верхний	-	0,01		0,16	0,17

На рис. 4.6 представлена схема цепи аппаратов опытного участка кучного бактериально-химического выщелачивания меди из хвостов флотации МОФ, в соответствии с которой на поверхность кучи насосом подаются растворы для орошения. Первоначально при смачивании материала и определении влагоемкости кучи подавались растворы технической воды, в стадии 1 - разбавленные растворы серной кислоты, а в стадии 2 - бактериальные растворы, содержащие железо- и сероокисляющие бактерии в количестве 10^{6-7} кл/мл. Растворы из-под кучи попадают в лоток, а затем в приемную емкость №1 объемом 200 м³. При закислении материала растворы из приемной ем-

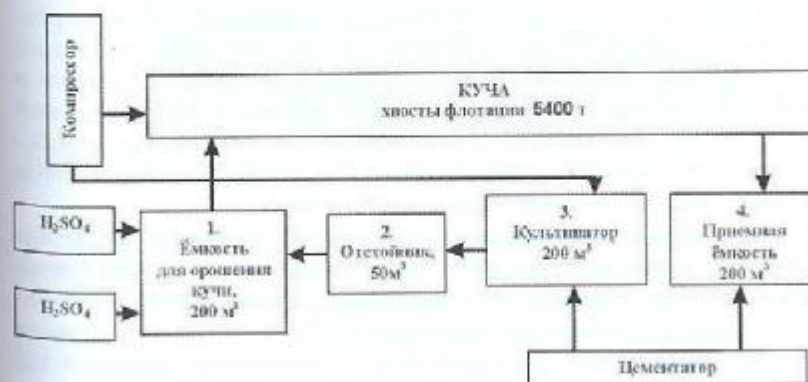


Рис. 4.6. Блок-схема цепи аппаратов опытного участка кучного биовыщелачивания меди из хвостов флотации МОФ



Рис. 4.7. Общий вид тела кучи опытного участка бактериального кучного выщелачивания хвостов флотации

кости перекачиваются в емкость №1 для орошения, куда добавляется серная кислота до величины рН 1,0-1,2. После того, когда значение рН растворов из-под кучи достигает величины рН равной 2,0-2,5, проводится засев кучи бактериальными растворами, полученными в трех отсеках культиватора. При достижении концентрации меди до 0,4 г/л проводится цементация во вращающемся цементаторе объемом 3м³.

На рис.4.7-4.11 представлены отдельные фрагменты опытного участка кучного выщелачивания хвостов флотации.

Таким образом, технология бактериального выщелачивания проводится в замкнутом цикле, основными реагентами являются: техническая серная кислота, железный скрап и минеральные соли, необходимые для культивирования микроорганизмов - $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $(NH_4)_2SO_4$ и K_2HPO_4 . Остальные операции – накопление биомассы ацидофильной ассоциации железо- и сероокисляющих бактерий, интенсификация ее окислительной активности, определение эффективности цементации, опробование различных способов цементации и другие проводятся по ходу опытно-промышленных испытаний.

При формировании была подготовлена площадка размером 90 x 25 м, при угле откоса 45°, размер поверхности кучи составил 86 x 31 м, площадь основания тела кучи – 2250 м². В процессе биовыщелачивания меди еженедельно твердые и жидкие пробы отбирались из участков, которые отмечены на рис. 4.12.

Всего на формирование кучи было отсыпано 5411 т в два слоя: нижний слой кучи массой 2805 т и верхний слой кучи массой 2606 т.



Рис. 4.8. Цементатор (вдали) и культиватор, состоящий из четырех отсеков

По данным химического и фазового анализов, в нижнем слое содержание меди составляет 0,11% (всего 3,1 т), в верхнем - меди 0,16% (всего 4,2 т), в целом количество чистой меди составило 7,3 т. Пробы отбирались из представительных 2 проб в процессе закладки кучи.

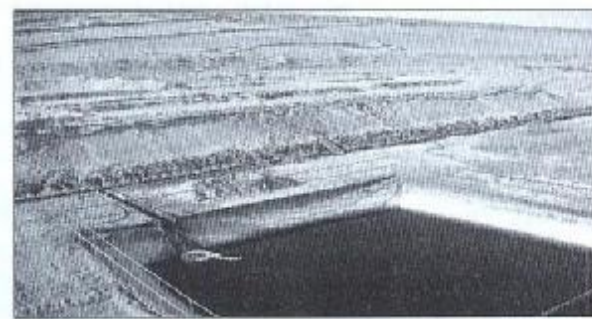


Рис. 4.9. Приемная емкость и общий вид кучи хвостов флотации

При проведении опытно-промышленных работ влагоемкость материала кучи определяли по влажности материала кучи и объему орошаемых растворов. Как и следовало ожидать, влагоемкость составила 20% от общей массы хвостов флотации, что соответствует около 1050 м³ воды. Величина рН растворов из-под кучи в этот период была равна 7,2, в то время величина рН технической воды колебалась от 7,17 до 8,24. Для полного смачивания материала кучи ежедневно подавалось по 100 и

200 м³ воды. Общее количество воды, использованной для смачивания, составило 1200 м³.

После проведения полного смачивания материала хвостов флотации и определения влагоемкости кучи были отобраны пробы из различных участков кучи для выявления аборигенной микрофлоры. Для этого использовали питательные среды для различных физиологических групп микроорганизмов.



Рис. 4.10. Емкость для орошения материала кучи

Особо следует отметить рост бактерий на средах 9К и Вакмана, на средах для *Leptospirillum ferrooxidans* и *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. В 13-15 пробах из шестнадцати обнаруживается *A. ferrooxidans*. Максимальная концентрация клеток *A. thiooxidans* наблюдается пробе 3 (верх) и составляет $2,5 \cdot 10^3$ кл/мл. В остальных пробах титр клеток варьирует в



Рис. 4.11. Вид поверхности кучи, разделенной на отсеки

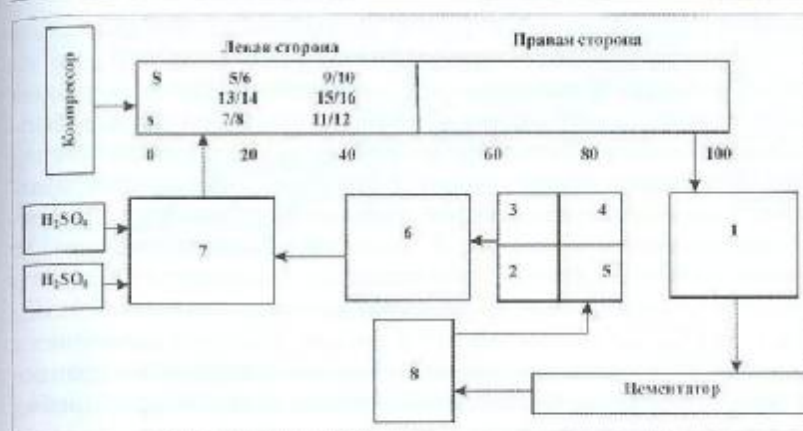


Рис. 4.12. Карта отбора жидких и твердых проб в процессе биовыщелачивания хвостов флотации на опытном участке АГМК

пределах 10^1 кл/мл или отсутствует полностью. Численность *Leptospirillum ferrooxidans* незначительна, только в некоторых пробах количество клеток достигает 10^2 кл/мл. Несмотря на небольшую численность, в восьми пробах обнаруживается *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. Примечателен тот факт, что, несмотря на высокие показатели pH проб (6,8-7,5), были выделены ацидофильные железо- и сероокисляющие бактерии, что свидетельствует о микронеоднородном распределении микроорга-

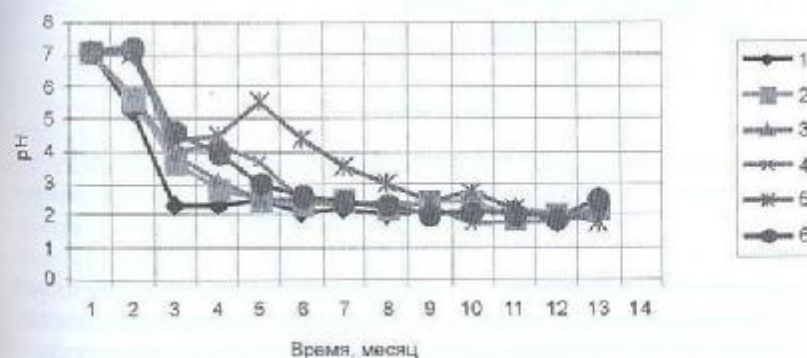


Рис. 4.13. Изменение pH продуктивных растворов из-под кучи в процессе бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации МОФ:
1 – точка 0; 2 – 20 м; 3 – 40 м; 4 – 60 м; 5 – 80 м; 6 – 100 м

низмов. Интересно отметить, что численность *L. ferrooxidans* и *S. thermosulfidooxidans* практически мало отличается, в то время как количество бактерий на других средах значительно выше, что, видимо, связано с влиянием щелочной среды и флотореагентов на развитие природных микроорганизмов. В связи с этим можно сделать заключение о том, что в хвостохранилище развиваются различные физиологические группы микроорганизмов, в том числе *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *L. ferrooxidans* и *S. thermosulfidooxidans*, что свидетельствует о микроразнообразии бактерий на сульфидных минералах в данном случае халькопирите и пирите. Высокая щелочность хвостов флотации сказывается на тиосульфатооксилирующих микроорганизмах, численность которых в некоторых пробах достигает 10^{3-4} кл/мл.

Таким образом, проведенное микробиологическое обследование хвостов флотации после формирования кучи и смачивания

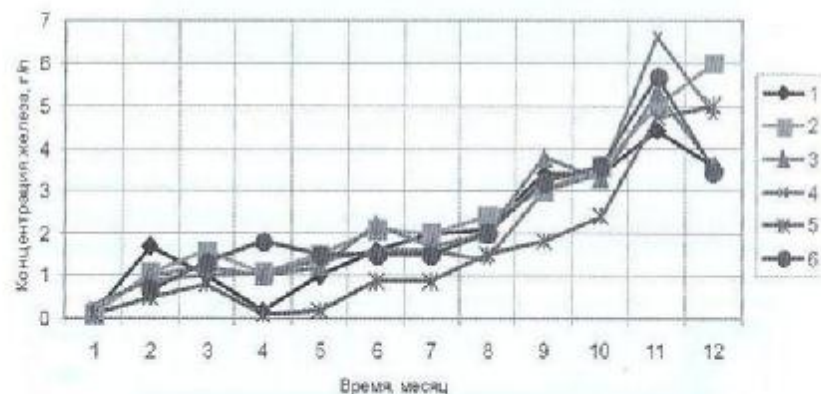


Рис. 4.14. Изменение концентрации железа в продуктивных растворах из-под кучи в процессе бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации МОФ

материала свидетельствует о широком спектре геохимически активных микроорганизмов, что объясняется наличием достаточных количеств необходимых соединений для их развития.

После смачивания материала была начата стадия закисления кучи сернокислотными растворами. Поскольку при закислении материала кучи происходит разложение карбонатов под действием подаваемого раствора серной кислоты, образова-

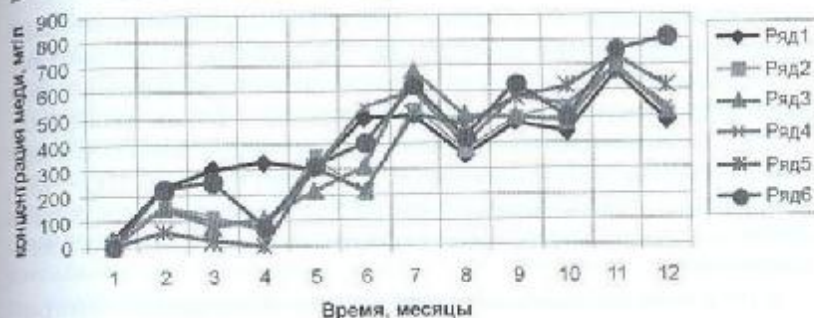


Рис. 4.15. Изменение концентрации меди в продуктивных растворах из-под кучи в процессе бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации МОФ

ние нерастворимого сульфата кальция (типса), одновременно с этим процессом растворение минералов, содержащих окисленную медь, с образованием в растворе растворимого сульфата меди, закисление, согласно технологическому регламенту, проводили разбавленными растворами серной кислоты с pH не ниже 2,5-3,0. Только после достижения величины pH продуктивных растворов ниже 4,5 растворы орошения подкисляли до величины pH 1,0-1,2.

Закисление кучи осуществляли следующим образом: на сформированную кучу, состоящую из 5400 т уложенного материала хвостов и 1050 м³ воды, используемой для смачивания материала, подавали закисляющий раствор из емкости №1 для орошения. В эту емкость закачивали 200 м³ воды и вводили техническую серную кислоту до значений pH получаемого раствора 1,0-1,2. Полученный таким образом раствор через оросительную систему поступал на кучу со скоростью 20 м³/ч (10 л/ч·м²). Поступающий раствор постепенно вытеснял воду, удерживаемую материалом хвостов, которая вследствие этого накапливалась в приемной емкости № 4. В дальнейшем циркуляция раствора осуществлялась без введения дополнительных порций воды, за исключением корректировки общего объема раствора (1-3 м³ в сутки). В процессе закисления кучи отбирались каждую смену растворы из-под кучи в отмеченных точках на расстоянии 20 м - всего 6 точек. В этих образцах проводили замеры pH, различных форм железа и меди. Как свидетельствуют данные рис. 4.13, на котором представлено из-

менение величины pH жидких проб, отобранных из различных точек в процессе как закисления, так и биовыщелачивания, закисление материала кучи происходило неравномерно: pH растворов, отобранных из различных точек, отличается на 2,0-2,5 ед. pH. Так, через 42 дня закисления pH раствора из точки 0 был равен 2,1, в то время как pH раствора из точки 100 – 4,6. Однако общая тенденция снижения значения pH растворов из всех исследуемых точек лотка сохранялась на протяжении всего закисления.

В процессе закисления неоднократно проводилось микробиологическое обследование кучи, в процессе которого отбирались пробы из различных участков кучи как с поверхности, так

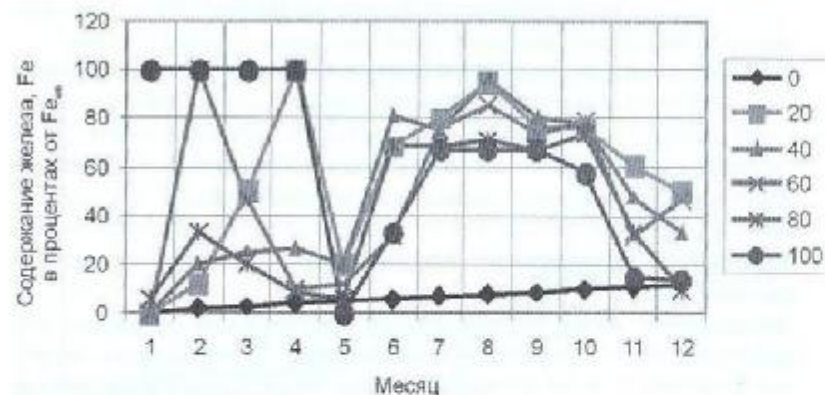


Рис. 4.16. Содержание оксидного железа (в процентах от $Fe_{об}$) в продуктивных растворах из-под кучи

и на глубине 1,0 м. Микробиологический контроль проводили на трех средах: среде 9К, Ваксмана и среде для *T. denitrificans*. Численность ацидофильных микроорганизмов *A. ferrooxidans* и *A. thiooxidans* при постепенном закислении кучи обратно пропорционально увеличивается и достигает при pH растворов, равном 4,3, 10^{5-6} кл/г по *A. ferrooxidans* и 10^{3-4} кл/г - по *A. thiooxidans*. Что касается нейтральных микроорганизмов, растущих на среде с тиосульфатом, *T. denitrificans*, то здесь наблюдается обратная картина, что и следовало ожидать. Количество клеток *T. denitrificans* при закислении кучи снижается от 10^{3-4} до 10^{1-2} кл/г, т.е. на 2 порядка. Следует подчеркнуть, в

данном случае речь идет о естественной микрофлоре хвостов флотации и развитии геохимически активных микроорганизмов в процессе сернокислотного закисления.

Кроме микробиологического контроля, на протяжении всей стадии закисления кучи ежедневно, причем несколько раз в день, проводилось определение концентраций различных форм железа и меди. На рис. 4.14 и 4.15 представлены данные по изменению концентраций железа и меди в процессе как закисления, так и биовыщелачивания. Как явствует из кривых по концентрации железа, количество железа за период закис-

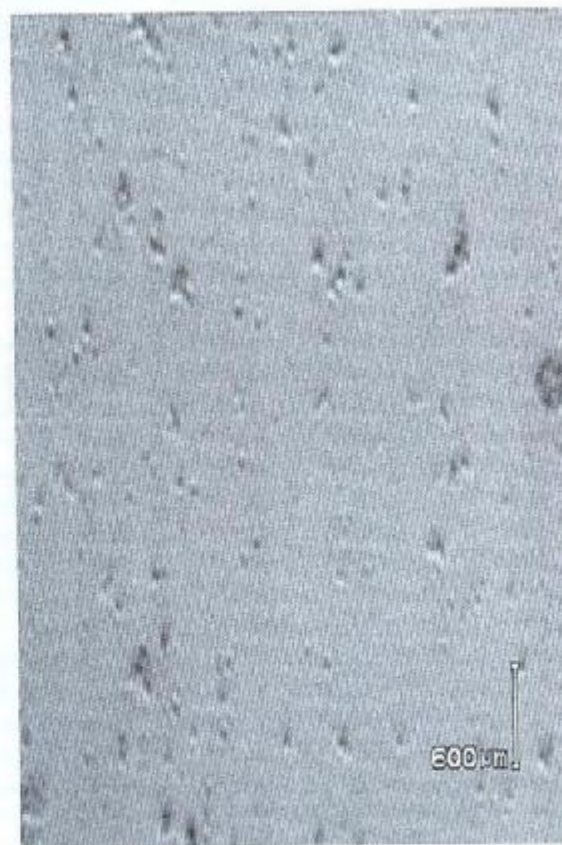


Рис. 4.17. Ацидофильная ассоциация геохимически активных микроорганизмов А-7-10 на среде 9К. Метиленовый синий. Увеличено 10x100. Размер клеток 0,3-0,4x1,0-1,2 мкм

ления достигает 0,8-1,6 г/л, а концентрация меди - 80-250 мг/л. На рис.4.16 представлены данные по содержанию различных форм железа, которые являются индикатором биологического окисления сульфидов в процессе биовыщелачивания.

При проведении опытно-промышленных испытаний кучного бактериально-химического выщелачивания хвостов флотации стадию закисления считали завершенной, когда величина рН растворов из всех наблюдаемых точек была ниже 3,0, концентрация общего железа в среднем составляла около 1,5 г/л, а меди - около 150-200 мг/л. При этих показателях стадия закисления была завершена через 38 дней. Вследствие этого экспериментальная куча, сформированная из хвостов флотации, была готова к биовыщелачиванию через 56 дней после формирования кучи и начала ее смачивания.

Ацидофильную ассоциацию геохимически активных микроорганизмов А-7-10, выделенную из отвала сульфидных руд А-7, культивировали в лабораторных условиях на среде 9К на качалке (180 об/мин) при температуре 30°C в качалочных колбах объемом 500 мл. На рис. 4.17 представлена ацидофильная ассоциация геохимически активных микроорганизмов А-7-10 на среде 9К.

Получив посевной материал в объеме 5 л, дальнейшее культивирование бактерий проводили в лабораторных условиях при комнатной температуре в 20-литровых баллонах с азированием с помощью микрокомпрессоров, а затем в 50-литровых баллонах. Сокращенную питательную среду 9К (соли железа, аммония и фосфата) готовили в изолированном отсеке культиватора в объеме 50 м³ с рН раствора 2,5. Удельный расход реагентов, необходимых при приготовлении среды культивирования для ацидофильной ассоциации А-7-10 в целях выращивания бактерий представлен в табл. 4.9.

Подготовленный бактериальный раствор (100 л) переносили в соседний отсек культиватора и добавляли равное количество среды. Подготовку биомассы начинали параллельно с закислением кучи за 20-30 суток до ожидаемого конца закисления (ориентировочно после того, как величина рН продуктивных растворов в приемнике снизится до 3,5).

Культивирование железо- и сероокисляющей ассоциации проводили при постоянном азировании и температуре 20-30°C, ежедневно определяли численность бактерий и количество двух- и трехвалентного железа, по которому судили об активности и

Таблица 4.9

Расход реагентов

Наименование реагента	Количество
Вода, м ³	120,0
Серная кислота (с удельным весом 1,84 кг/дм ³), кг/м ³	1,0
Сульфат железа FeSO ₄ · 7 H ₂ O, кг/м ³	4,5
Сульфат аммония (NH ₄) ₂ SO ₄ , кг/м ³	0,3
Фосфат калия K ₂ HPO ₄ , кг/м ³	0,3

росте культуры. Критерием завершения культивирования является 80%-ное содержание трехвалентного железа от общего его количества. Эта стадия продолжается около 2-3 суток. Затем в этот же культиватор загружают 0,4 м³ свежей среды 9К, а после окисления 80% железа в культиватор добавляют 0,8 м³ свежей питательной среды 9К и так далее.

Наработка биомассы крупнотоннажного культивирования ацидофильной ассоциации бактерий представлена на рис. 4.18. После 20 суток культивирования 45 м³ готового бактериального раствора перекачивали по трем объединенным отсекам культиватора (общий объем 150 м³), в котором предварительно подготавливали 105 м³ сокращенной питательной среды 9К. Культивирование бактерий в 3 отсеках культиватора проводили при тех же условиях азирации. В изолированном отсеке культиватора после его освобождения готовили новую порцию среды в объеме 30 м³ и добавляли 10 м³ культуры и дополнительно 100 кг медьсодержащего сульфидного концентрата для консервации культуры специально разработанным методом. Эта операция предусмотрена для получения биомассы бактерий, необходимой в экстренных случаях и непредвиденных обстоятельствах.

Таким образом, за две недели было получено 150 м³ бактериального раствора с содержанием 10⁷ кл/мл среды с высокой окислительной активностью. Данный способ ускоренного получения биомассы несколько отличается от предложенной ранее методики получения промышленной культуры, поскольку был

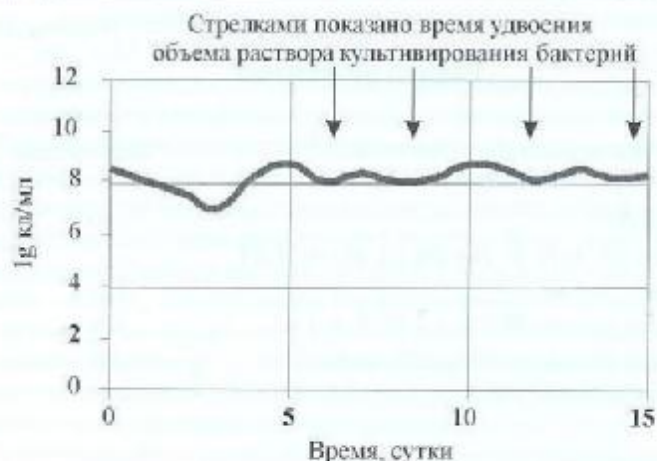


Рис. 4.18. Нарботка биомассы ацидофильной ассоциации бактерий для крупнотоннажного культивирования

отработан в процессе подготовки культуры геохимически активных микроорганизмов в лабораторных условиях и впервые использован на практике.

Полученная биомасса ацидофильной ассоциации железозероокисляющих бактерий подавалась на орошение кучи в заданном режиме. В этот период концентрация меди в растворе составляла 250-300 мг/л, что свидетельствовало о низком содержании свободной и связанной меди в исходных хвостах флотации.

При достижении концентрации меди в продуктивных растворах до 450-500 мг/л была проведена цементация меди из продуктивных растворов на железном скрапе в смонтированном цементаторе. В процессе биовыщелачивания меди из хвостов флотации наблюдалось повышение концентрации как меди, так и железа в продуктивных растворах, что свидетельствовало об окислении сульфидных минералов - пирита и халькопирита, которые являются основными сульфидными минералами хвостов флотации. Данные фазового анализа также подтверждают окисление халькопирита и пирита, следствием чего являлось образование вторичных минералов, а также связанной и свободной форм меди. Процент цементации меди на железном скрапе увеличивается от 22 до 57% в зависимости

от доступа воздуха, pH, концентрации трехвалентного железа и перемешивания. При одном цикле орошения кучи 200 м³ кислых растворов с pH 1,5-2,0 и паузой 3 суток концентрация меди в продуктивных растворах заметно снижалась до 0,2-0,3 г/л. В связи с этим были внесены коррективы в технологический регламент и дальнейшее выщелачивание проводили при паузе 2 суток. Количество извлеченной меди по продуктивным растворам составило около 1020 кг, а по цементной меди, полученной различными способами цементации, - 62 кг.

В зимний период количество бактерий в куче несколько снизилось, особенно заметно в культиваторах, где численность бактерий не превышала 10⁴ кл/мл. В твердых пробах хвостов флотации численность бактерий колебалась от 10² до 10⁵ кл/г для (*A. ferrooxidans*), от 10¹ до 10⁴ кл/г для (*A. thiooxidans*) и от 10¹ до 10⁴ кл/г для (*T. denitrificans*). При снижении температуры воздуха до -10-5°С температура хвостов в куче составляла +6-11°С, а в культиваторах +2-5°С, что в значительной степени сказалось на численности бактерий. Несмотря на низкую температуру, следует отметить, что окислительно-восстановительные реакции в куче снижались, но не останавливались, куча не промерзала, о чем свидетельствует достаточно высокая для зимнего периода температура в теле кучи. Микробиологический контроль, проводимый в этот период, показал, что наиболее устойчивыми к низкой температуре являются сероокисляющие бактерии *A. thiooxidans*, численность которых в зимнее время приравнивалась к численности железозероокисляющих бактерий. Полученные данные показывают, что, несмотря на низкую температуру, процессы бактериального выщелачивания могут быть проведены в нашем регионе и в зимний период, что объясняется, с одной стороны, кислотностью процесса, с другой - устойчивостью геохимически активных микроорганизмов к низким температурам.

В весенний период проведения опытно-промышленных испытаний биовыщелачивания хвостов флотации наблюдается как значительное повышение концентрации меди и железа в продуктивных растворах, так и увеличение численности геохимически активных микроорганизмов в куче и растворах.

На рис. 4.19 представлена концентрация меди в процессе проведения опытно-промышленных испытаний по кучному выщелачиванию меди из хвостов флотации МОФ АГМК. Как видно из кривой рисунка, наблюдается постепенное повыше-

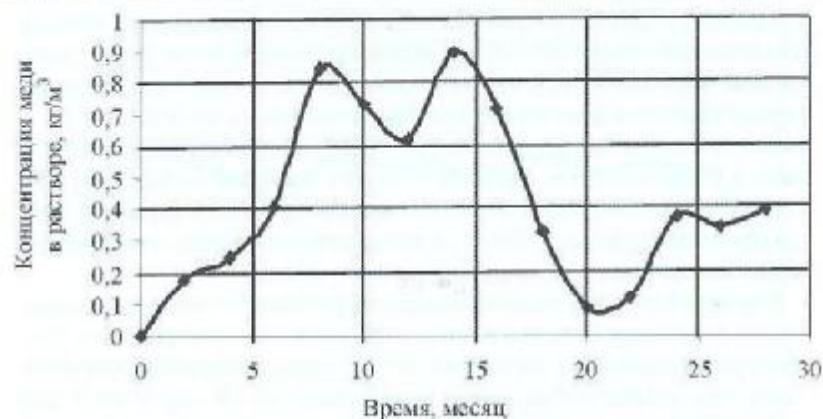


Рис. 4.19. Концентрация меди в продуктивных растворах в процессе бактериального выщелачивания хвостов флотации МОФ

ние концентрации меди от 0 до 850 мг/л. При этом следует отметить, что при анализе жидких проб, отобранных из различных точек у подножия кучи, концентрации меди достигает 1 г/л и более, что свидетельствует о неравномерном выщелачивании меди в различных участках кучи.

На рис. 4.20 представлены усредненные данные по развитию геохимически активных микроорганизмов в теле кучи в процессе закисления и биовыщелачивания в течение двух лет,

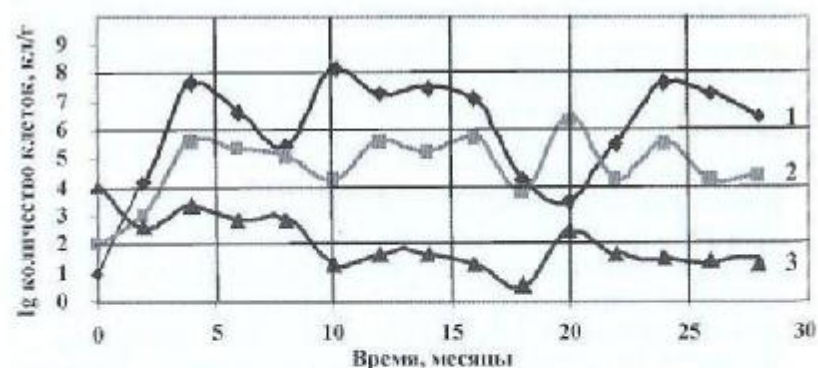


Рис. 4.20. Численность жизнеспособных клеток тионовых бактерий в куче: 1-A. ferrooxidans; 2-T. thiooxidans; 3-L. ferrooxidans

а на рис. 4.21 – динамика окисления первичных сульфидных минералов меди – халькопирита в процессе бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации на опытном участке кучного выщелачивания. Определено, что развитие геохимически активных микроорганизмов зависит от величины pH материала кучи, времени года и состава растворов орошения.

Численность жизнеспособных клеток тионовых бактерий в куче в процессе проведения опытно-промышленных испытаний по переработке хвостов флотации МОФ АГМК приведена на рис. 4.20. Однако при анализе данных по изменению численности бактерий и работе культиватора следует отметить, что в процессе бактериального выщелачивания наблюдалось снижение как численности бактерий, так и их окислительной активности (окисление железа происходило в течение 3-5 дней), что обусловлено отсутствием аэрации в культиваторе. Перемешивание бактериального раствора с использованием насосов не может заменить перемешивание воздухом от компрессора. Более того, при перемешивании жидкости насосом наблюдается подавление роста бактерий, что приводит к лизису бактериальных клеток и, соответственно, к резкому снижению окислительной активности по железу. В этом случае орошение кучи проводилось бактериальными растворами с высоким содержанием двухвалентного железа, что в итоге привело к снижению окисления сульфидных минералов и подтверждается увеличением трехвалентного железа в продуктивных растворах из-под кучи. Увеличение трехвалентного железа в продуктивных растворах свидетельствует о том, что железобактерии, находящиеся в материале кучи, с большей активностью окисляют подаваемое в растворах орошения двухвалентное железо, чем пирит или халькопирит хвостов флотации. Одним из объективных способов оценки окислительной активности геохимически микроорганизмов является состав продуктивных растворов, в частности соотношение концентрации двух- и трехвалентного железа.

Динамика окисления первичных сульфидных минералов меди при бактериальном выщелачивании хвостов флотации МОФ приведена на рис. 4.21.

В результате опытно-промышленных испытаний всего цементацией на железном скрапе в системе цементационных установок, собранной по ходу проведения биовыщелачивания,



Рис. 4.21. Окисление первичных сульфидных минералов меди при бактериальном выщелачивании

получено 5080 кг цементной меди, в которой чистой меди со-держалось 1803,26 кг.

Анализ опытно-промышленных испытаний биотехнологии переработки хвостов флотации. Несмотря на трудности по цементации, было извлечено 1803,26 кг меди из различных образцов цементной меди, полученных по мере проведения цементации на железном скрапе. Если прибавить к этому количеству содержание меди, находящееся в продуктивных растворах, то получится количество выщелоченной меди более 30%. В целом, проведенные опытно-промышленные испытания биовыщелачивания хвостов флотации имеют позитивные стороны.

Опытно-промышленные испытания по бактериально-химическому выщелачиванию меди из хвостов флотации МОФ методом кучного выщелачивания проводились впервые. Ранее проведенные исследования по использованию микроорганизмов для переработки хвостов флотации, включая и полупромышленные испытания на пилотной установке ООФ, касались больше фильтрационного выщелачивания или выщелачивания в перколяторах. В связи с этим, учитывая измельченность и сыпучесть материала, подготовка регламента и проектирование участка представляли определенную сложность. Более того, необходимо было предусмотреть аэрирование кучи, которое крайне необходимо в процессах бактериально-химического выщелачивания. Без него интенсивность процесса биовыщелачивания, как правило, достаточно снижена.

Анализируя полученные данные опытно-промышленных испытаний биотехнологии по переработке хвостов флотации, хотелось бы сконцентрировать внимание на следующих факторах.

Сырье. Для данного испытания использовалась проба хвостов основной флотации МОФ, содержащая практически всю медь в виде первичных сульфидов. По данным фазового анализа, из 0,16% меди на первичные сульфиды приходилось 0,15%, т.е. 88-94% от общего содержания меди. Данная проба резко отличалась от пробы хвостов МОФ, используемой в предыдущих испытаниях на Опытной обогатительной фабрике (ООФ). В последней содержание окисленных форм меди составляло около 30% от общего. Подтверждением разности испытанных проб по соотношению различных форм меди являются результаты по выщелачиванию меди в раствор при операции закисления. Если в испытаниях на ООФ при закислении материала кучи слабыми растворами серной кислоты в продуктивных оборотных растворах наблюдалось увеличение содержания меди до 1,5г/л и выше (максимум 3,0 г/л) при практическом отсутствии в этих растворах железа, то в данных испытаниях после закисления кучи содержание меди в оборотных растворах составляло в среднем 150 мг/л, а железа - около 1 г/л.

В результате то количество меди, которое планировалось получить (выщелочить) при закислении кучи по регламенту (чисто химическое выщелачивание), не было получено. С уверенностью можно утверждать, что медь в продуктивные растворы при последующих операциях во время испытаний выщелачивалась под действием или самих бактерий, или их метаболитов, к которым относятся и ионы оксидного железа. Контрольная проверка в лабораторных условиях по чисто химическому выщелачиванию меди из хвостов данной пробы сернокислотными растворами с рН 1,0 показала, что без засева материала хвостов ассоциацией автотрофных бактерий выщелачивание меди в течение 60 суток не происходит, и содержание Cu^{2+} в продуктивных растворах не превышает 0,2 г/л. В дальнейшем медь начинает накапливаться в оборотных растворах, но это увеличение связано с развитием естественной микрофлоры самих хвостов и увеличением численности бактерий до 10^4 - 10^5 кл/г (определение по среде 9К+) в процессе выщелачивания. Предварительная стерилизация хвостов этиловым спиртом (смешивание материалов хвостов со спиртом при со-

отношении Т:Ж = 1: 1, выдержка полученной пульпы 3 суток и последующая отгонка спирта при t 80-90С в сушильном шкафу) и сернокислотного оборотного раствора в автоклаве приводит к тому, что полностью подавляется естественная микрофлора хвостов и медь в продуктивных растворах так и остается на уровне 0,15 – 0,20 г/л. Рассматривая вопросы, связанные с накоплением меди в продуктивных растворах, необходимо отметить факт взаимосвязи между содержанием меди в продуктивных растворах и дальнейшим окислением первичных сульфидов меди. После достижения концентрации меди 0,5 – 0,6 г/л дальнейшее окисление сульфидов меди угнеталось, в то же время, несмотря на то, что часть меди выводилась в виде «цементной меди», концентрация меди в оборотных растворах практически не менялась. Даже убрав из этих растворов по разным подсчетам от 1 т до 2 т меди, получались продуктивные растворы с тем же содержанием ионов Cu^{2+} , т.е. любое извлечение меди из растворов приводило к дальнейшему окислению сульфидов меди. Таким образом, на основании вышеизложенного можно утверждать, что степень выщелачивания меди из хвостов флотации определяется двумя основными факторами:

- временем, так как чисто биологическое выщелачивание каких-либо элементов, в том числе и меди, кучным методом - процесс длительный. Извлечение практически только за 1 год функционирования кучи составило 27-35 % (по содержанию меди в продуктивных растворах).

Создание кучи. Опытно-промышленные испытания показали, что проведение кучного выщелачивания меди из хвостов в разработанном режиме позволяет создать устойчивое «тело кучи», которое, несмотря на мелкодисперсный состав материала хвостов флотации, позволило на протяжении 1,5 лет вести процессы биовыщелачивания и извлечь определенное количество меди. Показана принципиальная возможность использования кучного бактериального выщелачивания для переработки хвостов флотации медно-обогатительных фабрик, что было достигнуто разработкой оригинальной технологии при закислении кучи, которая позволила создать устойчивый массив основного тела кучи за счет образования сульфата кальция при сохранении достаточно высокой и устойчивой скорости просачивания. Это является одним из явных достижений, которое подтверждается также получением Патента № 02800 Респуб-

лики Узбекистан «Способ переработки хвостов медно-обогатительных фабрик» [105].

Как показали проведенные испытания, хвосты флотации после закисления образуют однородную массу, через которую происходит достаточно устойчивая фильтрация подаваемых на кучу растворов. Само тело кучи не размывается под дождем или снегом. При значительных паузах в подаче растворов орошения по технологическим причинам фильтрующая способность материала резко снижается, но имеет тенденцию к постепенному восстановлению этой способности при возобновлении подачи растворов или под действием природных осадков. Основной причиной некоторого «размывания» тела кучи явилась закладка в основание кучи труб для аэрации хвостов флотации, которые так и не были использованы по назначению. Само расположение этих труб по направлению движения растворов из-под кучи привело к тому, что на этих участках наблюдался постоянный вынос части материала – образовались своего рода овраги. Но следует отметить, что в верхней части кучи каких-либо провалов не возникало.

В дальнейшем следует отказаться от каких-либо коммуникаций в нижнем слое кучи, к тому же возможность продавливания воздуха при значительных высотах кучи через все тело представляется мало вероятной и может привести к его разрушению. Исходя из визуальных наблюдений во время испытаний, на наш взгляд, возможно создание в теле кучи, после операций окисления и засева бактериальной ассоциацией, целой системы вентиляционных скважин. Скважины должны буриться уже в устоявшемся теле кучи. Скважины не осыпаются и могут сохраняться как угодно долго, к тому же в них могут быть пластмассовые трубы любой толщины, предварительно перфорированные отверстиями заданного диаметра. Через эти же скважины могут подаваться и растворы орошения в нижележащие слои кучи через отдельную систему орошения и с определенной скоростью, зависящей от диаметра скважины. Создание такой системы скважин позволит во многом решить проблему аэрации кучи, так как во время пауз между орошениями через них будет поступать воздух естественным путем, в результате чего усилятся как процесс развития железоз- и сероокисляющей ассоциации бактерий, так и активность бактериальных клеток. Для получения более эффективного оттока растворов из-под кучи необходимо предусматривать создание

подложки, имеющей уклон в разные стороны от повышенной центральной части. Создание такой системы позволит задействовать приемные лотки со всех сторон, не только с одной стороны, как предусматривалось в проведенных опытно-промышленных испытаниях. В свою очередь отток продуктивных растворов из-под кучи в разные стороны позволит создать лучшие гидротехнические условия в нижнем слое кучи и снизить количество материала в мертвой зоне кучи. Во время испытаний было обнаружено нежелательное явление сильного испарения воды из продуктивных растворов в нижнем слое кучи со стороны приемного лотка (в летний период). В результате испарения на поверхности материала хвостов в этом месте обнаруживалось выпадение в осадок различных окрашенных соединений железа и меди, накапливающихся по мере эксплуатации кучи. Хотя после выпадения естественных осадков визуально эти новообразования исчезали, неизвестно, в какие продукты попадали составляющие их элементы. Необходимо предусмотреть в дальнейшем перекрытие слоя, из которого поступают потоки продуктивного раствора, полимерной пленкой, желательной не черного цвета, что позволит исключить выпадение в осадок каких-либо соединений меди и железа. Кроме того, возможен вариант покрытия всех откосов кучи такой пленкой, особенно при зимней эксплуатации кучи, в результате чего куча в этот период будет более равномерно прогреваться за счет идущих бактериальных процессов окисления сульфидных минералов.

Орошение кучи. Система орошения, применяемая при кучном выщелачивании, т.е. подача в верхнюю часть кучи оборотных растворов, использованная в данных испытаниях, оказалась не совсем удачной. Один общий коллектор, с которым были связаны все трубки подачи раствора, не обеспечивал равномерное смачивание всей поверхности кучи. Видимо, более правильным будет способ подачи растворов через несколько коллекторов, когда каждый коллектор будет обслуживаться отдельными насосами. Возможным вариантом подачи оборотных растворов может стать создание промежуточной буферной емкости, расположенной выше верхнего слоя кучи, в которую раствор подается насосом из бассейна для орошения до заданного объема, а подача раствора непосредственно на кучу проходит через отходящие трубки самотеком. Поддерживая заданный объем раствора в буферной емкости, можно добиться

ся одинакового давления в питающих трубках, что приведет к равномерности подачи раствора на орошение. Проведенные испытания показали необходимость регулярной промывки трубок от выпадающих солей. Промывка должна осуществляться один - два раза в месяц путем подачи на кучу оборотного раствора, предварительно закисленного до $\text{pH}=1,0$, через всю систему трубок. Такое разовое закисление оборотных растворов не угнетает рост используемых бактерий. Для аварийных ситуаций, когда поступление растворов в верхнюю часть кучи превышает фильтрующую способность материала хвостов, необходимо создание нескольких борозд (каналов) глубиной 10-15 см по всей протяженности кучи в центре и по краям верхнего уровня кучи, в которые и должен поступать избыток раствора.

Культивирование бактерий. Использованная при испытаниях ацидофильная ассоциация геохимически активных микроорганизмов состоит из бактерий, нуждающихся в обязательном поступлении кислорода в раствор для своего роста в культиваторах, т.е. аэробов. Кислород используется для окисления железа и других восстановленных соединений бактериальными клетками с помощью своих ферментативных систем, в результате чего клетки получают необходимую для жизнедеятельности энергию, а в растворе накапливаются ионы Fe^{3+} и органические внеклеточные метаболиты. Таким образом, обязательным условием реализации технологии является аэрация воздухом культиваторов, где должно осуществляться окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} . При получении бактериальной ассоциации в крупнотоннажном варианте такая аэрация проводилась от компрессора, в результате чего в короткий срок было наработано 150 м^3 бактериального раствора с необходимым соотношением Fe^{2+} и Fe^{3+} , которым и осуществляли засев кучи. В дальнейшем из-за технических причин необходимо осуществлять аэрацию ферментеров за счет принудительной циркуляции раствора погружным насосом по схеме: культиватор - насос - культиватор. В процессе испытаний обнаружилась неэффективность данной схемы, связанная с тем, что хотя насыщение бактериального раствора кислородом происходило интенсивно, но наблюдалась массовая гибель бактериальных клеток, видимо, из-за больших перепадов давления в улите насоса. При этом отмечалось резкое снижение скорости окисления железа и раствор из емкости орошения подавался на кучу с большим со-

держанием ионов Fe^{2+} . В свою очередь, поступление такого раствора на кучу приводило к тому, что бактериальные клетки, находящиеся в самой куче, переключались с окисления сульфидных минералов хвостов на окисление Fe^{2+} и продуктивный раствор из-под кучи обогащался ионами Fe^{3+} . Мало того, что при этом снижалась скорость бактериального окисления сульфидов, но низкое содержание оксидного железа в растворе орошения приводило к снижению и химического окисления сульфидов за счет малой концентрации такого сильного окислителя как Fe^{3+} и одновременно - к трудностям операции цементации меди на железном скрапе. Все эти обнаруженные факты говорят об обязательном аэрировании культиваторов воздухом от компрессора, а не насосом. При этом само аэрирование может производиться и маломощным компрессором, так как аэрируется раствор, а не пульпа.

В целом, можно утверждать, что операции по крупнотоннажной наработке бактериальной ассоциации и засеву материала хвостов этой ассоциацией были проведены успешно, но дальнейшее окисление сульфидных минералов как бактериальное, так и косвенное, в силу вышеуказанных причин происходило с более низкой скоростью, чем ожидалось.

Подтвердилась возможность проведения выщелачивания меди и в зимний период - материал кучи не промерзал, температура внутри кучи не опускалась ниже $10^{\circ}C$. Для более точного определения температуры внутри кучи необходимо предусмотреть использование датчиков температуры, заложенных в само тело кучи. Растворы, поступающие на орошение, из-за своей высокой минерализации не замерзали в системе орошения. Таким образом, в случае или принудительного подогрева зимой ферментеров за счет змеевиков и/или подачи теплого воздуха, или использования в качестве культиватора дополнительной кучи появляется реальная возможность функционирования кучи зимой.

Продуктивные растворы. По мере осуществления технологии кучного бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации и многократного орошения материала хвостов наблюдается повышение минерализации таких растворов. Наряду с медью и железом, в растворах накапливаются ионы многих элементов. Так, по данным аналитических лабораторий ГИИ РУз, содержание Al составляет около $2г/л$, Mg H^+ $3,5г/л$, Ca H^+ $0,5г/л$, Si H^+ $0,2г/л$, Mn H^+ $0,7г/л$, Zn H^+ $0,17г/л$. Обнаружива-

ется: $5мг/л$ Li ; $22мг/л$ Na ; $1,2мг/л$ Sc ; $0,4мг/л$ Ti ; $3,5мг/л$ V и Cr ; $7мг/л$ Co ; $10мг/л$ Ni ; $5 мг/л$ Y ; $0,5 мг/л$ Cd ; $0,02 мг/л$ In ; $0,14 мг/л$ Te ; $2,5 мг/л$ La ; $7,5 мг/л$ Ce ; $0,9 мг/л$ Pt ; $4,2 мг/л$ Nd ; $1,1 мг/л$ Sm ; $0,2 мг/л$ Eu ; $1,4 мг/л$ Gd ; $0,2 мг/л$ Tb ; $1,0 мг/л$ Dy ; $0,2 мг/л$ Ho ; $0,5 мг/л$ Er ; $0,5 мг/л$ Yb ; $0,07 мг/л$ Lu ; $0,01 мг/л$ Hf ; $1мг/л$ U . В растворах обнаруживалось до $1мг/л$ Au , до $2мг/л$ Re (разовый результат), до $2 мг/л$ Ag . Все эти данные свидетельствуют о глубоких изменениях материала хвостов (разложении соединений) в процессе бактериального воздействия на компоненты хвостов. С большой долей вероятности можно говорить именно о бактериальном, прямом или косвенном воздействии на процессы перевода (выщелачивания) элементов в раствор. Ни о каком чисто серноокислотном выщелачивании не может быть и речи, так как операции выщелачивания проводились при значениях pH $2,0$, а расход H_2SO_4 за время испытаний на $5400 т$ хвостов не превысил $100 т$ на момент анализа растворов. Обнаружение в продуктивных растворах такого широкого спектра элементов говорит о значительном воздействии бактерий и самой среды культивирования бактерий на процессы окисления и перевода элементов в раствор. Увеличение времени выщелачивания при сохранении технологических параметров оборотных растворов (в первую очередь, необходимого соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+}) позволит получать растворы с еще более значимыми содержаниями ценных компонентов. Возможность извлечения из растворов сопутствующих меди элементов, особенно редкоземельных (РЗЭ), позволит резко улучшить экономические показатели процесса в целом.

Касаясь вопросов, связанных с извлечением элементов из растворов, необходимо подчеркнуть особенности бактериальных растворов (к бактериальным относятся все оборотные продуктивные растворы), которые заставляют искать новые подходы в определении концентраций меди и сопутствующих ей элементов. Присутствие в растворах органических соединений как в составе живых клеток, так и в составе внеклеточных метаболитов (белки, жиры, пептиды, органические кислоты и т.д.), а также большого количества железа, как закислого, так и окисного, склонность окисного железа и алюминия образовывать осадки гидроксидов при осуществлении тех или иных операций, наличие в растворах значимых количеств кальция и кремния - делает эти растворы очень непростыми для операций извлечения из них ценных компонентов. Из всех

испытанных схем цементации: осаждение меди в цементаторах горизонтального и вертикального типов, в конусном цементаторе, в лотках, с погружением скрапа в сетках непосредственно в емкости наиболее приемлемыми оказались две: осаждение меди в лотках и осаждение меди в цементаторе вертикального типа с доосаждением меди в ваннах. При доработке этих схем (способ извлечения меди из лотков и/или перемешивания железного скрапа в цементаторе) возможно достичь уровня 50-80% извлечения меди из продуктивных растворов, что позволит существенно увеличить скорость бактериального выщелачивания меди из хвостов по всей технологической цепочке. Альтернативным методом извлечения меди из продуктивных растворов может стать метод сорбции меди на смоле, в частности S-930. На данном этапе исследований выяснено, что извлечение меди из самих продуктивных растворов на смолу затруднено и не достигается технологически приемлемого уровня. Вследствие этого требуется предварительная подготовка растворов перед операцией сорбции за счет повышения pH до 4,0 и отделения образовавшихся осадков гидроксидов Fe^{3+} и Al^{3+} (с накоплением в них ряда ценных компонентов). Сорбция меди из подготовленных таким образом растворов происходит успешно, а имеющееся в растворе Fe^{2+} при проведении экспериментов в режиме «сорбция в пульпе» на смолу не сорбируется.

4.5. Исследование особенности разрушения рудных минералов в процессе кучного биовыщелачивания

Минеральный состав лежалых хвостов флотации приведен в табл. 4.10. Часто встречаемые рудные минералы: пирит, магнетит, галенит, сфалерит, халькопирит, блеклые руды халькозин, борнит, ковеллин.

Для изучения минерального состава и распределения отдельных элементов использовали микроаналитический комплекс Jeol Superprobe JXA-8800R с энергодисперсионной приставкой Link ISIS-300.

Изучению подвергли минералы в различной конфигурации нахождения до и после проведения биовыщелачивания. Сравнение изображений распределения минералов и расторговой

картины распределения элементов позволяют сделать заключение о их характере при биоокислении.

Пирит наиболее распространен среди рудных минералов хвостов. Он наблюдается в виде обломков, реже сохранившихся кристаллических форм. Размеры зерен пирита колеблются от микронных до десятков м, наиболее распространены размерами: 100*80, 70*50, 120*100 м. Часто наблюдаются сростки пирита с халькопиритом, галенитом, сфалеритом, блеклой рудой, магнетитом, сульфидом железа и никеля, рутилом и нерудными минералами – кварцем, ортоклазом, хлоритом, серицитом (Приложение 2, рис. 1).

Микрозондовым анализом установлено, что включения халькопирита в пирите чаще подвержены биоокислению, чем свободные зерна халькопирита. Об этом свидетельствуют выщелоченные пустоты в пирите с реликтами халькопирита (Приложение, 2 рис. 2,3). Можно предположить, что железоокисляющие бактерии более эффективно разрушают халькопирит, находящийся в пирите.

Содержание пирита в исходных хвостах в 9 раз выше, чем халькопирита – 4,52% против 0,47, хотя в процессе выщелачивания и зафиксировано окисление пирита на 75-92%. Его валовое содержание в кеках биовыщелачивания всё равно превышает содержание халькопирита в 5,3-16,6 раза. Пирит, попадающий в тяжёлые фракции при проведении анализов, как правило, не затронут бактериальным выщелачиванием. Зерна пирита здесь выглядят свежими, в то время как обломок железа окисляется. В пирите наблюдаются микронных размеров прожилки сульфидов железо-никелевого состава.

Часто мелкие включения халькопирита и галенита, заключенные в пирите, мало изменяются в процессе бактериального выщелачивания (Приложение 2, рис. 4). На рис.5 (См. Приложение 2) - включения галенита (белый) и халькопирита (серый) в пирите не подверглись изменениям, а в зерне халькопирит (белый) частично окислился до халькозина (серый).

Техногенное железо в виде угловатых обломков от дробилки широко распространено в пробе. Размеры его колеблются от мельчайших до нескольких десятков мкм, реже - сотен мкм. В процессе бактериального выщелачивания оно окисляется. Магнетит изучался в магнитных фракциях проб. Встречается в заметных количествах. Наблюдался в виде обломков и реже сохранялись отдельные грани кристаллов. Образует свободные

зерна и сростки с рудными и нерудными минералами: пиритом, халькопиритом, кварцем, баритом, серицитом. В некоторых зернах магнетита наблюдался процесс распада твердого раствора с титаномagnetитом. Халькопирит и пирит часто образуют включения в магнетите.

Халькопирит – основной концентратор и носитель меди в медных месторождениях Адмалыкского рудного поля. В хвостах флотации он встречается в виде обломков зерен разных размеров, а также в виде включений в пирите, реже - в магнетите. Иногда отмечается, что более крупные зерна хуже окисляются в процессе бактериального выщелачивания, в то время как мелкие зерна сильно корродируются (Приложение 1, рис. 6 и 7). Включения халькопирита в пирите могут оставаться свежими, но в том же зерне пирита могут окислиться нацело, о чем свидетельствуют пустоты выщелачивания (Приложение 1, рис. 8). На рис. 9 (Приложение 1) представлено наполовину выщелоченное включение халькопирита в пирите.

Анализируя эти результаты, можно сделать вывод о том, что медь достаточно интенсивно выщелачивалась из халькопиритов, так как содержание меди почти во всех анализах (за исключением двух) не стехиометричны. Содержание меди в халькопиритах должно составлять 34%, а в халькопиритах, попадающих в состав тяжелых фракций из проб, отобранных во время бактериального выщелачивания, недостаток меди составляет от 2 до 10%. Данный факт - прямое свидетельство того, что практически весь халькопирит в хвостах в той или иной степени уже подвергся бактериальному воздействию и находится в неустойчивом состоянии.

Галенит встречается довольно часто, но в единичных зернах. В процессе бактериального выщелачивания по периферии зерен галенита развивается кайма англезита ($PbSO_4$), на которую в свою очередь осаждаются растворимые окислы меди. Химические анализы галенитов показывают, что содержание меди в этих каемках может превышать 9%. Сфалерит встречается в виде единичных зерен. Блеклые руды, как теннантитового (мышьяковистого), так и тетраэдритового (сурьмянистого) состава, а также смешанные, встречаются довольно часто, но в небольших количествах. Они достаточно устойчивы к окислению - в хвостах выглядят свежими (рис. 10, Приложение 1). Борнит (Cu_5FeS_4), халькозин (Cu_2S), ковеллин (Cu_2S_2) часто встречаются в виде очень мелких включений в пирите, галенит-

Таблица 4.10

Химический состав минералов, часто встречаемых в отвальных хвостах флотации

Химический состав, %	Магнетит	Пирит	Галенит	Сфалерит	Халькопирит	Блеклые руды	Халькозин (в пирите)	Борнит (в пирите)	Ковелин (в пирите)
	Fe_3O_4	FeS_2	PbS	ZnS	$CuFeS_2$	$3Cu_2S$ (Sb,As) S_2	Cu_2S	Cu_5FeS_4	Cu_2S_2
MnO	0,10								
Fe_2O_3	99,64								
Cr_2O_3	0,034								
V_2O_5	0,05								
TiO_2	0,03								
S		52,80	12,98	33,32	36,24	29,29	19,59	32,35	24,12
Fe		45,28		1,52	30,23		5,14	18,50	12,0
Ni		0,15							
Co		0,64							
Cu		0,03	1,0		32,40	43,84	61,51	47,21	61,51
As		0,28				16,7			
Se		0,14	0,13	0,08			0,01	0,01	0,26
Te			0,19					0,08	0,01
Zn				64,53	0,26	4,82	0,01		
Pb			85,60						
Cd				0,45				0,01	0,14
Проч.	0,63	0,15	0,1	0,1	0,87	1,0	13,83	1,71	2,09
Сумма, %	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

те, в сростках с халькопиритом. Видимо, они (за исключением борнита) формируются в процессе окисления халькопирита.

Таким образом, халькопирит (главный минерал – носитель меди) окисляется в процессе кучного бактериального выщелачивания, но постепенно. Первоначально довольно крупные зерна минерала остаются мало затронутыми окислением, тогда как мелкие включения халькопирита в пирите (главным образом) и магнетите замещаются халькозином, ковелином и выщелачиваются, оставляя пустоты в минерале-хозяине. Медь достаточно интенсивно выщелачивается из халькопиритов в обоих слоях кучи, так как содержание меди почти во всех анализах (за исключением двух) не стехиометрично. В ходе окисления халькозин и ковелин переходят в растворимые окислы меди, которые охотно осаждаются на зернах галенита, также часто полуокисленного и окруженного каймой англезита ($PbSO_4$).

4.6. Исследования по выделению меди из продуктивных растворов бактериального выщелачивания

Одной из важных проблем разрабатываемой технологии переработки отходов МОФ явилось извлечение меди из продуктивных растворов биовыщелачивания. Следует отметить, что растворы биовыщелачивания обогащены органическими соединениями и представляют определенную сложность как при определении меди, так и при извлечении ее из растворов.

При анализе растворов бактериального выщелачивания впервые установлено, что часть меди (15-25% от общего количества) в этих растворах не определяется напрямую с использованием ИСП-масс-спектрометра. На рис. 4.22 представлена степень отклонения концентрации меди в бактериальных и стерильных растворах (со средними значениями), определенная одним и тем же методом на одном и том же приборе.

Установлена причина такого отклонения, состоящая в том, что часть меди, напрямую не определяемая ИСП-масс-спектрометром, образует, видимо, некий хелатный комплекс с клетками *A. ferrooxidans* и их метаболитами. При этом количество связанной меди прямо пропорционально зависит от концентрации вносимой меди в растворе, что свидетельствует о слабой устойчивости образуемых комплексов. На основании про-



Рис. 4.22. Отклонения концентрации меди в бактериальных и стерильных растворах: по оси X отмечены концентрации меди (C_1) в г/л: 1 - 0,252; 2 - 0,512; 3 - 1,024; 4 - 1,536; по оси Y ($C_1 - C_2$) – разница между вносимыми (C_1) и определяемыми (C_2) концентрациями меди

ведённых исследований была разработана методика определения меди с предварительным разрушением хелатных комплексов, позволившая определять концентрацию меди с высокой точностью.

Помимо классического метода выделения меди цементацией, были исследованы ещё два способа: сорбция меди на смоле S-930 и осаждение меди с гидроксидами железа и алюминия.

Сорбция меди на смоле S-930. Проводилось опробование сорбции меди на смоле S-930 в режиме «сорбция в пульпе» или «сорбция в статике». В качестве исходного использовался рядовой раствор из емкости-приемника с содержанием определяемой меди 0,511 г/л и железа общего 5,200 г/л с соотношением Fe^{2+}/Fe^{3+} , равным 40/60%. Смола использовалась в Н-форме, для чего исходная смола обрабатывалась сернокислотным раствором (100 г/л H_2SO_4) в течение 2 ч, затем промывалась водой до значений pH промывных растворов, близкого к использованному диапазону в каждом конкретном опыте.

1. Подкисление исходного раствора, серной кислотой до значения pH, равного 1,62. Промывные воды со смолы имели pH 1,57; 10 мл такой смолы вносили в 1 л подкисленного

продуктивного раствора до Т:Ж=1 (смола) : 100 (раствор); полученная «пульпа» барботировалась воздухом при скорости 0,3 см³/ч4л от микрокомпрессора, основная часть смолы поднималась приблизительно на 1/3 объема раствора. Через 20 мин, 45 мин, 120 мин и 14 ч состав раствора анализировался на содержание различных элементов. Медь в таких условиях абсолютно не сорбировалась (кардинальное отличие от сорбции меди из растворов химического выщелачивания меди из окисленных руд). Более того, наблюдалось увеличение содержания определяемой меди по ходу опыта за 2 ч с 0,511 до 0,571 г/л, что свидетельствует, на наш взгляд, о разрушении части органических медьсодержащих комплексов за счет сорбции какой-то органики на смолу S-930. Схожим образом происходит изменение содержания железа общего с 5,200 до 5,440 г/л (меньше 2 часа). Особенно значительно возрастает содержание определяемой S с 31,523 до 34,690 г/л. Каких-либо следов значительной сорбции других элементов не отмечается. Для Cr, V, Ti, Mn, Zn, In также отмечается некоторое повышение их концентраций в течение 2 ч. Исключение составляет Re, содержание которого снизилось с 7,0 до 0,0 мкг/л и Mo - снижение концентрации с 23,5 до 8,5 мкг/л. Значения pH и ОВП в процессе сорбции практически не менялись и колебались в пределах: pH от 1,60 до 1,65, ОВП - от 660 до 680 мВ.

II. Сорбция из исходного раствора без каких-либо предварительных операций. Значение pH такого раствора 2,13, ОВП – 645 мВ, промывные воды смолы - 2,25 и 720 мВ соответственно, Т:Ж = 1 : 100.

По поведению элементов наблюдается схожая картина с вариантом I. Содержание определяемой меди увеличивается за 14 ч с 0,511 г/л до 0,552 г/л (0,587 г/л через 2 ч); определяемого железа - с 5,200 до 5,438 г/л (5,515 г/л через 2 ч); определяемой серы - с 30,647 до 33,559 г/л; Al - с 2,030 до 2,252 г/л; Zn - с 0,177 до 0,185 г/л. Re сорбируется полностью, Mo - с 20,7 до 3,6 мкг/л. Значение pH раствора снижалось с 2,13 до 2,04, ОВП оставался неизменным 645 мВ.

III. Сорбция из раствора, обработанного раствором аммиака с концентрацией ≈ 7%. Исходный раствор обрабатывался раствором аммиака до значений pH – 3,5, обработка считалась законченной после того, как достигнутый pH раствора (3,5) не меняется в течении 10 мин (замер на pH-метре pH-262). В результате обработки щелочью образовался осадок гидроок-

Таблица 4.11

Сорбция меди и железа из продуктивных растворов, предварительно защелаченных до значения pH 3,0

Время сорбции	pH	ОВП, мВ	Cu, г/л	Su, мг/мл смолы	Fe, г/л	Fe, мг/мл смолы
Исходное	2,13	540	0,511	-	5,2	-
После подщелачивания	2,88	540	0,564	-	1,834	-
20 мин.	2,84	560	0,422	14,2	1,705	12,9
45 мин.	2,69	560	0,419	14,5	1,833	0,1
120 мин.	2,67	560	0,383	18,1	1,787	4,7
14 ч	2,72	570	0,425	13,9	1,710	12,4

сидов Fe (III). Через 1 ч в полученную пульпу без отделения гидрооксидов железа вводилось 10 мл смолы (pH промывных вод 2,8, ОВП 680 мВ) и включался барботаж воздухом. Данные по сорбции меди и железа приведены в табл.4.11. Необходимо отметить повышение содержания определяемой меди в растворе после такого подщелачивания с 0,511 до 0,564 г/л. Очевидно, что обработка исходного раствора NH₃OH в таких условиях также приводит к разрушению медьсодержащих комплексов. Железо в растворе представлено в закисной форме, железо в гидрооксидах не определяется, хотя и присутствует в системе. Значение pH обработанного раствора снижается за 1 ч с 3,5 до 2,88, т.е. необходима выдержка обработанного раствора = 1 ч для получения заданного значения pH в устоявшейся системе, достигнувшей равновесия. Рений и молибден сорбируются.

IV. Сорбция из раствора, обработанного раствором аммиака до значений pH 4,2 с отделением выпавших гидрооксидов Fe (III) фильтрацией через 1,0 ч после подщелачивания. В 1 л фильтрата вводилось 10 мл смолы (pH промывных вод 3,5, ОВП – 640 мВ) и включился барботаж. Результаты по сорбции Cu и Fe из продуктивных растворов, предварительно защелаченных до значения pH 4,0, приведены в табл. 4.12. Следует отметить потери меди с гидрооксидами железа, снижение концентрации определяемой меди в растворе с 0,511 г/л до 0,464 г/л (9,2%), а по сравнению с предыдущим вариантом - с 0,564 до 0,464 г/л (17,7%). Видимо, подщелачивание необхо-

димо проводить в две стадии: первоначально до pH = 3,5, после отделения гидроксидов - до значений выше 4,0.

Таблица 4.12

Сорбция меди и железа

Время сорбции	pH	ОВЦ, мг	Cu, г/л	Cu, мг/мл смолы	Fe, г/л	Fe, мг/мл смолы
Исходное	2,13	540	0,511	-	5,200	-
После подщелачивания	3,63	470	0,464	-	1,861	-
20 мин.	3,67	475	0,357	10,7	1,664	19,7
45 мин.	3,62	475	0,299	16,5	1,665	19,6
120 мин.	3,62	480	0,256	20,8	1,709	15,2
14 ч	3,44	510	0,232	23,2	1,891	-

Результаты сорбции меди из продуктивных растворов в этом варианте самые значимые, поскольку первоначально сорбируется железа больше, а затем идет вытеснение сорбированного железа медью.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что сорбция меди из продуктивных растворов бактериального выщелачивания хвостов флотации МОФ АГМК непосредственно из растворов на фоне повышенных концентраций железа, алюминия, магния и других металлов на смоле S-930 затруднена вследствие высокой численности железо- и сероокисляющих бактерий и их метаболитов. На основании результатов проведенных исследований необходимо проведение дополнительных операций по подготовке продуктивных бактериальных растворов перед сорбцией меди на смоле S-930. Такими операциями могут стать:

1. Отделение оксидного железа за счет подщелачивания растворов до величины pH около 4,0.
2. Предварительная сорбция железа оксидного на другие смолы и/или на смоле S-930 при значениях pH ниже 1,5.

Наиболее перспективной является отработка метода сорбции меди из продуктивных растворов бактериального выщелачивания в режиме статики с использованием противотока фаз.

Выделение меди осаждением с гидроксидами железа и алюминия. Одним из возможных путей выделения ценных компонентов из продуктивных растворов бактериального выщелачивания является их осаждение (соосаждение) вместе с гидроксидами железа и алюминия. Полученную пасту гидроксидов после отделения от фильтрата можно рассматривать как промпродукт, выводимый из процесса и перерабатываемый по отдельной схеме с целью извлечения отдельных ценных элементов. Одновременно продуктивный раствор проходит частичную очистку за счет вывода из него железа, алюминия, кремния и других металлов, что также представляется технологически значимым.

При проведении эксперимента по сорбции меди из растворов, подвергшихся защелачиванию, был получен осадок гидроксидов железа (III), который после отделения от маточного раствора (раствор А) был растворен в 10%-ном растворе серной кислоты (раствор Б). Осадок был получен из объема 1,6 л исходного раствора, отделен на нугч-фильтре, промыт на фильтре 0,5 л водопроводной воды и растворен в 0,16 л раствора 10%-ной H₂SO₄. Результаты распределения элементов между обезжелезненным раствором и раствором, полученным из осадка гидроксидов, представлены в табл. 4.13.

Таблица 4.13

Распределение элементов

Наименование элементов	Содержание в растворе А, мкг/л	Содержание в растворе Б, мкг/л	Соотношение содержания Б/к А	Процент осажденного элемента от его общего количества
1	2	3	4	5
Кремний	60478	1164702	19,3	65,8
Железо	1861000	34214000	18,4	64,8
Литий	4713	2237	0,47	4,5
Натрий	26087	11127	0,43	4,1
Алюминий	843280	10372834	12,3	55,2
Скандий	587	5951	10,1	50,3
Титан	11	2919	265	96,4
Ванадий	0	31163	В растворе Б	100,0
Хром	947	29364	31,0	75,6

Продолжение таблицы 4.13

1	2	3	4	5
Марганец	752576	373489	0,50	4,7
Кобальт	6800	6078	0,89	8,2
Никель	11103	15339	1,38	12,1
Цинк	161718	138678	0,86	7,9
Стронций	104	162	1,6	13,5
Молибден	0	280	В растворе Б	100,0
Серебро	2,2	72,2	32,8	76,6
Кадмий	544	367	0,67	6,3
Индий	1,2	164,2	136,8	93,2
Сурьма	0	66,6	В растворе Б	100,0
Теллур	100	0	В растворе А	0
Празеодим	816	1300	1,6	13,7
Неодим	3688	6286	1,7	14,6
Самарий	905	1580	1,7	14,9
Гадолиний	1174	1644	1,4	12,3
Диспрозий	914	1344	1,5	12,8
Гольмий	165	241	1,5	12,7
Эрбий	415	676	1,6	14,0
Тулий	61	102	1,7	14,3
Иттербий	386	695	1,8	15,3
Лютеций	60	100	1,8	14,3
Гафний	4,8	37	7,7	43,5
Тантал	0,8	6,0	7,5	42,9
Рений	13,7	12,2	0,9	8,2
Свинец	0	443	В растворе Б	100
Висмут	0	14	- // -	100
Лантан	2218	2365	1,07	9,6
Церий	6342	8992	1,33	12,4
Европий	202	311	1,54	13,3

Как видно из данных табл. 4.13, при защелачивании продуктивных растворов аммиаком в осадок выпадают полностью ванадий, молибден, сурьма, теллур и свинец, наблюдается осаждение таких элементов, как индий (степень концентрирования 136,8), титан (265), серебро (32,8), хром (31,0), скандий (10,1), гафний и тантал (7,7 и 7,5, соответственно). В небольшом количестве наблюдалось осаждение лития, натрия, марганца, кадмия и рения.

Таким образом, впервые установлено, что метод предварительного подщелачивания продуктивных растворов аммиаком позволяет повысить степень извлечения меди как сорбционными методами, так и цементацией на железном скрапе.

ГЛАВА 5

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОПУТНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ МЕДНО ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ

- 5.1. Выщелачивание золота, серебра и меди из хвостов МОФ
- 5.2. Выщелачивание золота, серебра и меди из кеков бактериального выщелачивания хвостов МОФ
- 5.3. Исследования по выделению благородных металлов из растворов выщелачивания и разработка технологической схемы
- 5.4. Расчет рентабельности бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации

Рассмотрим результаты научно-исследовательских работ, выполненных под руководством автора монографии [100-104, 137-140], по разработке способов извлечения меди, золота и серебра из кеков бактериального выщелачивания хвостов флотации.

В качестве растворителя благородных и цветных металлов из отходов МОФ был выбран тиосульфат аммония. Технология производства этого реагента освоена на ОАО «Алмалыкский ГМК» на базе сульфит-бисульфита аммония, получаемого из выбросных газов сернокислотного производства. Комплексный выщелачивающий растворитель содержит специфические селективные реагенты для выщелачивания золота, серебра и минералов меди: тиосульфат, сульфит и гидроксид аммония.

При разработке технологии попутного извлечения благородных и цветных металлов из отходов МОФ рассмотрены два варианта:

- 1) выщелачивание золота, серебра и меди непосредственно из хвостов МОФ;
- 2) выщелачивание золота, серебра и меди из кеков бактериального выщелачивания хвостов МОФ.

5.1. Выщелачивание золота, серебра и меди из хвостов МОФ

Для кучного выщелачивания представляет интерес крупнопесковая фракция отвальных хвостов медной обогатительной фабрики, формирующая так называемую «пляжную зону». Гра-

Таблица 5.1

Гранулометрическая характеристика

Класс крупности, мм	Выход класса, %	Золото		Серебро		Медь обдла	
		содержание, г/т	распределение, %	содержание, г/т	распределение, %	содержание, %	распределение, %
+0,59	4,4	0,34	3,7	1,62	3,72	0,24	5,34
-0,59+0,3	36,44	0,34	30,65	1,62	30,82	0,24	44,22
-0,3+0,21	23,83	0,34	20,04	1,98	24,63	0,178	21,38
-0,21+0,15	15,60	0,51	19,68	2,71	21,99	0,167	13,17
-0,15+0,10	2,15	0,60	3,16	1,45	1,62	0,167	1,82
-0,10+0,074	2,79	0,60	4,11	1,44	2,09	0,167	2,36
-0,074+0,044	6,52	0,51	8,23	2,16	7,35	0,157	5,16
-0,044	8,27	0,51	10,43	1,81	7,78	0,157	6,55
ИТОГО:	100	0,40	100	1,92	100	0,198	100

нулометрический состав отобранной представительной пробы крупнопесковой фракции хвостов МОФ приведен в табл. 5.1.

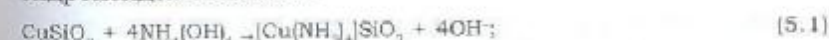
Как следует из табл. 5.1, основное количество золота, серебра и меди сконцентрировано в крупных классах хвостов, во фракции + 0,15 мм. Средние содержания в хвостах: меди – 0,4%, золота – 1,93 г/т, серебра – 1,98 г/т, диоксида кремния – 66,9%, оксида аммония – 11,7%, оксида кальция – 1,75%, оксида магния – 1,85%, оксида калия – 3,84%, оксида натрия – 0,44%, железа общего – 4,65%, в том числе: железа (II) – 2,14%, серы общей – 1,5%, сульфидность меди – 79%.

Для комплексного извлечения меди, золота и серебра из отвальных хвостов на АГМК проводится кучное выщелачивание комплексным аммиачно-тиосульфатным реагентом. Технология производства этого реагента освоена АГМК на базе сульфит-бисульфита аммония, получаемого из выбросных газов сернокислотного производства.

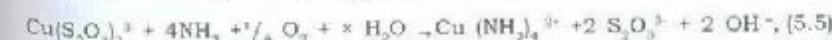
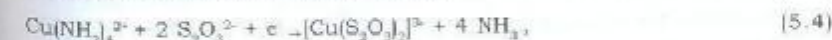
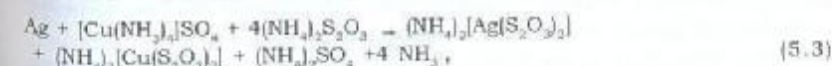
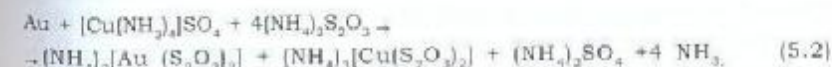
Комплексный выщелачивающий растворитель содержит специфические селективные реагенты для выщелачивания золота, серебра и минералов меди: тиосульфат, сульфит и гидроксид аммония.

Основные реакции выщелачивания описываются следующими схемами:

- окисленные минералы меди выщелачиваются свободным гидроксидом аммония:



- золото и серебро выщелачиваются тиосульфатом аммония с использованием образующегося иона тетрамина меди $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ в качестве деполаризатора окисления металлов кислотом:



- выщелачивание халькопирита проводится гидроксидом и сульфитом аммония:

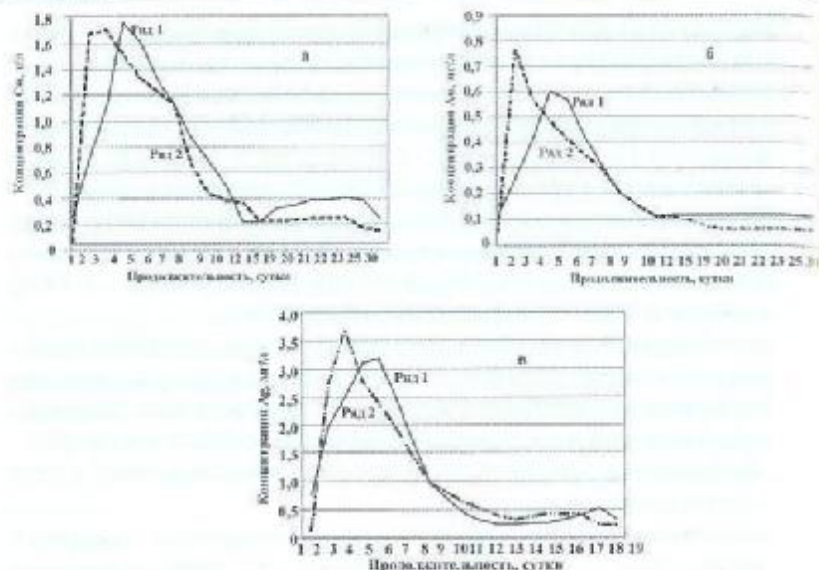
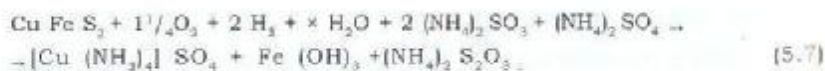


Рис. 5.1. Динамика изменения концентрации: меди (а), золота (б), серебра (в) в продуктивных растворах кучного выщелачивания хвостов МОФ раствором с содержанием тиосульфата аммония 50 г/л (ряд 1) и 30 г/л (ряд 2)



На рис. 5.1, 5.2 приведены данные по динамике выщелачивания меди, золота и серебра.

Компоненты комплексного растворителя гидроксид и сульфит аммония дополнительно играют роль защитной щелочности и буфера для поддержания заданного значения pH 8 – 9,5, предохраняя тиосульфат-ион и тиосульфатные комплексы золота и серебра от окисления и разрушения.

Показатели кучного выщелачивания хвостов определяли на опытном блоке с загрузкой хвостов 50 т и в колоннах с загрузкой 100 кг. Высота слоя хвостов - 2 м. Плотность орошения - 7 л/м².ч. Режим орошения капельный, непрерывный.

Из полученных данных следует, что при высоте слоя 2 м основное количество золота, серебра и окисленной меди переходит в продуктивный раствор в течение 10 суток орошения.

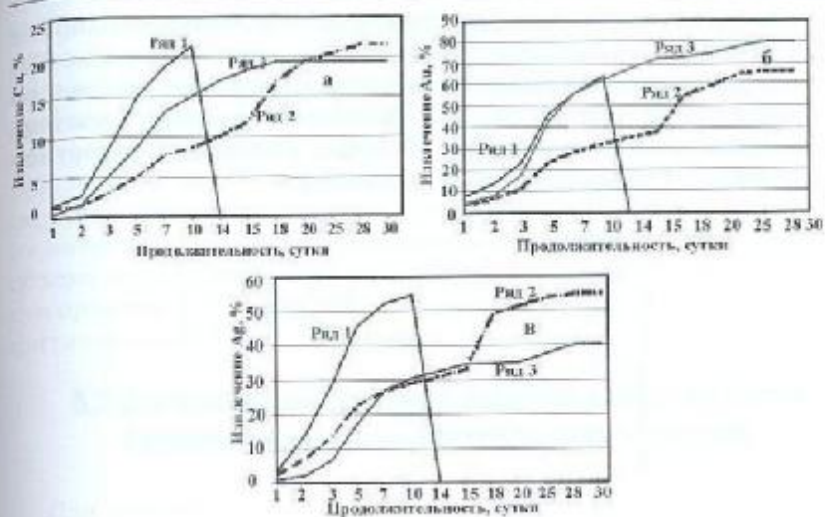


Рис. 5.2. Динамика извлечения: меди (а), золота (б), серебра (в) при последовательном кучном выщелачивании слоя хвостов МОФ высотой 1 м (ряд 1) и 2 м (ряд 2) в сравнении с прямым выщелачиванием слоя высотой 2 м (ряд 3)

Извлечение за этот период составило: медь – 16%, золото – 65%, серебро – 28%.

Уменьшение высоты слоя до 1 м, т.е. улучшение аэрации слоя, позволило получить прирост извлечения за аналогичный период выщелачивания по меди 4%, по серебру - 22%. Для золота прирост не наблюдается.

Наиболее высокое содержание меди, золота и серебра в продуктивных растворах наблюдается в период 3-7 суток орошения. Далее концентрации металлов резко уменьшаются. Последующие испытания показали, что уменьшение плотности орошения в 2 раза позволяет, соответственно, сконцентрировать металлы в меньшем объеме продуктивных растворов.

Указанные испытания проведены с использованием выбранных ранее оптимальных составов раствора (г/л): тиосульфат аммония - 30-50, аммиак - 7-10, сульфит аммония - 5-7.

При меньших концентрациях тиосульфата аммония и более высоких концентрациях сульфита аммония наблюдается снижение скорости выщелачивания и извлечения золота и серебра. Для выщелачивания меди из халькопирита в соответствии

с реакцией (5.7) повышение концентрации сульфита аммония является благоприятным фактором. В связи с этим после 25-суточного выщелачивания тиосульфатсодержащим раствором проведено орошение хвостов раствором сульфита аммония повышенной концентрации. За период 20 суток прирост извлечения меди составил 17,8% (рис. 5.3).

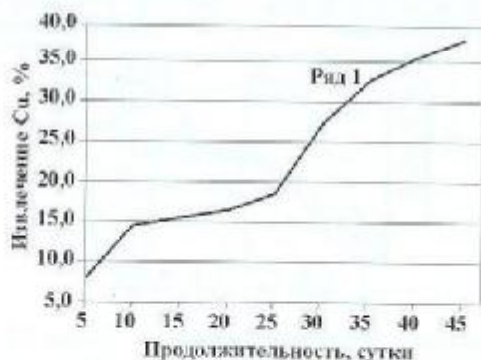
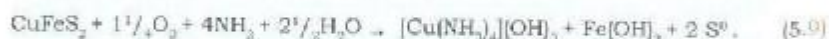


Рис. 5.3. Динамика извлечения меди из хвостов при орошении раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1-25 сутки, - выщелачивание окисленной меди и раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 26-45 сутки, - выщелачивание сульфидной меди

Полученный прирост свидетельствует о сравнительно высокой скорости выщелачивания меди из халькопирита растворами сульфита аммония. Общее извлечение меди из хвостов за период 45 суток составило 38%. Существенная интенсификация выщелачивания меди из халькопирита сульфитсодержащим раствором объясняется растворением пленки серы на поверхности минерала:



образующейся при взаимодействии:



Прирост концентрации тиосульфата в растворе (реакции 5.6, 5.7) и исчезновение пленок серы с поверхности халькопирита было зафиксировано экспериментально при выщелачивании мономинеральной фракции халькопирита раствором сульфита аммония.

Проведенные испытания в целом показали, что при использовании комплексного выщелачивающего раствора для кучного выщелачивания отвальных хвостов обогащения медных руд, несмотря на довольно низкие содержания ценных компонентов, могут быть получены высокие показатели извлечения (%): золота - до 85, меди - 38-40, серебра - до 48, за весьма ограниченный период выщелачивания (40-45 суток). Выявлена возможность концентрирования металлов в ограниченном объеме продуктивного раствора путем регулирования плотности орошения. Установлено интенсифицирующее влияние сульфита аммония на выщелачивание халькопирита.

5.2. Выщелачивание золота, серебра и меди из кеков бактериального выщелачивания хвостов МОФ

Для оценки показателей тиосульфатного выщелачивания золота и серебра из кеков, получаемых на разных стадиях бактериальной обработки хвостов МОФ, проведены эксперименты на лабораторных колонках с загрузкой исходного ма-

Таблица 5.2

Результаты анализа проб хвостов

№ пробы	Верхний слой кучи									
	медь		железо		сера		золото		серебро	
	до ТСА	после	до ТСА	после	до ТСА	после	до ТСА	после	до ТСА	после
Исх.	0,17	-	3,2	-	2,15	-	0,4	-	1,7	-
1	0,13	0,13	5,13	4,02	1,8	2,25	0,4	0,1	1,5	0,5
2	0,10	0,10	4,24	4,57	1,39	1,04	0,5	0,1	1,2	0,7
3	0,09	0,10	4,46	4,69	1,36	1,14	0,4	0,1	1,4	1,1
4	0,11	0,09	4,69	4,55	1,02	1,18	0,6	<0,1	1,2	0,9
Нижний слой кучи										
Исх.	0,17	-	3,2	-	2,15	-	0,4	-	1,7	-
1	0,13	0,12	5,36	5,24	1,95	2,26	0,4	0,1	1,6	0,5
2	0,11	0,11	5,13	5,35	1,65	1,34	0,5	0,1	2,3	1,6
3	0,11	0,10	4,91	5,35	1,53	1,44	0,4	0,1	1,2	1,0
4	0,10	0,09	4,69	4,55	1,02	1,18	0,6	<0,1	1,2	0,9

териала 1 кг. Отбор проб из кучи проводили каждые 2 месяца по всей глубине опытного блока в нескольких точках для получения представительных проб. Анализ золота и серебра проводился в соответствии с методиками [177-179]. Результаты анализа проб хвостов МОФ до и после тиосульфатного выщелачивания, отобранных и обработанных на разных стадиях биовыщелачивания в опытных блоках ООФ, приведены в табл. 5.2.

Перед началом тиосульфатного выщелачивания проводили промывку кеков от кислого раствора: сначала водой до pH 4, затем 2%-ным раствором аммиака до pH 8-9 в растворе, выходящем из колонки. Орошение тиосульфатным раствором проводили при скорости 200 мл раствора на 1 кг кеков в сутки. Обобщенные данные исследований представлены в табл. 5.3.

Проведенные испытания показали, что для подготовки кеков к тиосульфатному выщелачиванию необходимые объемы

Таблица 5.3

Результаты тиосульфатного выщелачивания золота, серебра и меди из кеков бактериального выщелачивания хвостов МОФ

№ п/п	Пробы хвостов из опытного блока							
	объем продуктивного раствора, л/кг	верхний слой			нижний слой			
		извлечено в раствор			извлечено в раствор			
		Cu, % абс.	Au, г/т	Ag, г/т	Cu, % абс.	Au, г/т	Ag, г/т	
Исх. хвосты	1,54	0,041	0,39	1,05	1,3	0,041	0,39	1,29
1	2,0	0,0126	0,30	0,53	2,0	0,0086	0,403	0,6
2	1,8	0,0032	0,33	1,1	1,8	0,0137	0,43	1,02
3	1,2	0,0082	0,46	0,45	1,16	0,0062	0,39	0,34
4	1,2	0,0013	0,33	0,52	1,2	0,0045	0,33	0,44

воды и аммиачного раствора составляют 1,6 л и 0,5 л на 1 кг кеков соответственно, независимо от стадии бактериальной обработки. Показатели тиосульфатного выщелачивания определяли для проб верхнего и нижнего слоев кучи (толщина слоя 1 м) в сравнении с прямым выщелачиванием исходных хвостов. Количество извлеченного металла определяли по содержанию его в продуктивном растворе и по остаточному содержанию в кеке.

Полученные данные показывают, что из кеков бактериального выщелачивания медь практически не извлекается, несмотря на достаточно высокое его содержание в отобранных пробах (0,1-0,12%). Из исходных хвостов флотации тиосульфатным выщелачиванием извлечено меди 22,95%, что соответствует извлечению свободной меди. Максимальное извлечение золота из верхнего слоя составило 0,46 г/т, из нижнего - 0,43 г/т, а для серебра - 1,1 1,01 г/т соответственно. В сравнении с прямым тиосульфатным выщелачиванием исходных хвостов прирост извлечения серебра при выщелачивании кеков после их биообработки не обнаружен. Для золота наблюдается прирост в пробах, отобранных в мае (нижний слой) и июле (верхний слой). Согласно полученным результатам (табл. 5.3), наблюдается тенденция снижения извлечения золота и серебра из кеков после периода «май-июль».

Выявленная тенденция может быть объяснена тем, что присутствие и накопление сульфата железа (III) в растворах биовыщелачивания способствует выщелачиванию частично золота и, в большей степени, серебра и размыванию их по растворам. Возможной причиной является также блокирование поверхности благородных металлов продуктами биовыщелачивания. В ходе испытаний выявлено также, что по сравнению с прямым тиосульфатным выщелачиванием хвостов МОФ кеки биовыщелачивания имеют пониженную проницаемость для данного типа растворов.

Таким образом, из полученных данных следует, что тиосульфатное выщелачивание кеков бактериальной обработки хвостов МОФ обеспечивает приемлемые показатели по извлечению золота и серебра. Показано, что предварительная бактериальная обработка хвостов МОФ не обеспечивает прироста меди и серебра, снижает проницаемость слоя, требует длительной водной и аммиачной промывки кеков.

Укрупнённые лабораторные испытания технологии выщелачивания благородных металлов из кеков бактериального выщелачивания хвостов. Для проведения укрупнённых испытаний были отобраны из опытного блока на ООФ пробы нижнего и верхнего слоев кеков. Отбор проводился на последней стадии биовыщелачивания. Из отобранных проб была сформирована усредненная проба, часть которой массой 5 кг загружалась в колонку для проведения укрупнённых испытаний.

На усредненной пробе, загруженной в колонку, уточнены показатели промывки кека до pH 4,0 и аммиачной промывки до pH 8,0. Затем проведено 15 циклов орошения кеков раствором тиосульфата аммония концентрацией 50 г/л. Расход раствора тиосульфата на орошение – 3л/сут или 0,12 л/кг в сут, что соответствовало заданной плотности орошения 11 л/м²·ч. Процесс проводили в непрерывном режиме без оборота растворов. Собранные за сутки продуктивные растворы поступали на осаждение из них золота и серебра сорбционно-осадительным методом на активированном угле. Для этого в продуктивный раствор добавляли 10%-ный раствор сернистого натрия до прекращения образования осадка и полиакриламид (50 мг/л) для улучшения условий коагуляции осадка. Далее раствор с взвесью пропускали через колонку со слоем активированного угля. Анализировали просок золота и серебра на выходе колонки и содержание металлов в угле после завершения испытаний.

Испытания подтвердили, что извлечение меди и серебра из кеков достаточно низкое. В пересчете на исходные хвосты за период испытаний извлечено 1,5% меди и 20,5% серебра. Извлечение золота составило на уровне 100% (4,41 г/т).

С учетом извлечения меди при промывке после биовыщелачивания общее извлечение меди составило 2,9%. В кеках после тиосульфатного выщелачивания золото не обнаружено, содержание меди и серебра составило 0,9% и 0,9 г/т соответственно. В ходе испытаний уточнен объем воды для промывки слоя кеков, который составил 0,8 м³ на 1т хвостов. Расход аммиачного раствора – 0,5 м³/т.

Подготовка опытной кучи к проведению полупромышленных испытаний тиосульфатного выщелачивания золота и серебра из кеков бактериального выщелачивания.

Отработанная в лабораторном и укрупненно-лабораторном масштабе методика подготовки кучи после бактериального выщелачивания к тиосульфатному включала промывку кеков водой до pH ≈ 4-5 в выходящем растворе и далее аммиачную промывку до pH ≈ 8. Водная промывка должна обеспечить вымывание из кучи растворимых солей железа (II) и железа (III). При аммиачной промывке останавливается деятельность железоокисляющих бактерий и прекращается закисление кучи, способствующее разрушению тиосульфата.

По данным укрупненно-лабораторных испытаний расход воды на водную промывку составляет 0,8 м³/т. Промывка должна проводиться со скоростью 10-12 л/м² в час. При меньшей скорости промывки наблюдалось опережающее бактериальное закисление растворов. При этом pH растворов не увеличивался и длительное время поддерживался на уровне 2-3.

Промывка промышленной кучи водой была начата сразу после завершения бактериального выщелачивания. Первые же поливы кучи со скоростью 100 л/ч (7 л/м²·ч) показали, что перколяция воды через слой протекает неудовлетворительно. Средняя скорость перколяции составила 0,5-0,7 см³/сут (20-30 л/ч). На поверхности кучи при орошении с более высокой скоростью накапливался слой воды. При этой скорости перколяции в течение 14 дней не удалось повысить pH более 2,8-3,0 в растворе на выходе кучи.

В связи с последовавшими неблагоприятными погодными условиями куча была законсервирована. Промывка была возобновлена и предпринято орошение аммиачным раствором после рыхления поверхностного слоя. Переход на аммиачные растворы еще более снизил скорость перколяции растворов через слой кеков без существенного увеличения pH раствора на выходе кучи. В результате было принято решение о приостановке орошения кучи и проведение стендовых испытаний в колонках с загрузкой 100 кг при сохранении высоты слоя 2м.

Стендовые испытания тиосульфатного выщелачивания кеков биовыщелачивания. Для проведения стендовых испытаний на кеках бактериального выщелачивания отобрана средняя проба непосредственно из кучи. Отбор проводился по всей высоте кучи в нескольких точках.

Из полученной пробы после высушивания были сформированы 2 пробы по 100 кг. Первая проба была загружена в ко-

лонку без дополнительной подготовки. Вторая проба была предварительно подвергнута окатыванию цементом (36 кг/т) и загружена в колонку. Орошение начато без предварительной промывки водой. На аммиачную промывку подано по 20 л 2,5%-ного раствора аммиака. За 2 суток перколяции получено значение pH 10,5 и 12,35 в выходящем растворе.

Далее орошение проводилось раствором тиосульфата аммония по 10 л/сутки в течение 30 дней. В продуктивном растворе определяли содержание меди, золота и серебра. Ежедневно проводилось осаждение ценных компонентов из продуктивного раствора сернистым натрием. Раствор после отделения осадка и корректировки состава возвращали на выщелачивание.

Согласно полученным данным за период 2 дней, извлечение золота из кеков составило для неокомкованного материала 0,55 г/т, для окомкованного – 0,48 г/т, извлечение серебра – соответственно 0,49 и 55 г/т. Извлечение меди в абсолютных процентах, соответственно – 0,0086% и 0,0061%, что составляет при исходном содержании меди в хвостах 0,11%, соответственно 5,07 и 3,6% относительных.

Продуктивные растворы выщелачивания были очень бедные по меди (0,02-0,05 г/л). Вследствие этого прямое осаждение золота сернистым натрием протекало неудовлетворительно. Для повышения полноты осаждения добавляли медный купорос до концентрации по меди 0,5 г/л. Однако в этом случае в сульфидные осадки переходило не более 60-70% золота. Одной из причин неудовлетворительного осаждения является, видимо, присутствие в продуктивных растворах компонентов, препятствующих осаждению золота. Проницаемость слоя в колонках была удовлетворительная. Окатывание кеков с цементом не дало существенного изменения показателей проницаемости слоя и извлечения ценных компонентов.

Таким образом, в результате проведения лабораторных и крупнотоннажно-лабораторных испытаний по тиосульфатному выщелачиванию золота и серебра из кеков бактериального выщелачивания была отработана методика извлечения золота и серебра из бедных по меди продуктивных растворов путем добавления медного купороса до концентрации 0,5 г/л.

В результате проведенных исследований разработана технология выщелачивания золота, серебра и меди из кеков бак-

териального выщелачивания хвостов МОФ. Технология включает промывку кислых кеков водой и 2%-ным аммиачным раствором до pH 7-8, выщелачивание кеков тиосульфатным раствором в капельном режиме орошения (7-10 л/м²ч), осаждение золота и серебра из продуктивного раствора с последующим использованием обедненного раствора для выщелачивания.

Испытания показали, что из кеков биовыщелачивания хвостов флотации МОФ при исходном содержании в них золота 0,4-0,5 г/т и серебра 1,7-2,0 г/т достигается извлечение золота на 85-92%, а серебра – 58-60% за период 10-15 сут. Медь, остающаяся в кеках биовыщелачивания (0,06-0,08%), в процессе тиосульфатного выщелачивания практически не извлекается.

5.3. Исследования по выделению благородных металлов из растворов выщелачивания и разработка технологической схемы

При тиосульфатном выщелачивании кеков биовыщелачивания получают растворы с содержанием меди 0,05 г/л, золота – 0,6-1,0 мг/л, серебра – 0,4-3,0 мг/л. В отличие от прямого выщелачивания исходных растворов продуктивный раствор содержит очень мало меди. Из бедных по меди растворов осаждение ценных компонентов протекает не полностью. Образующийся осадок находится в растворе в виде устойчивой коллоидной взвеси, не коагулирующей при добавлении полиакриламида.

Для достижения требуемой полноты осаждения золота и получения компактного осадка отработан на продуктивных растворах способ осаждения с предварительным добавлением сульфата меди. Испытания показали, что наиболее приемлемой является добавка меди до концентрации 0,5 г/л. При этом достигается быстрое осветление раствора после осаждения сернистым натрием, получается сравнительно плотный осадок. Остаточное содержание золота в растворе составляет 0,1-0,2 мг/л. Более высокий расход сульфата меди не рационален, при меньшем (0,2 г/л) наблюдается неполная коагуляция взвеси.

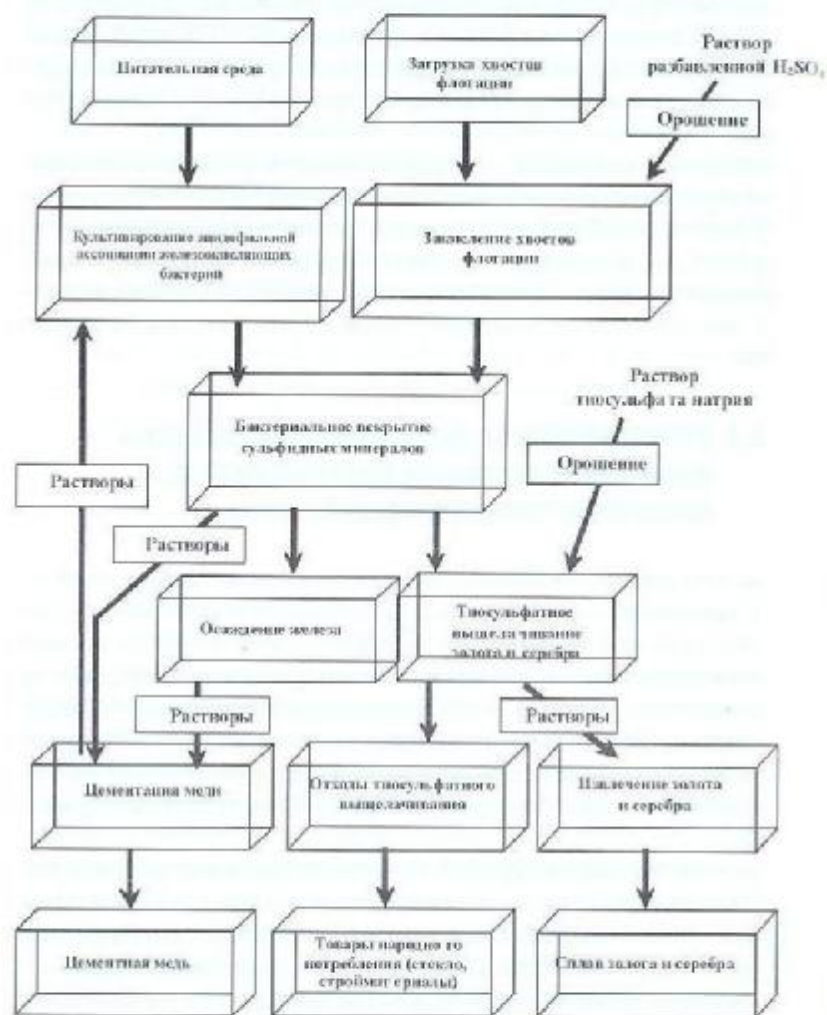


Рис. 5.4. Технологическая схема биотехнологии извлечения золота, серебра и меди из хвостов флотации МОФ

Данный способ недостаточно эффективен, поскольку дополнительное расходование медных солей требует дополнительно-го расхода дефицитного сернистого натрия. Более эффективным с точки зрения сокращения расхода реагентов оказался способ адсорбции коллоидов на специально подготовленном активированном угле. Испытания в лабораторном масштабе показали, что коллоидная взвесь полностью задерживается слоем угля при пропускании 15-18 объемов раствора с взвесью через слой угля.

Остаточное содержание золота в осветленном растворе составляет 0,1-0,2 мг/л, тиосульфат-ион при этом не теряется. Данный способ предполагается отработать в ходе укрупненно-лабораторных испытаний. Технологическая схема биотехнологии извлечения золота, серебра и меди из хвостов флотации МОФ приведена на рис. 5.4.

Таким образом, из испытанных способов извлечения благородных металлов из продуктивных растворов, бедных по меди, наиболее эффективным с точки зрения сокращения расхода реагентов, оказался способ адсорбции коллоидов на специально подготовленном активированном угле.

Полученные результаты проведенных исследований и опытно-промышленных испытаний легли в основу технологической схемы биотехнологии извлечения золота, серебра и меди из хвостов флотации МОФ.

5.4. Расчет рентабельности бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации

По предварительным расчетам, проведенным по результатам полупромышленных испытаний на массе 50 т хвостов флотации, экономическая эффективность составляет 4920 долл. США при получении 1 т меди без учета экологических преимуществ биотехнологии.

Данные по предварительному экономическому расчету, проведенному по результатам полупромышленных испытаний на куче массой 50 т, удельные расходы электроэнергии, удельные расходы реактивов при переработке 1 т хвостов флотации кучным биовыщелачиванием представлены в табл. 5.4 и 5.5.

Предварительный экономический расчет показывает, что оценочная чистая прибыль составляет 5,23 долл. США при 60%-ном извлечении меди из 1 т хвостов, исходя из содержания ее 0,16%. Чистая прибыль при получении 1 т меди методом бактериального выщелачивания составит 5448,0 долл. США из расчета стоимости ее 8000 долл. США.

Таблица 5.4

Удельные расходы электроэнергии

Наименование используемого оборудования	Производительность, м ³ /ч	Мощность оборудования, кВт·ч	Количество перекаченного раствора, м ³	Время испытания, сутки	Количество перекачек	Потребляемая электроэнергия на 1 т хв., кВт
Насос для закисления кучи	160,0	27	0,18	30	2	1,84
Насос для орошения кучи	160,0	27	0,09	140	3	1,84
Компрессор для ферментера	10	2	0,09	3	1	1,3
ИТОГО						4,98

Примечание: Для упрощения расчетов количество потребляемой электроэнергии рассчитано на один насос и перекачка 1 м³ потребляет около 0,17 кВт·ч; на 1 м³ ферментера потребляется 4,8 кВт в сутки.

Дополнительную прибыль могут дать:

- извлечение золота и серебра тиосульфатным выщелачиванием;
- получение железистоокисных пигментов из осадка в осадителе после промывки осадка, сушки (охра) и обжига (сурик); выход пигментов по охре 3-4 кг из 1 тонны хвостов, стоимость пигментов по охре около 1,5 \$ за 1 кг;

- получение пестроцветных каолинов после отбивки тонкой фракции при разгрузке кучи на классификаторе: выход ее из 1 тонны хвостов приблизительно 100 кг, стоимость 1 кг около 2,5 \$.

Таким образом, проведение кучного бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации МОФ АГМК представляет большой практический интерес, позволяющий получить медь дешевле, чем при получении ее в основном процессе пирометаллургии АГМК.

Таблица 5.5

Удельные расходы реактивов

Наименование реактивов	Расход реактивов на 1 т хвостов, кг	Стоимость 1 кг реактива, сум.	Всего, сум.
Серная кислота (техническая – отход производства АГМК)	30	5	150
Сульфат аммония	0,27	1000	270
Железный скрап	2,1	50	105,0
ИТОГО			525,0
Неучтенные материалы, 5%			26,75
Транспортные и другие расходы, 25%			131,25
ВСЕГО:			683,0

Мировая практика биовыщелачивания меди из отвальных руд показывает, что экономическая эффективность зависит в большей степени от массы перерабатываемой руды: чем больше масса руды, заложенной в кучу, тем выше экономические показатели процесса в целом.

Здесь в расчетах экономической эффективности не учитываются экологические и социальные преимущества биотехнологического метода переработки хвостов флотации МОФ АГМК.

Таким образом, проведение кучного бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации МОФ АГМК представля-

ет большой практический интерес, позволяющий получить медь дешевле, чем при получении ее в основном процессе пирометаллургии АГМК. Кроме того, имеется реальная возможность извлечения золота и серебра из кека боокисления отвальных хвостов флотации тиосульфатным выщелачиванием, получения железистоокисных пигментов из осадка в осадителе, промывки осадка, сушки (охра) и обжига (сурик).

ГЛАВА 6

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФЛОТАЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТВАЛЬНЫХ ШЛАКОВ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

- 6.1. *Образование и обеднение шлаков медеплавильного производства*
- 6.2. *Изменение химического, минерального и вещественного состава отвальных шлаков медеплавильного производства*
- 6.3. *Исследования технологии флотационного обогащения смеси конверторных и отвальных шлаков с рудой*
- 6.4. *Разработка технологии флотационной переработки отвальных шлаков медеплавильного производства*

Рассмотрим существующие традиционные технологии плавки медных концентратов и характеристику шлаков пирометаллургического производства, возможности различных вариантов обеднения отвальных шлаков, химический минеральный и вещественный состав и формы нахождения элементов в отвальных шлаках, а также результаты опытно-промышленных испытаний разработанного способа, выполненных под руководством автора монографии [96-97, 122-124, 135-138].

6.1. Образование и обеднение шлаков медеплавильного производства

При обогащении сульфидных медно-молибденовых руд получают медные концентраты, содержащие от 10 до 30% меди. Флотационные концентраты представляют собой тонкие порошки крупностью менее 74 мкм с влажностью 8-10%. Широко используемая пирометаллургическая технология [111-113, 130-132] предусматривает переработку концентрата на черновую медь с последующим её обязательным рафинированием. Если принять во внимание, что основная масса медного концентрата состоит из сульфидов меди и железа, а также минералов пустой породы, то конечная цель пирометаллургии меди - получение черновой меди - достигается за счет практически полного удаления пустой породы, железа и серы.

Получение черновой меди в промышленных условиях может быть осуществлено несколькими путями. На рис. 6.1 представлена принципиальная технологическая схема получения меди из сульфидных медных концентратов, используемая на Алмаыкском горно-металлургическом комбинате. На комбинате в качестве плавильных агрегатов работают две печи: отражательная и кислородно-факельная печь. Основной целью плавки медных концентратов в этих агрегатах является расплавление шихты с получением двух жидких продуктов - штейна и шлака. При этом ставятся задачи как можно полнее перевести в штейн медь и ряд других ценных элементов, например благородные металлы, а пустую породу и железо оплаковать.

При отражательной плавке концентратов основными химическими процессами являются разложение высших сульфидов и взаимодействие сульфидов железа с магнетитом, поступающим в печь с обработанным конвертерным шлаком, по реакции



Суммарная десульфуризация в этом случае обычно составляет 45-55%.

Кислородно-факельная плавка является автогенным процессом. При переработке сульфидного сырья, обладающего достаточно высокой теплоотворной способностью, автогенность плавки достигается за счет тепла экзотермических реакций горения (окисления) сульфидов перерабатываемой шихты. В

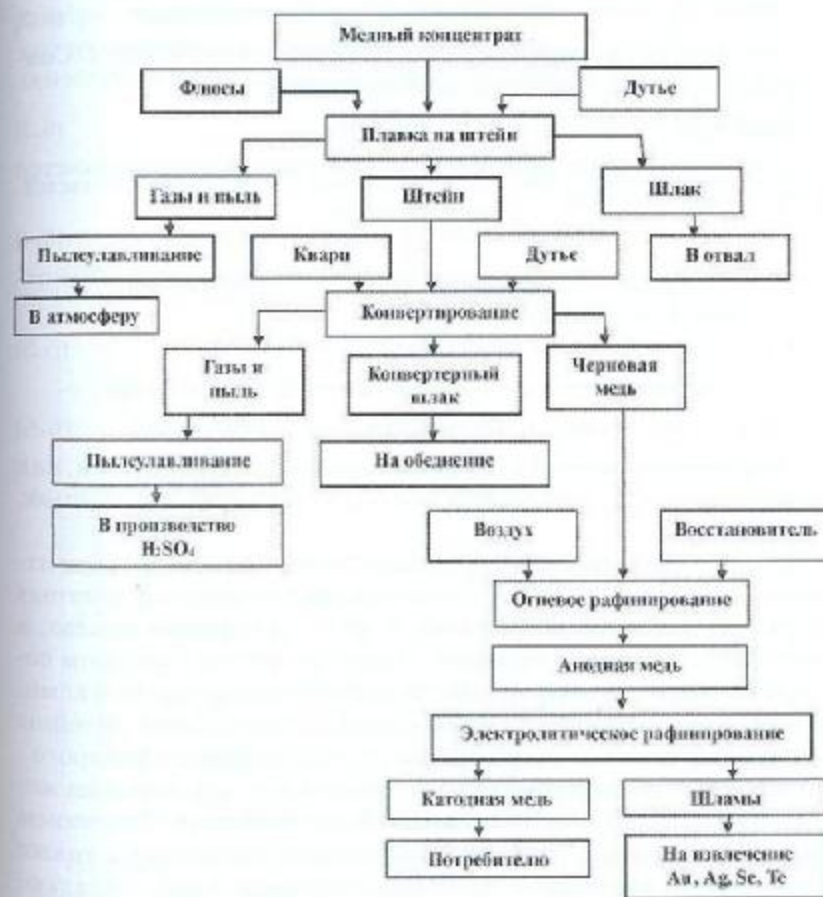


Рис. 6.1. Принципиальная технологическая схема получения меди из сульфидных медных концентратов

качестве окислительного реагента при плавке используется технологический кислород.

Автогенная плавка является окислительным процессом. При её осуществлении степень десульфуризации можно изменять в широких пределах, изменяя соотношение между количествами перерабатываемого материала и дутья. Это позволяет в широком диапазоне варьировать составом штейна.

В основе кислородно-факельной плавки сульфидных медных концентратов лежит следующая суммарная реакция:



Эта экзотермическая реакция протекает в две стадии. Сначала проходит окисление сульфида железа:



а затем образовавшийся оксид железа оплаковывается кварцевым флюсом:



При окислении сульфидных минералов возможно также переокисление железа до магнетита:



с последующим его разрушением сульфидом железа:



В процессе плавки сульфидных медных концентратов, как видно на рис. 6.1, получают три вида продукта: штейн, шлак, газы и пыль.

Штейн - промежуточный продукт плавки медных концентратов, представляет собой сплав сульфидов тяжелых цветных металлов (меди, цинка, свинца и др.) с сульфидом железа, в котором растворены примеси. Они образуются в жидком состоянии и практически не смешиваются с жидкими шлаками, что позволяет разделить их простым отстаиванием. Штейны направляются на конвертирование, основная цель которого - получение черновой меди за счет окисления, оплакования железа и некоторых сопутствующих компонентов, с сжиганием серы. благородные металлы практически полностью, а также часть селена и теллура остаются в черновой меди. Образующиеся конвертерные шлаки содержат 1,5-2% меди и с целью их обеднения частично возвращают в плавку на штейн, большую часть подвергают дополнительной переработке. Газы про-

цесса конвертирования, содержащие до 4-4,5% SiO_2 , направляются в производство серной кислоты.

Газы и пыль процессов плавки, где основными компонентами являются диоксид серы (SO_2), диоксид и оксид углерода (CO_2 и CO соответственно), пары воды после процессов пылеулавливания направляют в производство серной кислоты.

Шлаки - продукт процесса плавки приводящих к расплавлению перерабатываемых материалов. Они образуются в результате оплакования оксидов постои породы и флюсов. Кроме шлакообразующих компонентов, шлаки обязательно содержат некоторое количество извлекаемых металлов. В табл. 6.1 представлен химический состав шлаков медеплавильного производства.

Таблица 6.1

Химический состав отвальных шлаков медеплавильного производства

Наименование материала	Шлаки отражательной и кислородно-факельной плавки	
Количество, тыс. т	12380	
Химические компоненты, %	Cu	0,6-0,8
	Pb	0,1
	Zn	0,8-1,0
	S	0,7-1,5
	Au	0,3-0,4
	Ag	1,5-2,0
	Fe	32-37
	Mo	0,02-0,03
	SiO	33-39
	Re	0,00005-0,0004

Из-за относительно небольшого содержания ценных компонентов шлаки являются отвальным продуктом, т.е. отходами металлургического производства. Однако отвальными шлаки можно считать лишь условно - их необходимо отнести к категории техногенных отходов. С развитием технологии переработ-

ки, возрастающими потребностями во многих дефицитных металлах и повышением требований к охране окружающей среды они должны стать ценным сырьем для дополнительного извлечения ряда цветных металлов, а также железа и производства ряда побочных продуктов - цемента и т.д.

Возможности обеднения отвальных шлаков. Технологическая схема производства черновой меди на медеплавильном производстве в настоящее время включает в себя [117,125]:

- плавку шихты на штейн в отражательной печи;
- плавку шихты на штейн в печи КФП;
- конвертирование штейнов в горизонтальных конвертерах.

При такой технологической схеме, наряду с черновой медью, жидкими продуктами плавки будут являться шлаки отражательной печи, КФП и конвертерный шлак. Конвертерный шлак может перерабатываться обогащением на отдельной секции обогатительной фабрики, или совместно с рудой, или по технологии обеднительной плавки, разрабатываемой на медеплавильном производстве, отличающейся от классической отражательной плавки. Составы шлаков и штейнов медеплавильного производства приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Составы штейнов и шлаков медеплавильного производства

Наименования материала	Содержание основных компонентов, %				
	Cu	Fe	S	SiO ₂	Fe ₂ O ₄
Шлак отражательной плавки	0,4-0,6	35-40	0,7-0,9	35-38	10-12
Штейн отражательной плавки	20-25	42-46	22-24	-	16-20
Шлак кислородно-факельной плавки	0,6-0,8	33-38	0,5-0,6	33-36	12-18
Штейн кислородно-факельной плавки	35-40	30-35	24-25	-	8-10

Флотационное обеднение шлаков взвешенной плавки осуществляется на медных заводах «Харьявалта» (Финляндия), «Болиден» (Швеция), «Маукт Морган» «Теннакт Крик» (Австралия), «Самсун» (Турция), «Кхетри» (Индия), «Горфилд» (США). Эта технология включает в себя дробление и измельчение в мельни-

цах с последующей флотацией. На заводе «Харьявалта» при общем времени флотации 40 мин содержание меди в концентрате и хвостах флотации составляет 20 и 0,1-0,2 % соответственно.

Флотация шлаков обеспечивает высокое извлечение меди при отсутствии загрязнения воздушного бассейна в ходе самого процесса обеднения. Однако при этом имеет место большой объем циркулирующей нагрузки по концентрату, особенно при переработке богатых шлаков. Поскольку концентрат от флотации шлаков является в тепловом отношении инертным материалом и требует некоторого снижения десульфуризации при взвешенной плавке для обеспечения сульфидирования при получении штейнов заданного состава, флотация шлаков приводит к дополнительным затратам топлива на переделе взвешенной плавки. К чисто автогенным процессам (КФП) это не относится, однако тепловой баланс становится более напряженным.

Пирометаллургическое обеднение шлаков на большинстве заводов, использующих плавку во взвешенном состоянии, осуществляется в электропечах [128]. К этим заводам относятся «АСИО», «Косако», «Саганосеки», «Тойо», «Тамано» (Япония), «Гатсила» (Индия), «Глогув-II» (ПНР), «Хидольго» (США), «Онсан» (Южная Корея), «Пассар» (Филиппины), Норильский ГМК (Россия), «Лакридат» (Мексика) и «Сальвадор» (Бразилия). Основные показатели работы электротермических установок по обеднению шлаков приведены в табл. 6.3.

Весьма перспективным считается использование внутрипечной электротермии (Тамано, Пассар). С целью снижения затрат на переделе обеднения используются дешевые восстановители, такие как кокс и уголь. Сульфидизатором является пиритный или медный концентраты.

Как видно из табл. 6.3, содержание меди в шлаке после обеднения равно 0,5-0,6%, что составляет экономический минимум.

Большинство заводов работают без подачи сульфидизатора, что позволяет выбрасывать печные газы в атмосферу без санитарной очистки.

Проводятся работы по созданию более интенсивных технологий обеднения шлаков:

- механическое перемешивание шлаков в электропечах (Кеннекот);
- перемешивание в электропечи инертным газом (Гинцветмет, Россия);

Таблица 6.3

Показатели обеднения шлаков взвешенной плавки в электропечах

Наименование завода	Состав шлака взвешенной плавки, %			Состав обедненного шлака, %			Расход на 1 т шлака	
	медь	железо общ.	кремнезем	медь	железо общ.	кремнезем	уголь, кг/т	электроэнергия, кВт.ч
Онсан*	1,6-2,0	-	-	0,7-0,8	-	27-30	-	-
Сагоносэки	0,82-0,83	38,9	32,6-33,1	0,47	38,6	31,7	-	120
Норддойче Аффинери	0,8-0,14	40-44	30-34	0,62-0,69	40-44	30-34,5	6	55
Ла Коралит	1,7	-	-	0,6	-	-	1,7	-
Хиаанго	1,5	-	-	1	-	-	-	-
Сильвадор	-	-	30	0,6	-	-	-	-
Тамано	-	-	-	0,56	34-42	32-40	-	200
Пассар	-	-	-	0,665	39,65	37,55	-	-

Примечание: - * Перерабатываются совместно с конвертными шлаками.

- перемешивание в реакторе верхним газокислородным или газовым дутьем (Контоп, Германия);
- перемешивание боковым дутьем в печи барботажного типа (Россия, Казахстан).

Однако эти процессы еще не вышли из опытно-промышленной стадии и не могут быть рекомендованы к практическому использованию.

Конвертерные шлаки по ранее применяемым технологическим схемам перерабатывались либо в шахтных, либо в отражательных печах.

Заводы, использующие взвешенную плавку, обедняют конвертерные шлаки преимущественно флотацией, за исключением "Норддойче Аффинери" (Германия) и "Онсан" (Южная Корея). На этих предприятиях осуществляется совместное электротермическое обеднение шлаков взвешенной плавки и конвертерных. Показатели обеднения по содержанию меди в отваль-

ных шлаках хуже, чем на предприятиях, применяющих электротермию только для шлаков взвешенной плавки (табл. 6.3).

Электротермическое обеднение конвертерных шлаков широко используется для медно-никелевого сырья, что связано с необходимостью извлечения никеля и кобальта. При этом процесс идет с глубоким восстановлением железа и при высоких затратах электроэнергии.

Таким образом, выявлено лишь два технологических решения: пирометаллургия (электротермия) и флотация.

Пирометаллургический метод обеднения конвертерных и отвальных шлаков заключается в переработке в электропечах, которые не обеспечивают требования остаточного содержания меди в обедненном шлаке 0,3-0,4%, что позволит использовать их для нужд производства строительных материалов, обеспечив комплексность и безотходность. Кроме того, обеднение в электропечах требует значительных затрат и создает новые проблемы по ухудшению состояния окружающей среды и образованию новых отходов.

Исходя из этого, в качестве основного направления переработки шлаков медеплавильного производства была выбрана флотационная технология.

Для разработки основных технологических режимов флотационной технологии были проведены детальные исследования химического, минерального и вещественного составов отвальных шлаков.

6.2. Изучение химического, минерального и вещественного состава отвальных шлаков медеплавильного производства

Минерально – структурный анализ шлаков отражательной плавки (ОП) и кислородно-факельной плавки (КФП). Изменение минерально-структурного состава шлаков, получаемых при различных условиях плавки, существенно влияет на процесс флотации. Поэтому нами проведены исследования по изучению изменения состава и структуры шлаков медного производства в различных периодах его функционирования.

Повышенное количество стеклофазы и соответственно пониженное – фаялита приводит к изменениям структуры шла-

ка при кристаллизации. На рис. 1 (Приложение 3) приведен микрошлиф исходного шлака кислородно-факельной плавки, где стеклофаза ассимилирует значительное количество сульфидов, переводя их в ассоциированное с ней состояние, характеризующее нарушение каплевидных форм. Это обстоятельство приводит к повышению содержания сульфидов, находящихся в неизвлекаемом состоянии при использовании флотации, и повышению содержания меди в хвостах после нее.

Таблица 6.4

Результаты изменения химического и вещественного составов шлака медного производства во времени

Тип шлака	Период получения, год	Химический состав		Вещественный состав			
		Fe _{общ}	SiO ₂	магнетит	фаялит	стеклофаза	
ОП	До 1970	38,8	38,5	26	64	8,6	
		70,6	39,1				
		39,7	37,8				
	1970-1980	37,5	36,1	24	62	12	
		38,3	35,7				
		36,4	34,9				
1980-1990	35,6	34,6	21,5	58	14		
	34,3	35,2					
		35,7	33,3				
1990-2000	31,6	32,3	19,2	55	16		
	30,3	33,1					
		39,8	31,7				
После 2000	32,2	32,5	20,6	52	18		
	31,3	30,6					
	31,9	30,4					
КФП	До 1970	42,6	37,5	15	63	20	
		41,3	35,9				
	1970-1980	39,4	36,5	13	61	21	
		41,2	37,0				
		42,3	37,1				
	1980-1990	38,1	36,4	12	59	22	
		39,3	35,8				
			38,5	37,5			
	1990-2000	37,6	32,2	14	57	25	
		35,2	30,5				
		36,8	32,1				
После 2000	35,7	34,5	11	60	27		
	33,5	36,3					
		34,4	35,3				

Однако, с другой стороны, увеличение количества стеклофазы рассчитывает время застывания шлака при нормальном охлаждении из-за образования легкоплавких соединений. При этом образуются сульфиды более крупных размеров, чем для шлаков, полученных с использованием качественных высококремнистых флюсов при нормальном охлаждении.

На рис. 2, 5 (Приложение 3) приведен микрошлиф исходного шлака кислородно-факельной плавки, где видно проявление сульфидов - халькозинное - сульфидное включение штейна (размером 4179x2940 мкм) среди фаялитов, с составом шихты переплавленных руд. Несмотря на аналогичные формы выделения кристаллов, не все составы фаялитов, измеренные рентгеноспектральным, микронзондовым анализом, укладываются в его структурную формулу. Это выражается в избыточном количестве кремнекислоты, содержание которой примерно одинаково с содержанием окиси железа. Такой состав не может быть объяснен с точки зрения присутствия в составе фаялита включений стекла, так как эмульсионная ликвация стекла при этом существовать не смогла бы и образовались бы самостоятельные фазы соответствующих составов.

Для наглядной оценки эффекта флотации шлаков был выполнен сопоставительный минералогический анализ исходных твердых шлаков медеплавильного производства в разные годы, результаты которых приведены в табл. 6.4.

С 1970-1980 гг. были использованы высококачественные кварцевые руды, содержащие SiO₂ не ниже 75%. В 1990 г. и в последующие годы использовали вначале флюсы концентрата золото-извлекательной фабрики, золотосодержащие кварцевые руды с содержанием SiO₂ 60 - 65%. Среднее содержание меди в шлаках кислородно-факельной плавки (1968 - 1972) - до 2 %, а в шлаках отражательной плавки - 0,5 % меди.

Однако в большинстве случаев они имеют избыточную кремневую кислоту, что вызвано тонким прорастанием скелетных кристаллов фаялита со стеклом (Приложение 3, рис. 4) Подобное явление объясняется присутствием стекла внутри кристалликов фаялита в виде каплеобразных включений, образующихся за счет эмульсионной ликвации (Приложение 3, рис. 3).

Установлено, что стекло выделяется в виде прорастаний с кристаллами, которые являются продуктом равновесной кристаллизации и остаточной стеклофазы, несущей основную часть примесных компонентов (в основном щелочей и глинозёма).

Определено, что среди кристаллов фаялита присутствуют и сульфиды металлов, что связано с составом шихты, а также и с термическим режимом их плавки.

В свежих шлаках медного производства, отобранных в 2006 г., второй по распространенности фазой является стекло, остающееся нераскристаллизованной массой в промежутках между кристаллами фаялита и пироксенов (представлены $MgSiO_3$ - $FeSiO_3$ - $CaSiO_3$), состав которых широко колеблется от ферросилит-воластонит-энстатитовых до диоксид-геденбергитовых разновидностей. Структурно они относятся к триклинным и моноклинным сингониям. Стеклофаза как интеркумулусная фаза претерпевает существенное изменение химического состава в связи с накоплением в ней, главным образом, кремнекислоты и избытка одно- и полутораокисных соединений. В составе стеклофазы накапливается ряд рудных компонентов: CuO , ZnO , PbO , MoO_3 , BaO и др., которые фиксируются в виде микровключений, что отчетливо прослеживается в растровых картинах распределения компонентов в изученных шлаках. Установление закономерностей распределения рудных компонентов в стеклофазе требует специальных исследований, основанных на изменении условий кристаллизации шлаковых расплавов, поэтому мы ограничимся констатацией факта наличия в составе стеклофазы различных компонентов в тех или других количествах.

По времени выделения магнетит является примокристаллом, остающимся в виде включений среди силикатных минералов. Однако он продолжает выделяться в течение всего периода кристаллизации шлакового расплава, представляя в ассоциации со стеклом конечный продукт кристаллизации. Как установлено (Приложение 3, рис. 3, б), в начале процесса кристаллизации, когда расплав начинает гетерогенизироваться с образованием фаялит-стекловатых прорастаний, магнетит выделяется в виде октаэдрических скелетных форм вокруг каплевидных скоплений стекла. Идентичность состава стеклофазы в каплевидных, иногда неправильной формы, выделениях с составом стекла, прорастающего в скелетные же кристаллы фаялита, невозможна, так как они очень тонко сплетены с силикатами, оказывающими влияние на результаты анализа.

Несомненен факт приуроченности главной массы выделений магнетитов к каплевидным выделениям стекла. Скелет-

ные кристаллы, как бы обрастая эти капли, формируют дендриты (Приложение 3, рис. 6, 8), захватывающие эти стекла в виде включений. При этом прорастания со стеклом не образуется. Стекло постепенно усваивается растущим кристаллом магнетита или (чаще) остается среди магнетитовых кристаллов в виде включений разнообразной формы. Полного вытеснения стекла из структуры кристалла магнетита не достигается из-за большой вязкости стекла, обогащенного SiO_2 (см. рис. 4.8).

Близкий равновесному состав стекла с выделившимися кристаллами фаялита препятствует собирательной коагуляции стекла, и они остаются в ксеноморфном виде, приспособляясь к формам пустот, остающихся между кристаллами силикатного минерала (Приложение 3, рис. 3). Иногда на отдельных участках шлаков наблюдаются скопления округлых выделений стекла в виде частично слившихся, а также самостоятельных шарообразных, каплевидных форм выделения (Приложение 3, рис. 3, 4).

Дендритная форма роста большей части кристаллов магнетита связана с их ростом в недостаточно благоприятных условиях, т.е. когда поступление вещества из питающей среды посредством диффузии не поспевает за отложением его на поверхности растущего кристалла, поэтому из-за быстрого роста сначала ребер получаются скелеты будущего кристалла (Приложение 3, рис. 1, 3). При этом (Приложение 3, рис. 1, б) в зависимости от характера появления центров кристаллизации кристаллы магнетитов образуют две формы выделения. В первой они, располагаясь компактно, образуют достаточно хорошо ограниченные октаэдры изометричной формы, хотя и в этом случае среди кристаллов наблюдаются остатки невытесненного стекла (Приложение 3, рис. 3). Во второй появление центров кристаллизации магнетита, подчиняясь закону упорядочения структуры дальнего порядка, выстраиваются в цепи, обозначающие ребра куба или тетраэдра. Затем по мере поступления питательного вещества эти центры начинают расти и, сливаясь между собой, формируют грани кристалла. Из постоянно наблюдаемого парагенезиса стекла и кристаллов магнетита можно сделать вывод, что стекло, выделяясь в шлаке в виде капель эмульсионных ликватов, способствует транспортировке магнетитовых выделений на верхние горизонты объема выпущенного из печи шлака.

Таким образом, химические составы изученных шлаков от выплавки медных сульфидных руд отражаются в составе их минералов. Эти шлаки состоят из фаялита и геденбергита, магнетита и сульфидов различных металлов, характерных для выплавляемых рудных концентратов. Квазиэвтектические импликация фаялита с геденбергитом, с одной стороны, и межинтерстициальной стеклофазы - с другой не позволяют точно определить их количественное соотношение. Во всяком случае, фаялит, судя по микроструктуре, отраженной в приведенных рисунках, является преобладающей фазой и занимает около 50% объема шлака. Геденбергит, обрастающий кристаллы фаялита, по объему приближается к 20%. Общй объем силикатов, таким образом, составляет около 70% и на долю стекловатой части шлаков приходится около 30%, возможно, и чуть меньше в определенных участках шлифа. Указанные объемы охватывают и объемы магнетитов, магнезиоферитов и сульфидов, включая запутавшиеся среди силикатов выделения штейнов.

Высокожелезистый состав приводит к доминированию фаялита и магнетита среди минеральных фаз шлака. Появление геденбергита в этих шлаках связано с повышением активности $m\text{SiO}_2$ после кристаллизации фаялита в связи с накоплением его в стеклофазе. Вообще для медеплавильных шлаков характерна низкая фугитивность серы и в связи с этим в них возникают сульфиды, недонасыщенные серой, представленные в основном пирротинном (FeS), халькозинном (Cu_2S), халькопиритом (CuFeS_2) и борнитом (Cu_3FeS_4). Среди окислов присутствуют периклаз (MgO), вюстит (FeO), магнезиоферрит ($\text{Mg,Fe}_2\text{O}_4$) и магнетит (Fe_3O_4). Аналогичный комплекс минералов характерен и для изученных шлаков медеплавильного завода.

Указанная выше последовательность минералообразования при застывании шлаков АГМК способствует образованию в них различных микроструктур. Остановившись на взаимоотношениях штейна с силикатной частью шлака, можно отметить, что при выплавке меди на штейн (Приложение 3, рис. 2), происходит четкое расслоение этих частей. Зазубренный неровный контакт между штейном и собственно шлаком обусловлен тем, что осаждение штейна в донной части спека полностью еще не завершено и оно продолжается за счет опускания включений

штейна, захваченных быстро растущими кристаллами фаялита в виде капель различных размеров. В зависимости от размеров эти капли, запутавшиеся среди силикатов, имеют различные конфигурации.

Факторный анализ. На базе аналитических данных была получена информация по содержанию петрогенных, рудных, благородных, редких, редкоземельных элементов и других в отвальных шлаках.

По результатам ИСР-масс-спектрометрического анализа проб и факторного анализа установлено, что отвальные шлаки неоднородны по элементному составу. Их элементный состав определяется четырьмя факторами геохимических связей компонентов, которые несут основную информационную нагрузку всех 91,5% факторов.

Первый фактор делится на халькофильные и сидерофильные элементы. Его типичные представители - медь, молибден, железо и др., которые свидетельствуют о присутствии металлов в отвальных шлаках в виде сульфидных, оксидных и сульфатных минералов (пирит, пирротин, халькопирит, халькозин, куприт, сульфаты железа, меди и др.) с характерными для них элементами-примесями: Co, Ni, Bi, Se, Te и др.

Вторая группа элементов-антагонистов по отношению к первой представляет ряд типичных литофильных элементов - Mo, Si, Al, Mg, Na, Ca, которые характеризуют нерудную составляющую матрицы шлаков (стекло, кварц, фаялит и др.).

Третий фактор с различной степенью значимости - одна группа элементов сульфатная и сульфидная сера и, незначительно, медь. Эти элементы связаны между собой только пространственным схождением (сульфаты и сульфиды меди).

Четвертый фактор объединяет группу элементов - серу сульфатную, медь и железо, менее сульфидную серу. Такая ассоциация свидетельствует о том, что медь и железо в большей части связаны с сульфатной серой, менее - с сульфидной.

Следует отметить, что факторным анализом исходных шлаков установлено:

- доминирующее присутствие (до 46%) меди в виде сульфидных - сульфатных минералов относительно других форм меди;
- молибден четко проявляет сидерофильные и литофильные свойства, поэтому в рудах не диагностированы сульфидные либо другие формы его нахождения.

В результате аналитических исследований отвальных шлаков по профилям, разрезам, траншеям установлено, что они являются гетерогенной системой, в которой элементы по геохимической классификации С.Т. Бадалова [80-82] можно отнести к различным группам: литофильные, халькофильные и др.

Литофильные элементы (окислительные условия, избыток свободного кислорода, сродство к нему всех остальных элементов, дефицит сульфидной серы): Si, Na, K, Fe, Al, Mg, Ca, Ba, Ti, Mn, V, Cr и др.; халькофильные (восстановительные условия, избыток сульфидной серы, селена, теллура, сурьмы, мышьяка, висмута, сродство всех элементов к этой группе): S, Se, Te, As, Sb, Bi, Fe, Cu, Zn, Pb и др. Все эти элементы образуют собственные минеральные индивиды или изоморфные примеси в других минералах.

Для определения промышленной ценности тех или иных компонентов были выделены следующие группы: породо- и рудообразующие, благородные, редкие, щелочно-редкоземельные и радиоактивные.

К породообразующим относятся элементы, составляющие основу матрицы отвальных шлаков - Si, Mg, Ca, Al, Fe, K, Na и др.; к рудообразующим - Cu, Zn, Pb, Mo, Co, Ni, Fe, As, Sb; к благородным - Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir; к редким - Re, Se, Te, Cd, In, Hg, Sn, Tl, Ga, Ge; к щелочноземельным - Sc, W, Ba, Ca, Li, Be, B, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Vb, Lu, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Hf; к радиоактивным - U и Th.

Медь - основной промышленный металл, определяющий их промышленную значимость. В отвальных шлаках содержание меди выше, чем в рудах обрабатываемых медно-молибденовых месторождений.

Для выявления закономерностей распределения меди были отобраны и проанализированы пробы по профилям вдоль и вкрест простираения шлакоотвального поля, по уступам карьера и траншеям.

Распределение меди по площади шлакоотвального поля (профиля) неравномерное и колеблется в широких пределах. Для выявления участков концентраций меди отстроены изолинии содержания металла по всему шлаковому полю. Установлены три участка с различным содержанием меди. Самое высокое содержание меди тяготеет к центральной части шлакоотвального поля, периферические части обеднены.

Анализ концентраций меди на уступах показал, что верхние горизонты, представленные брекчиями, сливными крупнопластчатыми шлаками, обогащены медью относительно нижних горизонтов, которые представлены тонко-, среднепластчатыми шлаками и обеднены медью.

На всей площади шлакоотвального поля были пройдены закопашки разного диаметра до глубины 2-5 м. Опробование их стенок показало, что верхние горизонты шлаков представлены толстопластчатыми, брекчированными шлаками, которые залегают на тонкопластчатых шлаках, где содержание меди намного ниже.

Для выяснения причин низких содержаний меди в тонкопластчатых шлаках закартированы четыре участка современного эвакослива шлаков. При сливе за счет кристаллизации образуются пластчатые текстуры различной протяженности и мощности. Протяженность составляет 10-15 м, мощность колеблется от 0,2 до 15-20 см. После кристаллизации эти шлаки трескаются, образуя обломки. Содержание меди не зависит от их мощности и в среднем составляет 0,72%.

Рассмотрев поведение меди в зависимости от содержания железа и кремния, установлено, что чем выше содержание меди, тем ниже содержание железа и кремния.

Корреляционный анализ связи меди с другими элементами показал, что медь связана только с сульфидной и сульфатной серой, что подтверждается минералогическими методами исследований. Основная форма нахождения меди сульфидная (халькопирит, халькозин, борнит и др.) и сульфатная (брошантит).

Молибден - второй по значимости металл отвальных шлаков. Его содержание колеблется от 0,011 до 0,14% и более, в среднем составляет 0,06%. Распределение молибдена по всему шлаковому полю неравномерное. Выделяются три участка с высокими концентрациями молибдена (до 0,101%).

В результате изучения геохимических связей с другими элементами установлена его тесная связь с породообразующими элементами - магнием и алюминием, меньше с кремнеземом, калием, титаном и полное отсутствие связей с халькофильными элементами - серой, медью, сурьмой, оловом, железом, цинком, свинцом. Больше половины молибдена в отвальных шлаках связано со шпинелями и фаялитом (80%), которые явля-

ются минералами-носителями и концентраторами. Предполагается, что молибден в этих минералах замещает Al^{3+} и, возможно, Si. Первый вариант с точки зрения размеров ионных радиусов более благоприятен и, очевидно, является преобладающим. Опыты по дифференциальному извлечению молибдена показывают, что его значительная часть в породообразующих минералах - шпинели, фаялите и стекле, возможно, присутствует в виде нановключений сульфидов или в виде молибdates. Намечается корреляция увеличения молибдена с железом, медью, кремнеземом.

Золото - широко распространенный элемент отвальных шлаков. Его содержание колеблется от 0,41 до 9,34 г/т, в среднем составляет 1,67 г/т. Наблюдается четкая корреляционная геохимическая связь с медью. Наивысшие концентрации золота тяготеют к центральным частям шлакоотвального поля.

Серебро находится в тесной ассоциации с золотом. Его содержание колеблется от 1,32 до 16,29 г/т, в среднем - 7,28 г/т. Установлена четкая корреляция золота с серебром - чем выше содержание золота в шлаках, тем выше серебра. Отношение серебра к золоту составляет 4:3.

Платиноиды представлены в отвальных шлаках Pt, Pd, Ru, Rh, Ir при отсутствии осмия. Среднее содержание элементов составляет (г/т): платины - 0,13; палладия - 0,24; рутения - 0,015; родия - 0,07; иридия - 0,0006.

Кроме вышеперечисленных компонентов, в отвальных шлаках концентрируются в значимых количествах цинк (0,52%), свинец (0,41%) и в сумме эти элементы составляют 1,3%. Выявлено присутствие рения (0,038 г/т), индия (4,9 г/т), суммы редкоземельных элементов (107 г/т), кобальта (0,07%), никеля (0,105%).

Форма нахождения элементов в отвальных шлаках. Получаемые шлаки на медеплавильном производстве по своей природе - это многокомпонентная система, отличающаяся от природных систем текстурой, составом, морфологией индивидов, структурными особенностями, генезисом и другими свойствами.

Шлаки являются искусственными образованиями, полученными за счет металлургической плавки медных концентратов при высоких температурах. В получаемых шлаках содержатся значительные концентрации оксидов Si, Fe, Ca, Mg, Al.

Особо следует подчеркнуть, что в шлаках не только остается значительная часть профилирующих компонентов, но и происходит избирательное обогащение многими ценными попутными (Mo, Pb, Zn, As, Co, Sb, Ni), благородными (золото, серебро, платиноиды) и редкими (Se, Te, In, Re, Cd и др.) элементами.

Для выяснения форм нахождения этих ценных элементов в отвальных шлаках использовались следующие приборы: микроанализатор нового поколения "Superprobe" JXA-8800R и Jeol ISM-5910LV (Jeol, Япония). Эти приборы используются для точного количественного анализа более 70 элементов (от бора до урана). Для большинства элементов диапазон определения концентраций составляет от 0,01-0,05 до 100 масс. %.

В результате микроскопических, электронно-микроскопических, микронзондовых и других видов исследований в шлаках для кремния, кальция, магния, железа, алюминия, натрия, калия, меди, серебра, золота, платиноидов, кобальта, никеля, рения, молибдена, селена, теллура и других элементов были установлены следующие классы минералов; силикаты - шпинель ($MgAl_2O_4$), которая образует твердые растворы с железом $FeAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $FeCrO_4$ (феррохромит), магнетит (Fe_3O_4), магнезиоферрит ($MgFe_2O_4$), стекло, кварц (SiO_2); фаялит ($2FeO \cdot SiO_2$) изоструктурен с форстеритом; оксиды металлов - куприт, гематит и ему подобные минералы; сульфиды металлов - пирротин (FeS), тронит, халькозин (Cu_2S), сфалерит, галенит, борнит и халькопиритоподобные минералы ($Cu_{1-x}Fe_{1-x}S_{2x}$). Микронзондовыми исследованиями установлено, что все перечисленные металлы в основном связаны с серой.

Элементы-примеси и эпитаксические минеральные включения в рудных минералах присутствуют в виде изоморфной и неоморфной примеси, в изоструктурной и гетероструктурной форме (табл. 6.5).

Проведены аналогичные детальные исследования в нетрадиционных видах минерального сырья с целью выявления закономерности рассеяния и концентрации благородных и редких элементов в металлургических шлаках. В изоморфную группу вошли элементы, обладающие различными пределами замещения - золото, серебро, платиноиды, кобальт, никель, висмут, селен и телур (табл. 6.5). Микроскопией и микронзондовыми исследованиями установлено, что некоторая часть элемен-

Таблица 6.5

**Форма нахождения элементов в отвальных шлаках
(по С. Т. Бадалову)**

Минерал	Изоморфные	Эпитаксиальные сростания		Элементы-примеси изоморфные
		изоструктурные	гетероструктурные	
Пирит	Cu, Se, Te	Нет	Нет	Ag
Пирротин	Cu, Ni, Co	Нет	Галенит	Ag, Zn
(Троилит)	Se, Te, As			Si, K, Ca
Сфалерит	Cu, In Fe	Высокожелезистый сфалерит	Нет	Sn
Галенит	Te, Se, Sb	Нет	Нет	Zn, Cu, Fe
Халькопирит	Ni, Co, Se	Изохалькопирит, борнит, кубанит	Сфалерит, галенит	Zn
	Te, Sn, In	Джирит	Самородная медь	Cd
	Ag	Хейкокит	Халькозин	As
		Фаза Cu_4FeS_{11} , $Cu_{13}Fe_9Si_2$		
		$Cu_3FeS_3, Cu_{11}Fe_9S_{12}$		
Борнит	Ni, Co, Se	Льонцит, халькопирит	Галенит	
	Te, Ag	Изохалькопирит, джирит	Медь, пирротин	Нет
		Хейкокит, кубанит	Сфалерит, анкилит	
Все перечисленные выше фазы меди				
Халькозин	Ni, Co, Se	Джурлант	Халькопирит и ему подобные	
	Te, Se, Ag		Борнит, куприт, самородная медь	Нет
Магнетит	Co, Ni, Zn	Гематит		Mg, Al, Si
	Cr, Ti	Шпинель, титаномагнетит	Нет	
Гематит	Co, Ni, Si	$Cu(Fe, Ni)_2O_3$		As, Ag
	Cr	$Cu(Fe, Ni)_2O_7$, $(NiCu, Fe, Co)O$, $(Cu, Co, Ni)Fe_2O_4$, $(Ni, Fe, Co)O$, Магнетит		

тов этой группы при достижении определенных содержаний образует свои собственные минералы, которые являются изо-структурными по отношению к минералу - хозяину.

Основная масса благородных элементов (золото, селен, теллур, индий, олово и др.) присутствует исключительно изоморфно и входит в кристаллическую структуру сульфидных минералов. Причина отсутствия в шлаках минеральных форм этих элементов объясняется высокой температурой кристаллизации металлургических шлаков, при которой они неустойчивы для кристаллизации собственных минералов. Они были рассеяны в матрицах сульфидных, оксидных и других минералов в виде изоморфной примеси, либо представлены собственными минералами (микро- наночастицами, растворенными в минералах - хозяинах): оксидах, сульфидах, стекле и фаялите.

Серебро представлено двумя формами: изоморфной и самородной. Самородное серебро содержит примеси меди до 0,19% и цинка до 0,16%. Кроме самородной формы, серебро изоморфно входит в следующие оксидные и сульфидные минералы: в оксидах железа - 0,06%; халькозиноподобных минералах - от 0,04 до 0,16%, халькопиритоподобных (борните, кубаните, джирите и др.) содержание серебра составляет 0,27%, в сульфиде свинца - 0,22%. Кроме этого, серебро входит в состав пирита, пирротина (0,38%) в незначительном количестве рассеяно в стекле (0,03%). Концентрактором серебра являются самородное серебро и сульфиды.

Кобальт и никель, кроме собственных минералов (оксиды и арсениды кобальта) встречаются в самородной меди (0,16 и 1,07%), оксидах меди (0,2 и 0,80%), сульфидах железа (пирит и пирротин) от 0,12 до 2,12%, в среднем до 1,23%), сульфидах меди (0,14 - 1,04%). Часть кобальта и никеля растворена в силикатной матрице. Концентраторами кобальта и никеля являются собственные минералы кобальта и сульфидные минералы.

Олово в основном сконцентрировано в сульфидах меди (0,66%), сульфиде цинка (0,36%) и незначительное количество установлено в самородной меди.

Селен и теллур изоморфно входят в кристаллическую решетку: в сульфиде свинца (0,46%), в сульфидах меди (селена - 0,07%, теллура - 0,04%), в самородной меди (селена - 0,27%, теллура 0,11%), в сульфидах железа (пирите и пирротине) со-

держание селена составляет 0,08%, теллура 0,23%. Незначительное количество теллура и селена рассеяно в фаялите (0,23 - 0,15%). Висмут встречается в основном в сульфидах меди (от 0,79 до 1,38%). Индий концентрируется в галените (0,22%), сульфиде цинка (0,26%), сульфидах меди (от 0,03 до 0,25%), в самородной меди (0,14%). Рений установлен только в галените (0,3%).

Следует отметить, что основная масса благородных и редких элементов (олово, селен, теллур, висмут, индий) изоморфно входит в кристаллическую решетку сульфидных минералов. В результате обогащения шлаков часть этих элементов вместе с сульфидами и оксидами извлекается в медный концентрат, а также теряется в хвостах обогащения.

Часть серебра и золота присутствует в самородной меди (до 0,3-0,5%), образуя интерметаллические соединения Ag-Ag₂Cu. Меньше серебра присутствует в фаялите и оксидах железа (0,07%).

По данным пробирного анализа в шлаках сосредоточено в среднем до 7 г/т серебра (табл. 6.6). Концентратом серебра является самородное серебро. Кроме этого, золото встречается, возможно, и в самородной форме в железисто-силикатных агрегатах.

Металлоиды - сурьма и мышьяк присутствуют в значительных количествах во всех минеральных видах: наивысшие кон-

Таблица 6.6

Содержание золота и серебра в отвальных шлаках

Номер проб	Материал	Массовая доля, г/т	
		золото	серебро
1 ш	Шлак	0,0	7,2
1014	Без наименования	0,0	2,2
25	и	0,0	8,2
28	и	0,0	5,9
29	и	0,0	8,0
81	и	0,0	12,0

Примечание: Анализы выполнены в Центральной лаборатории Государственной пробирной палаты Республики Узбекистан.

центрации сурьмы обнаружены в самородной меди (0,25%), пирите (до 0,29%), борните (до 9%), кубаните (0,1%); мышьяка - в пирротине (до 0,13%) и сульфидных минералах меди (0,21%). Вхождение мышьяка (до 9%) в борнит объясняется тесным сростанием борнита и людонита (табл. 6.6).

Редкие халькофильные металлы (Cd, In, Se, Te) в наиболее значительных концентрациях образуют широкий спектр содержаний в различных минеральных ассоциациях шлаков. Наиболее высокие концентрации образует селен. Его содержание колеблется в значительных пределах (от 0,03 до 2,44%).

Самые высокие содержания селена приходятся на галенит (2,44%), самородную медь (0,07%), сульфиды меди (0,15%). Теллур является типичным халькофильным элементом, по содержанию в минералах он не уступает селену. Концентраты теллура, как и селена - галенит (0,41%), борнит (0,44%), пирротин (0,23%), пирит (0,13%), самородная медь (0,11%).

Теллур, как и селен, в основном, тяготеет к сульфидным минералам. Основная форма их нахождения в сульфидах изоморфная, они замещают серу в кристаллической решетке.

Кадмий, индий и олово распространены в минералах спорадически. Кадмий, в основном, концентрируется в самородной меди (0,21%), реже - сульфидах меди (0,06%). Индий в заметных количествах присутствует в самородной меди (0,14%) и сульфидах меди (0,23%). Самые высокие концентрации олова сосредоточены в галените (0,83%) и сульфидах меди (0,33%). Незначительное содержание установлено в самородной меди (0,08%). Для кадмия, индия и олова минеральные формы не обнаружены. Галенит является основным концентратом рения.

Следует отметить, что рудообразующие и попутные элементы (Cu, S, Fe, Ni, Co) образуют свои собственные минеральные соединения и представляют матрицы для благородных, редких и попутных элементов. Основная масса редких элементов изоморфно входит в кристаллическую решетку, замещая серу сульфидных минералов.

Вещественный состав отвальных шлаков. Шлак является металлургическим расплавом (после затвердевания - стекловидное вещество), покрывающим поверхность жидкого металла в металлургическом процессе - плавке рудного сырья. По химическому и вещественному составу представляет собой гетерогенную систему с переменным составом; где главным компонентом шлаков является кислотный оксид - SiO₂ и ос-

новые оксиды CaO, FeO, MgO, а также нейтральные Al_2O_3 и реже - ZnO. В зависимости от преобладания тех или других оксидов шлаки бывают кислыми или основными.

В цветной металлургии различают шлаки переделные и отвальные. Переделные шлаки АГМК в отличие от классических отвальных шлаков содержат повышенное количество металлов (меди, молибдена, золота, серебра и др.), которые образуются как побочный продукт в процессе получения или рафинирования металлов.

Выход шлаков при переработке рудных материалов металлургическим способом очень велик. Поэтому даже незначительное содержание цветных металлов в шлаках приводит к значительным потерям. Для извлечения металлов из переделных шлаков их направляют на переработку.

Минеральной основой медеплавильных шлаков являются фаялит $2FeO \cdot SiO_2$ и стекло, содержание которых в среднем составляет 55%. Второстепенные соединения представлены цинксодержащим магнетитом и гематитом - 39%, сульфидами (пирит, пирротин, троилит, сфалерит, галенит) - 2,0%, оксидами меди (куприт и тенорит) - 0,9%, сульфидами меди и железа - 2,0% и самородной меди - 0,2% (табл. 6.7). Физико-химические и технологические свойства шлаков определяются показателями основности или кислотности. По данным химических анализов шлаков АГМК была рассчитана их кислотно-основная характеристика. Показатель кислотности (K) и основности (O) количественно равны отношениям суммы кислых и основных оксидов:

$$K = \frac{SiO_2 + P_2O_5 + TiO_2}{CaO + MgO + FeO + MnO},$$

$$K = 24,29 / 41,95 = 0,58,$$

$$O = \frac{CaO + MgO + FeO + MnO}{SiO_2 + P_2O_5 + TiO_2},$$

$$O = 41,95 / 24,29 = 1,7.$$

По пересчетным данным шлаки медеплавильного производства относятся к основным. Эти показатели характеризуют состояние шлаков в расплаве. Основные расплавы при охлаждении кристаллизуются не совсем полностью, образуя мелкозернистые структуры в массе аморфизированного стекла. В настоящее время в металлургических шлаках установлено 150 минералов.

Отвальные шлаки представлены большим разнообразием текстурных и структурных особенностей.

Таблица 6.7
Среднее содержание элементов в минералах шлакоотвала, %

Минерал	Au	Ag	Cu	Fe	Ni	Co	S	Zn	Pb
Силкаты: Стекло			0,53	16,83			0,57	0,83	
Фаялит		0,03	0,25	44,59			1,45	1,72	
Самородные: Серебро		96,53	0,19	2,83	0,38				
Медь	0,55	0,29	97,30	1,09	1,07	0,16	0,77		
Оксиды: Гематит			0,31	62,8					
Магнетит			8,53	46,1		3,70	0,26		
Куприт			87,07	45,47					
Фазы: (Cu,Fe,Ni,Co)O		0,07	17,2	27,63	0,30	3,05	6,60		
Сульфиды: Пирит		0,28	0,72	44,88			53,98		
Пирротин		0,06	2,05	60,00			45,14	0,3	
Троилит		0,38	2,49	65,66			32,22	0,08	
Сфалерит			3,11				34,56	38,89	
Галенит		0,22	14,1	10,41	1,06			1,61	73,87
Сульфиды меди: Халькопирит, Борнит, халькозин и др.		0,16	48,23	20,0	0,83	0,26	27,16	0,55	
Сульфаты меди: Брошантит			63,69	0,32			30,42	1,07	

Основная масса шлаков представлена следующими разновидностями: плитчатыми (до 80%) различной мощности, шлаками мощностью от 1 см до 0,5 м. При длительном хранении шлаки подвергались растрескиванию и процессам интенсивного окисления. В результате возникли новые техногенные текстуры (пористые, брекчиевые, кокардовые).

В общей сложности для медных металлургических шлаков установлено более 40 минералов и их разновидностей (табл. 6.8).

Минеральное вещество рудных шлаков по происхождению и составу является многоуровневой (масштабной) системой структурных элементов: а) наноструктурой (размер структурных элементов порядка $n: 10^{-9}$ м); б) субмикроскопический, выявленный электронной микроскопией (размер $n: 10^{-7}$ м); в) микроскопический, наблюдаемый с использованием микронзонда и оптической микроскопии (размер индивида $n: 10^{-6}$ м – $n: 10^{-4}$ м) и г) макроскопический видимый визуально или с применением простейших оптических приборов лупой (размер элемента структуры более $n: 10^{-3}$ м).

Отвальные шлаки медеплавильного производства по природе своего строения являются -макро-, микро- и субмикро- системами. Макростроение включает в себя текстурные элементы. Шлаки представлены в основном тонкозернистыми дисперсными частицами со своей особой зональностью, изломом, включениями, микронеоднородностью и характером срастания.

Микроструктуры (увеличение микроскопа 5-50-кратное) определяются морфологией, размерами и характером срастания минеральных агрегатов и крупных пор. При 50-500-кратных увеличениях микроскопа наблюдается микроструктура, обусловленная формой, размером и характером срастания минеральных индивидов и пор. При больших увеличениях оптического микронзондового и электронных микроскопов удается выявить субмикроструктуру (наноструктуры).

Субмикроструктура представляет собой внутреннее строение минеральных индивидов, т.е. кристаллов и выделений аморфного вещества (стекла).

По морфологии минеральные индивиды выделяются в виде приближенных к идеальным формам кристаллам (многогранникам), в основном присутствуют искаженные формы. Помимо обычных многогранников (магнетит), широко распространены кривогранные, скелетные, дендритовые, пойкилитовые и другие формы.

Таблица 6.8

Минеральный состав отвальных шлаков

Классы	Минерал	Формула	Содержание, %
Силикаты	Стекло	$(\text{SiAl})_2\text{O}_4$	55,0
	Фаялит	$\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$	
	Форстерит	$\text{Mg}(\text{SiO}_4)$	
Самородные	Серебро	Ag	ед.зерна
	Медь	Cu	0,2
Оксиды	Fe	FeO	45,0
	Гематит	Fe_2O_3	
	Магнетит	Fe_3O_4	
	(Ni, Fe, Co)	$(\text{Ni, Fe, Co})\text{O}$	
Оксиды меди	Cu	$\text{Cu}(\text{Fe, Ni})_2\text{O}_4$	0,3
	Cu	$(\text{Cu, Co, Ni, Fe}_2\text{O}_3)$	
	Куприт	Cu_2O	
Сульфиды	Пирит	FeS_2	0,2
	Троилит	FeS	
	Галенит	PbS	
	Fe - сфалерит	ZnFeS_2	
Сульфиды меди	Халькозин	Cu_2S	3,7
	Халькопирит	CuFeS_2	
	Фаза 1	$\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$	
	Фаза 2	$\text{Cu}_{12}\text{Fe}_4\text{S}_{12}$	
	Фаза 4	Cu_2FeS_4	
	Фаза 5	Cu_3FeS_2	
	Фаза 6	$\text{Cu}_5\text{Fe}_7\text{S}_{12}$	
	Фаза 7	$\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$	
Сульфаты меди	Кубанит	CuFe_2S_3	
	Фаза	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})$	1,0
	Брошантит	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	

Так как отвальные шлаки медеплавильного производства являются пирогенными образованиями, для них выделены пирогенные текстуры и структуры. Отвальные шлаки представ-

ляют макро- и микрокристаллические равномерно зернистые структуры.

Стекловатая метастабильная аморфная масса местами частично раскристаллизована. Кроме этих структур, присутствуют полиэдрические структуры, различающиеся по форме и размеру многогранников (полиэдров).

При продолжительном остывании в шлаках формировались параллельно ориентированные текстуры (структуры): шестоватые, параллельно-шестоватые, гребенчатые.

Очень широко в шлаках представлены структуры распада твердых растворов: эмульсионная, пластинчатая, графическая и петельчатая, которые специфичны для быстро охлажденных шлаков. Кроме этого, при быстром остывании шлаков основная масса материала затвердевает в виде стекла, содержащего редкие мельчайшие кристаллиты, сферолиты, реже дендриты. Зародышами кристаллизации обычно являются твердые частицы, вокруг которых формируют сферолитовые выделения. Кроме вышеперечисленных структур, в исследуемых шлаках присутствуют дендритовые и скелетные структуры.

Геохимический баланс распределения меди в отвальных шлаках. В результате минералогических исследований (химические, микроскопические, микрозондовые и другие методы) в отвальных шлаках установлена плеяда медных минералов. Самородные (Cu), оксидные (куприт), сульфидные (халькозин, борнит, кубанит), большое семейство халькопирито-

Таблица 6.9

Баланс распределения различных форм меди в отвальных шлаках

Объект исследования	Количество проб	Баланс распределения, %			
		самородная	оксидная	сульфидная	сульфатная
Профили I-XVI	125	4,95	41,15	35,6	18,3
Разрезы	35	3,6	41,6	31,3	23,5
Среднее по профилям и разрезам	160	4,3	41,3	33,7	20,7

добных минералов с различной степенью стехиометрии ($Cu_{1-x}Fe_{1+x}S_{2+x}$) и сульфатные (брошантит др.).

Для выяснения количества различных форм меди составлен баланс для отвальных шлаков (табл. 6.9-6.10).

Таблица 6.10

Сводный геохимический баланс распределения меди в отвальных шлаках, %

Исходная руда	Силикаты	Самородная медь	Оксид меди	Сульфид меди	Сульфат меди	Сульфиды железа	Оксиды железа	Невязка баланса
100%	55	0,1	0,5	1,2	0,6	2,0	39	1,6
	<u>0,14</u> 3,0	<u>97,15</u> 4,0	<u>29,51</u> 7,0	<u>47,72</u> 28,0	<u>63,69</u> 18,0	<u>2,5</u> 2,0	<u>1,98</u> 38,0	-

Примечание: В числителе - среднее содержание элемента в минерале, %; в знаменателе - доля элемента, приходящаяся на данный минерал, %.

Установлено, что на долю основных извлекаемых форм меди (оксидная и сульфидная) приходится 0,69% от общего количества, на сульфатную - 0,38%, самородную - 0,08%.

Далее был составлен сводный геохимический баланс распределения меди, приходящейся на минералы (табл. 6.10). Для основных извлекаемых форм меди на долю самородной, оксидной и сульфидной приходится 77%, на неизвлекаемую силикатную и сульфатную - 21%.

Установлено, что подавляющая масса оксидной, сульфидной и самородной меди в структурном отношении является благоприятной для обогащения отвальных шлаков, так как большая часть этих минералов представлена хорошо раскристаллизованными индивидами.

Медные минералы образуют макро- и микровкрапленность в виде идио-, гипидио- и ксеноморфных выделений. Основная масса самородной меди, куприта и сульфидов меди представлена шарообразной структурой и обломками, которые редко образуют сростки с другими нерудными минералами (магнетит, пирит, пирротин и др.).

Такое структурное состояние минералов меди способствует их полному раскрытию при дроблении и высоким показателям извлечения.

6.3. Исследования технологии флотационного обогащения смеси конверторных и отвальных шлаков с рудой

Эффективность процесса флотации зависит от многих факторов, среди них наиболее важное место занимают используемые флотореагенты и принципиальные возможности флотомашин [118-121, 133].

С целью увеличения эффективности процесса флотации разработано устройство для аэрирования пульпы во флотационной машине (Патент РУз № IAP 02566 от 10.05.2002г.), содержащее конический аэратор, в основании которого выполнены пустоты, связанные с воздушным коллектором, отличающиеся тем, что снабжены крышкой, выполненной в виде усеченного конуса, и установленной над аэратором с возможностью вертикального перемещения, при этом на большем основании крышки, контактирующей с основанием аэратора, закреплено упругое кольцо из полиуретана, меньшее основание подпружинено установленной сверху гайкой, а пустоты в основании аэратора выполнены в виде радиальных каналов. Предложенный способ существенно отличается от имеющихся аналогов, новизна защищена патентом РУз № 1 AP 02566 от 10.05. 2002 г.

Устройство (рис. 6.2) работает следующим образом. Воздух из магистрали по вертикальному каналу поступает в основание аэратора. Между основанием аэратора и нижним основанием крышки образуется «воздушная подушка», за счёт чего крышка приподнимается по вертикали на некоторую высоту, открывая тем самым радиальные каналы. В пространстве между аэратором и крышкой происходит интенсивное аэрирование флотационной пульпы. При прекращении подачи воздуха давление резко падает, крышка опускается и «запирает» каналы. Гайкой, воздействующей на пружину, регулируется степень прижима упругого кольца к каналам, тем самым предотвращается попадание пульпы в полость аэратора и забивание радиальных каналов.

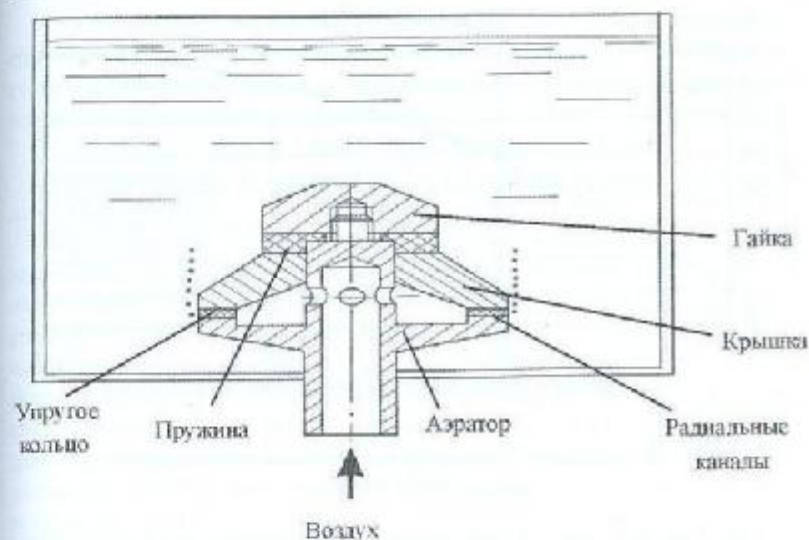


Рис. 6.2. Устройство для аэрирования пульпы во флотационной машине

Лабораторные исследования по определению режима обогащения. Установлены зависимости изменения извлечения меди из шлака от основных параметров флотации: тонины помола, pH, расхода сернистого натрия и собирателя, основные результаты которых показаны на рис. 6.3-6.6. Полученные зависимости изменения извлечения меди из шлака от тонины помола медного шлака фракцией -0,074 мм, результаты которых приведены на рис. 6.3, показывают, что с увеличением тонины помола от 60 до 90% извлечение меди в концентрате увеличивается от 35 до 70%.

Исследованиями установлено, что при увеличении содержания фракции класса - 0,074 мм извлечение меди повышается до 72%.

Статистический анализ полученных результатов показывает, что извлечение меди из шлака в зависимости от тонины помола при крупности фракций - 0,074 мм характеризуется следующим эмпирическим уравнением:

$$\xi = -3,75\tau^2 + 30,25\tau + 8,75.$$

Коэффициент корреляции для данного уравнения составляет $0,83 \pm 0,015$.

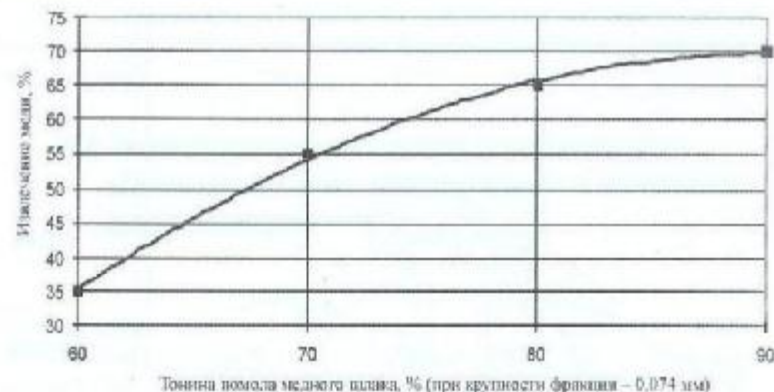


Рис. 6.3. Извлечение меди из шлака в зависимости от тонины помола

В результате экспериментальных исследований получены зависимости извлечения меди из шлаков от водородного показателя пульпы (рис. 6.4). Исследованиями установлено, что при увеличении водородного показателя от 6 до 7,7 извлечение меди из шлака возрастает от 65 до 73%. При значении водородного показателя 7,7 извлечение принимает максимальное значение. Дальнейшее увеличение значения водородного показателя (более 7,7) сопровождается уменьшением извлечения меди.



Рис. 6.4. Извлечение меди из шлаков в зависимости от водородного показателя

Статистический анализ полученных результатов показывает, что извлечение меди из шлака в зависимости от водородного показателя при крупности фракций -0,074 мм характеризуется эмпирическим уравнением

$$\xi = -1,1131 (\text{pH})^2 + 5,4155 (\text{pH}) + 62,186.$$

Коэффициент корреляции для данного уравнения составляет $0,82 \pm 0,025$.

В результате экспериментальных исследований установлены обобщающие изменения извлечения меди из шлака в зависимости от расхода собирателя, где в качестве собирателя использован бутиловый ксантогенат (рис. 6.5, графики 1,2). Исследованиями установлено, что с увеличением расхода собирателя от 25 до 125 г/т извлечение меди возрастает. Дальнейшее увеличение расхода собирателя (более 125 г/т) сопровождается снижением извлечения меди. Исследованиями также установлено, что извлечение меди зависит от содержания меди в исходном продукте (см. рис. 6.5, где на графике 1 приведена закономерность извлечения меди в исходном продукте с содержанием меди от 2 до 2,5 %, а на графике 2 – от 1,0 до 1,2%).

Статистический анализ полученных результатов показывает, что извлечение меди из шлака в зависимости от расхода собирателя при крупности фракций -0,074 мм характеризуется следующими эмпирическими уравнениями:

- при содержании меди в шлаке от 2 до 2,5 % (см. рис. 6.5, график 1)

$$\xi = -2,5179q_{\text{соб}}^2 + 24,225q_{\text{соб}} + 12,9,$$

коэффициент корреляции для данного уравнения составляет $0,85 \pm 0,017$;

- при содержании меди в шлаке от 1,0 до 1,2 % (см. рис. 6,5, график 2)

$$\xi = -2,375q_{\text{соб}}^2 + 22,168q_{\text{соб}} + 5,1,$$

коэффициент корреляции для данного уравнения составляет $0,86 \pm 0,019$.

Исследованиями также установлено обобщающее изменение извлечения меди из шлака в зависимости от расхода сернистого натрия (рис. 6.6). С увеличением расхода сернистого натрия от 100 до 500 г/т извлечение меди возрастает. При расходе сернистого натрия 500 г/т извлечение меди принимает максимальное значение и составляет 70%. Дальнейшее увеличение расхода сернистого натрия (более 500 г/т) сопровождается снижением извлечения меди.

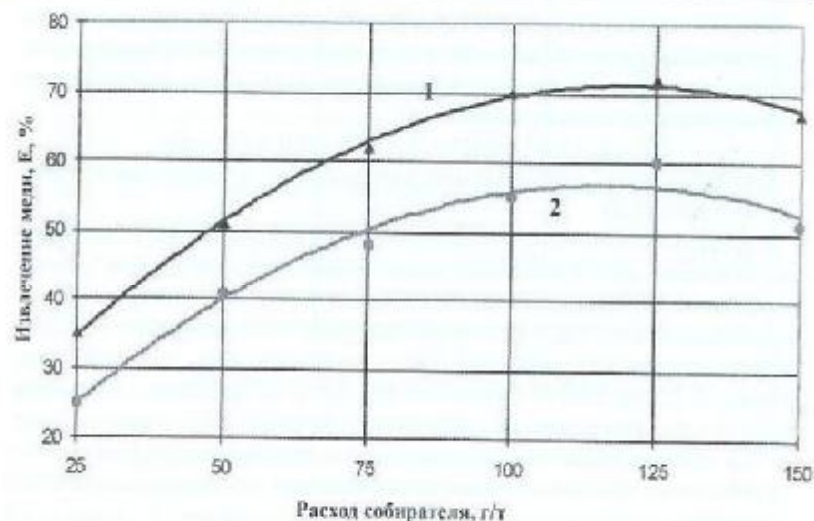


Рис. 6.5. Извлечение меди из шлаков в зависимости от расхода собирателя

Статистический анализ полученных результатов показывает, что извлечение меди из шлака в зависимости от расхода сернистого натрия при крупности фракций $-0,074$ мм характеризуется эмпирическим уравнением

$$\xi = -1,3187(\text{Na}_2\text{S})^2 + 15,866(\text{Na}_2\text{S}) + 34,56.$$

Коэффициент корреляции для данного уравнения составляет $0,80 \pm 0,021$.



Рис. 6.6. Зависимость извлечения меди из шлаков от расхода сернистого натрия

В результате исследований разработаны основные параметры извлечения меди из шлаков в зависимости от тонины помола, водородного показателя, расхода сернистого натрия и собирателя для оперативного их инженерного расчета с использованием современной программы Delphi-7.0, новизна которой защищена патентом Республики Узбекистан.

Для лабораторных исследований по совместной флотации шлаков и руды были доставлены пробы отвальных и конверторных шлаков, а также руды карьера Сары-Чеку. Проведен химический анализ содержания меди и молибдена в исходных пробах, которые составили в руде: $\text{Cu} - 0,69\%$, $\text{Mo} - 0,06\%$; в отвальных шлаках: $\text{Cu} - 0,64\%$, $\text{Mo} - 0,052\%$; в конверторных шлаках: $\text{Cu} - 5,26\%$, $\text{Mo} - 0,055\%$. Была приготовлена шихта состава: Сары-Чекинская руда - 75% , отвальные шлаки - 20% , конверторные шлаки - 5% . В шихте содержание Cu составило 1% , $\text{Mo} - 0,058\%$, $\text{Au} - 0,53$ г/т, $\text{Ag} - 6,4$ г/т, сульфидность - 86% .

В результате проведения лабораторных исследований разработан оптимальный режим обогащения шихты, планируемой к переработке на СОФ: измельчение 70% класса $-0,071$ мм; расход веретенного масла - $15-20$ г/т; расход Na_2S - $30-60$ г/т; расход ксантогената - $40-45$ г/т; расход вспенивателя Т-66 - 60 г/т.

При данном режиме извлечение меди из смеси составило 83% при качестве концентрата - 15% Cu . Извлечение меди на чистой Сары-Чекинской руде 92% при качестве концентрата 16% Cu . Извлечение меди из шлаков получено $69-70\%$ при содержании в концентрате $20-21\%$. Установлено, что введение операции межциклового флотации не приводит к увеличению извлечения меди. Известь лучше подавать во вторую перемычку концентрата. Удельная производительность мельниц при работе на планируемой шихте упадет на $22-25\%$ в сравнении с переработкой только Сары-Чекинской руды.

6.4. Разработка технологии флотационной переработки отвальных шлаков медеплавильного производства

Разработка способа переработки отходов медного производства. На основании выбора оптимальных параметров процесса флотации с учетом вещественного и минерального состава шлаков разного периода разработан новый способ пе-

переработки отходов медного производства (рис. 6.7), включающий в себя трехстадийную схему дробления шлака до крупности 90-92% класса -16мм, двухстадийную схему измельчения до крупности 72-75% класса -0,074 мм, технологическую схему флотации, которая состоит из первой основной флотации шлака, второй основной флотации, третьей основной флотации, контрольной флотации и двух перекистных операций, сгущения, фильтрации и сушки концентрата.

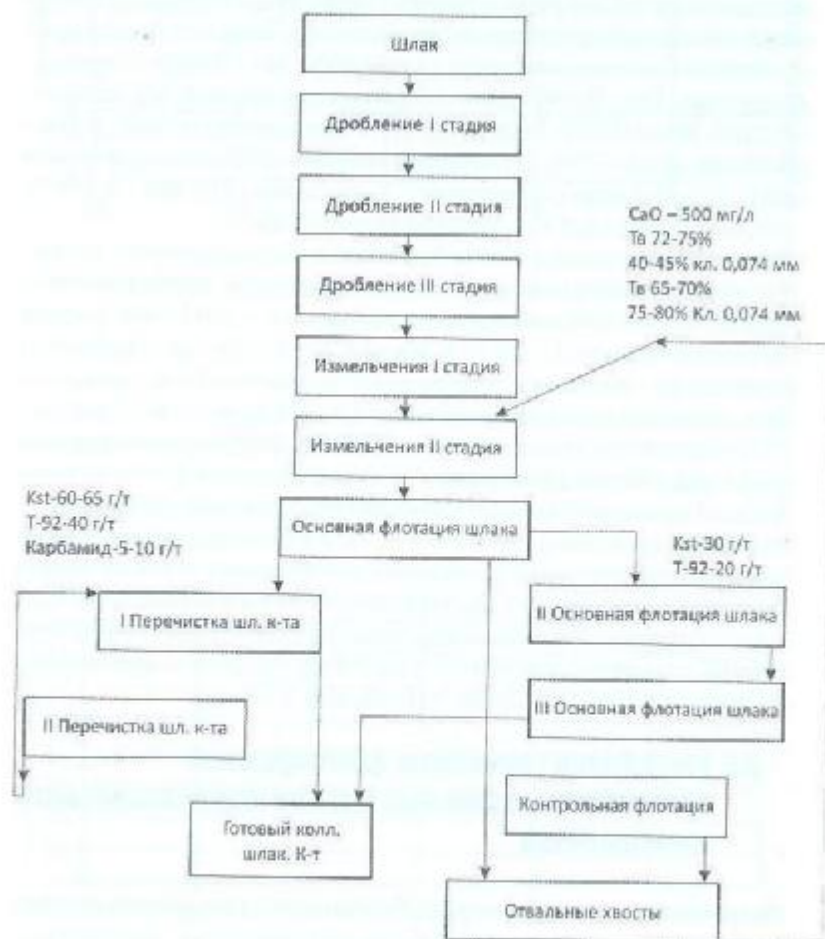


Рис.6.7. Технологическая схема обогащения шлаков медного производства

Слив является питанием основной флотации. Пенный продукт основной флотации отправляется на перекистку коллективного концентрата, а хвосты на контрольную флотацию. Хвосты контрольной флотации являются отвальными, а пенный продукт контрольной шлаковой флотации возвращается вместе с хвостами на первую перекистку. Концентрат первой перекистки поступает на вторую перекистку, а хвосты второй перекистки возвращаются на первую перекистку. Пенный продукт второй перекистки является готовым коллективным концентратом и направляется на сгущение, фильтрацию и сушку.

Усовершенствование схемы флотационной переработки отвальных шлаков проводилось в направлении раздельной переработки шлаков и руды. Были проведены полупромышленные испытания для уточнения режима обогащения шлаков, смеси шлаков с рудой в пропорции, а также для оценки возможности раздельной переработки шлаков и руды Сары-Чеку. Испытания проводились по схеме и режиму работы свинцовой обогатительной фабрики (СОФ).

Таблица 6.11

Фазовый состав получаемой шихты

Содержание фазовых составляющих, %								Сумма фракций по содержанию меди, %
окисленные минералы		сульфидные минералы						
свободные	связанные	первичные		вторичные				
абс.	отн.,	абс.	отн.,	абс.	отн.,	абс.	отн.,	
Шлаки: 25% конверторных + 75% отвальных								
0,15	10,7	0,23	16,4	0,63	45,0	0,39	27,90	1,4
Сульфидность 72,9%								
Шихта: 50% руда Сары-Чеку + 37,5% шлаки отвальные + 12,5% шлаки конверторные								
0,08	7,90	0,13	12,9	0,58	57,42	0,22	21,78	1,01
Сульфидность 79,2%								
Руда Сары-Чеку								
0,02	2,9	0,03	4,35	0,58	84,05	0,06	8,7	0,69
Сульфидность 92,75%								

Таблица 6.12

Химический анализ смеси шлаков, %

Золото 1,3-1,4 г/т	Оксид алюминия - 4,39
Серебро 7,2-9,6 г/т	Оксид кальция - 1,0
Медь 1,3-1,56%	Оксид магния - 0,30
Молибден 0,046-0,056%	Оксид кремния - 28,46
	Железо общее - 22,82, сера общая - 1,40
Химический анализ шихты руды со шлаками, %	
Золото- 0,6-0,8 г/т	Оксид магния - 0,870
Серебра- 5,4-5,7 г/т	Оксид кремния 46,80
Медь - 1%	Железо общее - 21,09
Молибден - 0,05%	Сера общая - 1,28
Оксид алюминия - 7,51	Оксид кальция - 2,18
Химический состав руды карьера Сары-Чеку, %	
Золото - 0,3 г/т	Оксид кальция - 1,85
Серебра - 3,6 г/т	Оксид магния - 1,07
Медь - 0,70%	Оксид кремния - 62,56
Молибден - 0,0057%	Железо общее - 4,02
Оксид алюминия - 9,86	Сера общая - 1,33

Полупромышленные испытания. Для проведения полупромышленных испытаний на опытную обогатительную фабрику (ООФ) поступило 60 т конверторных шлаков, 240 т отвальных шлаков и 400 т руды карьера Сары-Чеку.

На рудной площадке ООФ погрузчиком формировалась необходимая по составу шихта и подавалась в приемный бункер фабрики. В табл. 6.11 представлены фазовые составы продуктов, а в табл.6.12-их химический анализ.

Полупромышленные испытания проводились по технологической схеме, действующей на свинцовой обогатительной фабрике (СОФ), включающей основную и контрольную флотации, две перечистки черного концентрата. Промпродук-

ты контрольной флотации и первой перечистки заворачивались в голову процесса, хвосты второй перечистки возвращались на первую перечистку. Доизмельчение промпродуктов и концентрата отсутствовало. При работе на шлаках расход ксантогената составил 90 г/т (55+35); на шихте 50:50% - 55г/т (35+20), на руде Сары-Чеку - 24 г/т (16+8). На основной флотации при подаче в процесс извести рН поддерживался равным 9,5. Расход веретенного масла составлял 15-20 г/т, остаточная концентрация СаО в процессе перечистки находилась в пределах 500-700 мг/л, вспениватель подавался по всему процессу.

Результаты полупромышленных испытаний приведены в табл.6.13, а баланс распределения металлов и показатели по их извлечению - в табл.6.14. Как установлено, лучшие результаты получаются при раздельной переработке шлаков и руды.

Во время проведения полупромышленных испытаний велись также работы по выделению шлаковой части из хвостов флотации для дальнейшей реализации ее в цементную промышленность. Показано, что шлаковая часть хвостов довольно легко отделяется при магнитной сепарации и переходит в магнитную фракцию, что явилось дополнительным аргументом раздельной переработки шлаков и руды.

С учётом сделанных выводов принято решение о раздельной переработке отвальных шлаков и медной руды. С ноября 2004 г. по июнь 2005 г. раздельно переработано 622,2 тыс.т отвальных шлаков. Переработка шлаков производилась по двухстадийной схеме измельчения (70-80% класса -0,074 мм), с последующей основной и контрольной флотацией. Извлечение меди из шлаков составило 78,75 - 79,77%. Общее извлечение меди из сырья по СОФ (руда + шлаки) составило 82,5%, т.е. на 0,44% больше, чем при совместной переработке.

Извлечение золота из шлаков составило 65,18%, серебра - 66,42%, при общем извлечении из сырья золота - 62,0%, серебра - 61,6%.

Содержание меди в концентрате, полученном из шлаков, составило 16,5-17,5%, а из шихты - 15,30-16,45%. За пять месяцев 2005 г. при раздельной переработке шлаков выпуск меди составил 11298 т, что на 2000 т больше, чем за 10 месяцев 2003 г., когда перерабатывалась только руда. Кроме того, выпуск золота и серебра также увеличился по сравнению с переработкой чистой руды в 3 раза.

Результаты полупромышленных испытаний

№ п/п	Содержание										Выход, %	Извлечение, %				Условия работы	
	в шихте					в концентрате						Cu	Ag	Au	Mo		
	Cu %	Ag г/т	Mo %	Au г/т	Mo %	Cu %	Ag г/т	Au г/т	Mo %								
I	1,56	1,4	9,6	0,056	21,83	18,8	101,5	0,060	0,50	4,8	0,055	4,97	69,54	66,74	52,54	5,32	Шлаки 75% отвалышка, 25% концентрат. Кат-90 г/т, pH-оск. фл.-9-9,5, CaO Плер-500-700 мг/л., Na ₂ S-0 г/т, известь 90% кл.-0,071 мм.
II	1,54	1,3	7,2	0,046	26,04	21,0	87,3	0,060	0,50	3,8	0,045	4,07	68,85	63,75	49,35	5,3	Шлаки 75% отвалышка, 25% концентрат. Кат-90 г/т, pH-оск. фл.-9-9,5, CaO Плер-500-700 мг/л., Na ₂ S-0 г/т, известь 80% кл.-0,071 мм.
III	1,4	1,4	7,9	0,046	14,21	13,3	59,5	0,064	0,38	3,8	0,044	7,37	74,86	70,01	55,51	10,25	Шлаки 75% отвалышка, 25% концентрат. Кат-90 г/т, известь в процессе не подмалывал. Na ₂ S-0 г/т, известь 90% кл.-0,071 мм.
IV	1,3	1,3	7,9	0,050	15,32	14,3	70,0	0,066	0,36	3,7	0,049	6,28	74,05	69,1	55,64	8,3	Шлаки 75% отвалышка, 25% концентрат. Кат-90 г/т, известь в процессе не подмалывал. Na ₂ S-0 г/т, известь 80% кл.-0,071 мм.
V	1,3	1,3	8,0	0,050	12,98	12,5	61,5	0,060	0,40	3,88	0,056	7,15	71,43	68,75	54,96	7,66	Шлаки 75% отвалышка, 25% концентрат. Кат-90 г/т, известь в процессе не подмалывал. Na ₂ S-30 г/т, известь 80% кл.-0,071 мм.

VI	1,3	1,3	8,0	0,05	14,02	13,0	66,5	0,063	0,40	3,86	0,04	6,61	71,26	66,1	54,95	8,33	Шлаки 75% отвалышка, 25% концентрат. Кат-90 г/т, известь в процессе не подмалывал. Na ₂ S-0 г/т, известь 70% кл.-0,071 мм.
VII	1,01	0,8	5,7	0,028	15,65	11,0	76,3	0,06	0,25	2,03	0,026	4,93	76,47	67,19	66,16	10,56	Руда Саян-Чулу 50% шихты 50% Кат-55 г/т, pH-оск. фл.-9-9,5, CaO Плер-500-700 мг/л., Na ₂ S-30 г/т, известь 70% кл.-0,071 мм.
VIII	1,02	0,8	5,7	0,028	17,97	12,3	86	0,08	0,24	2,00	0,026	4,40	77,50	67,65	66,38	12,57	Руда Саян-Чулу 50%, шихты 50%. Кат-55 г/т, pH-оск. фл.-9-9,5, CaO Плер-500-700 мг/л., Na ₂ S-0 г/т, известь 70% кл.-0,071 мм.
IX	1,01	0,8	5,7	0,028	17,92	11,0	79,3	0,06	0,24	2,16	0,026	4,99	77,32	63,11	63,85	9,83	Руда Саян-Чулу 50%, шихты 50%. Кат-55 г/т, pH-оск. фл.-9-9,5, CaO Плер-500-700 мг/л., Na ₂ S-0 г/т, известь 70% кл.-0,071 мм.
X	0,70	0,30	3,6	0,0057	13,66	3,6	47,7	0,07	0,06	1,42	0,025	4,70	91,83	56,4	62,27	37,72	Руда Саян-Чулу 100%, Кат-24 г/т, pH-оск. фл.-9-9,5, CaO Плер-500-700 мг/л., Na ₂ S-0 г/т, известь 70% кл.-0,071 мм.

Таблица 6.14

Баланс металлов при совместной и раздельной переработке шлаков и руды в различных соотношениях

Количество, т	Соотношение				Исходный металл				Извлеченный металл в концентрате			
	Сu, %	Аu, г/т	Ag, г/т	Мо, %	Сu, кг	Аu, г	Ag, г	Мо, кг	Сu, кг	Аu, г	Ag, г	Мо, кг
Руда 50 т	0,70	0,3	3,6	0,0037	350,0	13,0	180,0	2,85	91	56	62	58
Шлак 50т	1,4	1,4	7,9	0,050	700	70,0	395,0	28	71	66	55	8
Итого на 100 т					1050	85	575	27,85	77,67	64,23	57,19	13,12
Шихта 50:50 100 т	1,05	0,85	5,75	0,028	1050	85	575	27,85	76,0	63	63,0	10,0
Резолюта в металле									-1,67%	-1,25		
Руда 75 т	0,70	0,3	3,6	0,0037	525,0	22,5	270,0	4,275	91	56	62	58
Шлак 25т	1,4	1,4	7,9	0,05	350,0	35,0	197,5	12,5	71	66	55	8
Итого на 100 т					875	57,5	467,5	16,775	83,0	62,08	59,04	20,74
Шихта 75:25 100т Резолюта в металле	0,875	0,575	4,675	0,017	875	57,5	467,5	16,775	82,5	62,0	54,5	38,0
									-0,5	-0,08		

Разработанная технология раздельной флотационной переработки шлаков и руды полностью была принята к внедрению в промышленном масштабе. В течение 2005 г. переработано 1083,9 тыс. т шлаков (среднее содержание Cu-1,12%), в том числе отвальных 960,6 тыс. т (содержание Cu-0,755%) и конверторных 123,3 тыс. т (содержание Cu-3,963%). Извлечение меди в концентрат составило 80,09%, при этом получено 56808 т коллективного концентрата с содержанием меди 17,12% и количеством меди – 9723,5 т. В 2006 г. при переработке 1446,0 тыс. т

Таблица 6.15

Фазовый состав полученной смеси

Содержание фазовых составляющих, %								
окисленные минералы		сульфидные минералы				сумма фракции по содержанию меди, %		
свободные	связанные	первичные		вторичные				
абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.	
0,05	6,75	0,05	6,75	0,06	8,12	0,58	78,38	0,74

Сульфидность - 86,5%.

отвальных шлаков получено 68452 т коллективного концентрата с содержанием меди 16,37% и количеством меди 11206 т.

Расход веретенного масла во всех периодах поддерживался 15-20 г/т. Расход вспенивателя Т-92 – 30-35 г/т.

Опытно-промышленные испытания технологии флотационного обогащения смеси шлаков с сульфидной рудой. Для проведения испытаний на ООФ поступило 34 т конверторных шлаков, 134 т отвальных шлаков и 540 т руды карьера Сары-Чеку. На рудной площадке ООФ погрузчиком формировалась и перемешивалась смесь в заданной пропорции (75% руды, 20% шлаков отвальных, 5% конверторных) и подавалась в приемный бункер фабрики через колосниковый грохот. В табл. 6.15 приведен фазовый состав полученной смеси.

Химический анализ полученной шихты: золото - 0,59 г/т, серебро- 3,3 г/т, оксид алюминия -9,48%, оксид кальция -2,02%,

оксид магния -1,68%, оксид кремния -54,48%, железо -11,85%, сера - 1,26%, молибден -0,011%, медь -0,74%.

Опытно-промышленные испытания проводили при следующих основных режимах осуществления процесса: измельчение шихты до 70% класса -0,071 мм; расход веретенного масла в мельницу 1 стадии - 20 г/т; добавка извести в мельницу 1 стадии до рН основной флотации - 9-9,5; расход сернистого натрия 60 г/т в зумпф насоса второй стадии измельчения; расход ксантогената - 30 г/т в голову основной флотации и 15 г/т на контрольную флотацию.

Опытно-промышленные результаты подтвердили данные лабораторных исследований по извлечению меди из шихты, что позволило рекомендовать схему для переработки смеси отвальных шлаков с рудой для реализации на свинцовой обогатительной фабрике (СОФ).

В 2004 г. на СОФ переработано 421,9 тыс. отвальных шлаков в смеси с медной рудой. Извлечение меди из шихты составило 82,06%, золота - 62,5%, серебра - 63,04%. При сравнении показателей работы СОФ за 2003 г. (работа только на руде) и за 2004 г. (работа на смеси) установлено, что, несмотря на снижение объема переработки руды на 836,6 тыс. т, фабрике удалось улучшить показатели по выпуску меди на 2346 т, а также увеличить выпуск золота и серебра.

В целом проведенные работы показали, что технология флотационного обогащения шлаков медного производства в смеси с медной рудой является вполне приемлемой, но требует дополнительного усовершенствования.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТВАЛЬНОГО КЛИНКЕРА ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

- 7.1. *Образование отвального клинкера*
- 7.2. *Традиционные технологии переработки клинкера*
- 7.3. *Клинический анализ и формы нахождения металлов в клинкере*
- 7.4. *Исследования и опытно-промышленные испытания переработки отвального клинкера*
- 7.5. *Разработка пирометаллургических способов переработки медного клинкера*



7.1. Образование отвального клинкера

Основным источником получения цинка являются сульфидные полиметаллические медно-свинцово-цинковые, медно-цинковые и свинцово-цинковые руды.

В сульфидных рудах цинк обычно присутствует в виде сфалерита или вуртцита, состав которых отвечает формуле ZnS , а также марматита $nZnS \cdot mFeS$. Спутниками цинка в полиметаллических рудах являются минералы: галенит- PbS , церуссит- $PbCO_3$, англаезит- $PbSO_4$, халькопирит- $CuFeS_2$, гринокит- CdS , арсенопирит- $FeAsS_3$, пирит- FeS_2 и пирротин- Fe_3S_4 . Пустая порода представлена кварцем, различными силикатами и карбонатами. Эти руды, помимо цинка, обычно содержат свинец, медь, кадмий, висмут, золото, серебро, мышьяк, сурьму, теллур, селен, теллур, германий и индий. Окисленные цинковые руды в настоящее время имеют второстепенное значение.

В сульфидных полиметаллических рудах содержание цинка обычно составляет 1-3%. Эти руды имеют исключительно сложный состав, что обуславливает необходимость их обязательного предварительного обогащения по селективной схеме с получением нескольких концентратов - цинкового, свинцового, медного и др.

Цинковые концентраты селективного флотационного обогащения полиметаллических руд содержат (%): Zn - 48-60; Pb - 1,5-2,5; Cu - 1-3; S - до 0,25; Fe - 3-10; пустой породы - до 10%. Они представляют собой комплексное, дорогостоящее сырье. Из цинковых концентратов необходимо извлекать Pb, Cu, Cd, S, Au, Ag, Ga, In, Tl, Se, Te. Иногда при обогащении труднообогатимых руд получают промежуточные продукты - концентраты, содержащие 12-18% Zn и 4-8% Cu. Переработка таких материалов затруднена как на цинковых, так и на медных заводах.

Для переработки цинковых концентратов в настоящее время применяют пирометаллургические и гидрометаллургические технологические схемы [111-112, 126-129].

Пирометаллургический способ применяют с момента возникновения цинкового производства. Доля выпускаемого этим способом цинка из года в год сокращается и в настоящее время составляет незначительную часть в общем производстве. Все новые цинковые заводы построены и будут строиться с применением гидрометаллургической технологии.

Гидрометаллургическая технология является в настоящее время основной технологией получения цинка. Широкому распространению гидрометаллургия при производстве цинка обязана её значительным преимуществам по сравнению с пирометаллургической, а именно:

- 1) более высокому извлечению цинка и сопутствующих элементов;
- 2) более высокой комплексности использования сырья;

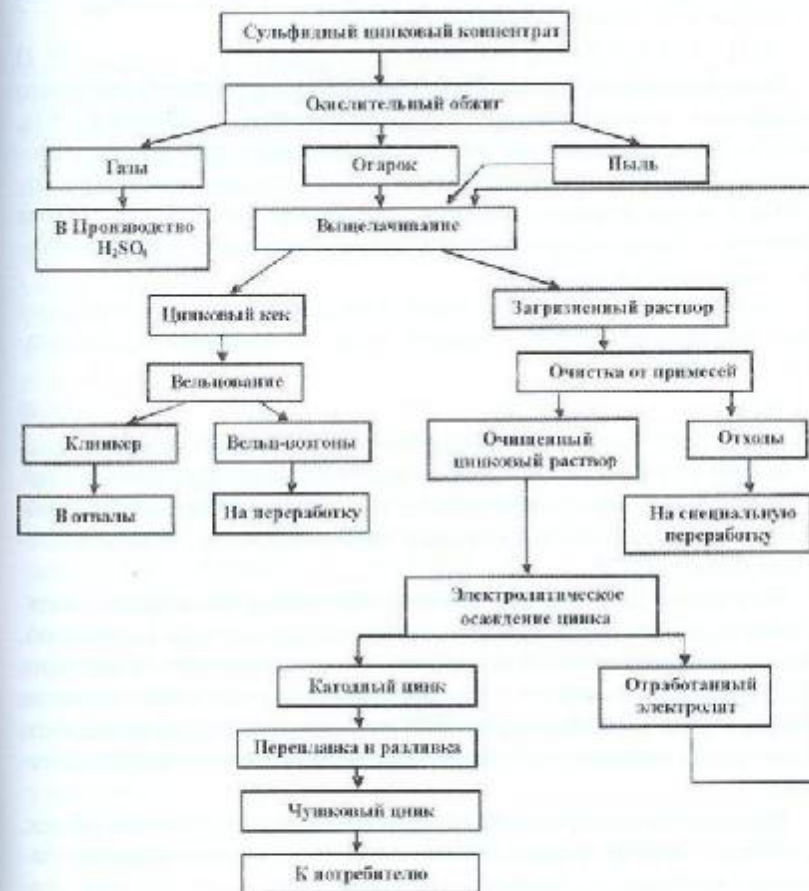


Рис. 7.1. Принципиальная технологическая схема переработки сульфидных цинковых концентратов гидрометаллургическим способом

- 3) высокому качеству цинка;
- 4) высокой механизации трудоемких технологических процессов.

Принципиальная технологическая схема получения цинка гидрометаллургическим способом, используемая на цинковом заводе ОАО «Алмалыкский ГМК», приведена на рис. 7.1.

По этой технологии цинк выщелачивают водным раствором серной кислоты из предварительно обожженного концентрата (огарка). При выщелачивании цинк переходит в раствор в виде сернокислого цинка по реакции



При выщелачивании цинкового огарка в раствор частично переходят содержащиеся в нём компоненты - спутники - Cu, Cd, Fe, As, и др. Качество цинка, получаемого электролитическим осаждением, зависит от чистоты раствора; чем чище поступает на электролиз раствор, тем более чистым получается товарный цинк. Поэтому перед электролизом раствор тщательно очищают от примесей.

Процесс электролитического осаждения цинка из очищенного раствора (электролита) протекает по следующей суммарной реакции:



Цинк при электролизе осаждается на катоде, на аноде выделяется кислород. При этом в растворе регенерируется серная кислота, необходимая для выщелачивания свежих порций огарка. Катодные осадки цинка переплавляют, а цинк разливают в слитки.

Цинковый кек - нерастворенный остаток после выщелачивания подвергают дополнительной переработке - вельцованию. Выход цинкового кека колеблется в зависимости от состава исходного концентрата. При богатых и чистых концентратах выход кеков составляет 20-25%, а при концентратах среднего качества достигает 40-45% от количества исходного концентрата.

Вельц-процесс проводят во вращающихся трубчатых печах, в которых шихта перекачивается по внутренним стенкам барабана (отсюда и название, от немецкого слова Wälzen - катать, перекачивать).

Процесс проводят при температуре 1000-1200°C и верхний предел температуры ограничивается жидкоплавкостью ших-

Таблица 7.1

Состав кеков гидрометаллургических производств цинка, %

Кек	Zn	Pb	Cu	Cd	Ag	Fe	S _{вс}	S _{вд}	SiO ₂	CaO	MgO	Mn
1	21,9	6,4	-	-	170	31,1	-	2,33	-	-	-	-
2	20,9	11,2	0,32	0,2	207	32,2	4,7	2,6	-	0,40	-	1,05
3	20	10	0,25	0,2	425	25,0	10	5,0	-	-	-	-
4	18,7	11,7	1,21	0,08	-	23,3	6,4	3,48	11,9	3,19	1,24	0,46
5	23,7	4,8	1,28	-	-	29,3	5,14	1,51	11,7	1,96	0,28	0,86

ты, которую сохраняют в течение всего процесса в твердом состоянии. Остатки вельцевания - клинкер, разгружают из печи также в нерасплавленном виде.

Перерабатываемый материал в случае необходимости дробят до зерен величиной 5-10 мм. Уголь или кокс вводят в шихту в количестве 35-45% от массы перерабатываемого материала. Чем более легкоплавка шихта, тем больше вводят в нее угля и коксика, служащих для поглощения расплавленной части шихты. Дополнительное топливо (на подтопку печи) вводят в количестве 5-10% от массы шихты. Такая дополнительная подтопка при большом расходе топлива в шихте обычно не требуется.

Компоненты шихты, дозированные в необходимом соотношении, непрерывно загружаются в печь и перемещаются от верхней головки к нижней. Обычно шихта занимает 15-20% объема печи. Она располагается на поднимающейся при вращении печи стенке и постепенно с нее ссыпается. При этом шихта хорошо перемешивается и достигается тесный контакт оксидов с углем - восстановителем. Применение в качестве восстановителя смеси угля и коксика весьма полезно, так как уголь из-за выделения летучих компонентов реакционно способен уже при низких температурах, а кокс приобретает максимальную активность при высокой температуре, когда часть угля уже сгорает.

Химизм процессов, протекающих при вельцевании цинкодержащих материалов, выражается следующими реакциями:



Реакция (7.4) протекает в шихте при контакте оксида цинка с углеродом, а (7.5) и (7.6) - в газовом пространстве печи над шихтой. Цинковые пары окисляются в газовом пространстве (7.6) печи, улавливаются в рукавных фильтрах и подвергаются выщелачиванию в отдельной стадии, где получают цинксодержащий раствор, который направляют на выщелачивание огарка и свинцовый кек. Вельц-возгоны могут перерабатываться для получения чистого оксида цинка.

Медь, золото и серебро при вельцевании не возгоняются и остаются в твердом остатке вельцевания - клинкере.

Сульфид и оксид свинца обладают высокой упругостью паров при температуре вельцевания. Сульфат свинца восстанавливается до сульфида. Часть сульфида возгоняется, а другая часть, неуспешная улетучиться, сплавляется с другими сульфидами (меди и железа), образуя штейн.

Сульфид свинца взаимодействует с неуспешным восстановиться или продиссоциировать сульфатом свинца или его оксидом:



Полученный металлический свинец из-за его малой летучести не возгоняется, смешиваясь со штейном, он пропитывает твердые частицы шихты, а иногда и стекает к разгрузочному концу печи.

В кеке, поступающем в печь, преобладают сульфат и феррит цинка (36 и 46% соответственно). На 21-м метре от загрузочного конца доля сульфата падает до 3, а феррита - до 38%. Одновременно растут доля сульфида (с 6 до 17%) и оксида (с 7 до 37%).

На 27-м метре основными формами становятся сульфид и оксид (25 и 50% соответственно). К концу печи доля оксида резко падает, а доля сульфида непрерывно растет. Заметно увеличивается доля шпинели - феррита, причем первоначальным ферритом в кеке является франклинит $\text{ZnO} \cdot (\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$, в середине части печи преобладает феррофранклинит $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$, а в клинкере преобладающей шпинелью, содержащей цинк, является ганит $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

В клинкере цинк содержится в следующих формах: 45% сульфида, 17% силиката, 18% оксида и 20% феррита. Наибольший

рост доли силиката наблюдается между 14- и 28-м метрами, где распадается феррит и свободный оксид реагирует с силикатами.

Для свинца характерна иная картина. Уже с 17-го метра преобладающей формой свинца становится металлический свинец, составляющий основную часть потерь этого элемента. Сульфат свинца практически полностью разрушается к середине печи. При этом растет доля сульфидного свинца, а также его силиката и оксида. С 20-го метра доля улетучивающегося сульфида снижается, но в дальнейшем, с переходом его в штейн, доля сульфида вновь растет.

В клинкере свинец содержится в форме металла (40%), сульфида (29%), алюмината (25%), оксида и силикатов (6%). Таким образом, глинозем, содержащийся в кеках, увеличивает потери цинка и свинца.

Железо, всегда присутствующее в поступающих на вельцевание кеках, оказывает большое влияние на процесс возгонки цинка, но одновременно вызывает ряд вредных явлений.

Основная его масса присутствует в кеке в виде феррита, магнетита и гематита. Оксиды железа в процессе вельцевания активно восстанавливаются до металла.

Во второй половине печи, когда количество содержащегося в шихте металлического железа достаточно велико, развиваются реакции, приводящие к возгонке цинка из трудно восстанавливаемых соединений - силикатов и сульфидов:



Следовательно, железо способствует повышению извлечения цинка при вельцевании кеков. С наличием железа в кеках связано образование настывей и металлизированных шаров. Настыль является следствием образования эвтектики $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{FeO}$ с температурой плавления 1180°C , а также науглероживания железа с появлением чугуна, мелкие частицы которого свариваются в крупные шары, достигающие в аварийных случаях массы 2-3 т. Поскольку металлическое железо и углерод присутствуют в любой вельц-печи, желательно, чтобы зона температуры выше 1150°C была максимально короткой.

В печах 40-метровой длины шихта проходит через печь за 2-3 ч, а в больших 90-метровых печах - за 4-5 ч. За это время

соединения свинца и цинка восстанавливаются и возгоняются достаточно полно. Грубая пыль - механический унос, количество которого составляет 5-6% от общего количества шихты, улавливается в циклонах и возвращается в шихту вельц-печей, а тонкие возгоны, улавливаемые в рукавных фильтрах содержат 60-70% Zn и является продуктом вельцевания - вельц-возгонами.

Таблица 7.2

Техногенные отходы цинкового производства

Наименование	Количество, т	Химические компоненты					
		цинк, %	кадмий, %	свинец, %	медь, %	золото, г/т	серебро, г/т
Клинкер медный	532730	1,94	-	0,32	1,4	2,36	181,5
Свинцовый кеки	39533	9,5	0,15	41,3	0,26	0,78	215,2

Извлечение цинка в вельц-возгоны достигает 90-93% и свинца - более 90%. В клинкере остается 0,1-1% Zn.

Свинцовые кеки являются промпродуктом для производства свинца и направляются в свинцовое производство. В настоящее время клинкер складывается в отвалах. В табл. 7.2 приведены отходы цинкового производства по состоянию на 01.01.2007 г.

7.2. Традиционные технологии переработки клинкера

Вследствие того, что медь и благородные металлы при вельцевании кека остаются в клинкере, его необходимо перерабатывать. До настоящего времени рациональной схемы переработки клинкера не существовало. Плавить в отражательных печах медной плавки без предварительной подготовки его нельзя из-за высокого содержания углерода. Поискам рациональной технологии переработки клинкера было посвящено много исследований [126-129].

Основным способом переработки клинкера (до 1990 г.) была шахтная плавка совместно с другим медьсодержащим сырьём. Внедрённая на некоторых заводах России и стран СНГ, эта технология не отвечала современным экологическим требованиям и не обладала экономической эффективностью [132-

134]. Отвалы клинкера продолжали расширяться (около 3 млн. т), нанося невосполнимый ущерб окружающей среде из-за проникновения в почву и гидросферу ионов тяжёлых металлов (медь, цинк, кадмий, свинец) и других (мышьяк) токсичных веществ.

Например, на Беловском цинковом заводе (Россия) за 60 лет эксплуатации возникло громадное техногенное месторождение. Там накопилось 1,42 млн. т клинкера, содержащего около 2,7 т золота, 300 т серебра, 19 тыс. т меди и 280 тыс. т угля (коксы). За это время в гидросферу района выброшено одной меди 3000 т. Ущерб от её безвозвратной потери оценивается в 3,1 млн. \$ США. Сумма штрафных платежей за загрязнение гидросферы фильтрационными водами отвалов клинкера достигла 8 млн. \$ США. По содержанию ядовитых веществ эти отвалы относятся к 3 категории токсичности. Плата за размещение таких отходов составляет 3,2 тыс. \$ США/т. При коэффициенте токсичности для данного региона, равном 2, сумма платежей за хранение отвалов клинкера составляет 9,1 млн. \$ США /год.

Совершенно ясно, что подобные расходы не позволят организовать рентабельное производство на Беловском заводе до тех пор, пока не будет разработана технология утилизации отвалов, отвечающая всем современным экономическим и, в первую очередь, экологическим требованиям.

Предпринимались многочисленные попытки решить проблему и создать высокорентабельную и экологически чистую технологию переработки отвалов клинкера, однако они строились на базе использования различных пирометаллургических приёмов, и, следовательно, имели присущие пирометаллургии недостатки. В первую очередь здесь следует отметить высокую энергоёмкость, т.е. необходимость затрат энергии для расплавления всей массы клинкера при температурах 1000-1200°C, и неизбежное загрязнение окружающей среды пылегазовыми выбросами и шлаковыми отвалами. Подшихтовка клинкера к сульфидсодержащему сырью с применением автогенной плавки также оказалась неудачной, поскольку не позволяет эффективно извлекать ценные компоненты и сопровождается образованием большого объёма отходящих газов с низким содержанием диоксида серы (0,1-5%), непригодных для рентабельной утилизации и требующих неоправданно высоких затрат на

газоочистку и пылеулавливание. Кроме того, благородные металлы в указанных случаях не извлекались как готовая (товарная) продукция, а получались лишь в виде промпродуктов, которые передавались на дальнейшую переработку.

По тем же причинам не увенчались успехом и неоднократные попытки построить комбинированные схемы, основанные на предварительном выделении из клинкера методами механического обогащения концентратов и промпродуктов меди, железа и благородных металлов с последующей их пирометаллургической переработкой.

Анализ технико-экономических показателей проведённых на сегодняшний день разработок и результатов промышленных испытаний с очевидностью указывает на несколько основных недостатков:

- загрязнение отходящих газов соединениями мышьяка, что наряду с низким содержанием диоксида серы делает проблему их обезвреживания и утилизации практически нерешаемой;

- ограниченность применения (имеется в виду переработка только незначительного по отношению к общей массе количества клинкера, полученного вальцеванием кеков на обогащенном кислороде дутье по комбинированной схеме, включающей предварительное механическое обогащение);

- «размазывание» ценных компонентов клинкера, в первую очередь благородных металлов и меди, по многочисленным разделительным операциям и промпродуктам и, как следствие, неизбежные потери и снижение извлечения в готовую продукцию;

- невозможность использования коксика как товарного продукта, т.е. энергетического топлива, из-за присутствия в нём благородных металлов.

Всё это обуславливает невозможность создания рентабельной технологии утилизации отходов клинкера с извлечением ценных компонентов на базе общепринятых пирометаллургических приёмов.

Клинкер сам по себе уже является отходом, отвалом, сбросным продуктом пирометаллургической технологии и снова перерабатывать его, используя прежние приёмы и, надеясь достигнуть лучших результатов, безнадежно.

Мировая практика переработки бедного сырья цветных и благородных металлов за последние десятилетия показала

предпочтительность гидрометаллургии. Только в этом случае наиболее эффективно и экономично решается весь комплекс экологических проблем, отпадает необходимость сооружения громоздких и дорогостоящих установок для газо- и пылеочистки, отвечающих современным требованиям охраны окружающей среды. Отпадает необходимость и в нагревании до 1000°C и более всей массы перерабатываемого сырья, что неизбежно связано со значительными энергетическими затратами. Поэтому в последние годы предпринимаются попытки решить проблему переработки клинкера с использованием современных приёмов гидрометаллургической технологии. Однако они еще не вышли за рамки поисковых лабораторных исследований.

В ФГУП ВНИИХТ была разработана и запатентована комплексная, безотходная технология переработки клинкера гидрометаллургическим путём. Сущность её заключается в последовательном и селективном выделении из измельченного клинкера сначала меди (а также цинка) выщелачиванием серной кислотой при нагревании всего до 60-80°C и цементации железным скрапом, затем извлечении золота (серебра) из отмытого водой твёрдого остатка сорбционным цианированием и флотационным выделением угля (коксика) из отвальной пульпы. Технология предусматривает выделение благородных металлов по хорошо известному высокоэффективному процессу сорбционного цианирования в пульпе с использованием анионита АМ-2Б и последующей тиомочевинной десорбцией.

В течение ряда лет в лабораториях и на предприятиях изыскивались различные способы предварительного обогащения клинкера с целью выделения углерода и повышения в обогащенной фракции концентрации меди и благородных металлов.

На некоторых цинковых заводах применяют метод так называемой аэросепарации клинкера, который заключается в отдувке воздухом коксовой мелочи из горячего клинкера при выходе его из вальц-печи. Таким образом, из клинкера удастся выделить только около 50% содержащегося в нем углерода, поэтому результаты такого обогащения нельзя считать удовлетворительными.

С.М. Авдоимов, Н.Р. Романов и С.И. Биндер разработали комбинированную схему обогащения клинкера с применением

отсадки и последующей магнитной сепарации или флотации концентрата. На основании экспериментальных работ, проведенных С. М. Анисимовым с сотрудниками, было установлено, что при обогащении клинкера с высоким содержанием меди (6,5% Cu, 15,8% С) можно получить концентрат (8,2% Cu и 1,8% С) при извлечении в него 99% меди и хвосты с содержанием меди 0,4% и углерода 82,9% с извлечением в них 90% углерода.

При малом содержании меди в клинкере (1,1%) в лучших опытах отсадкой удалось получить медный концентрат с содержанием меди 1,3% и углерода 4,3% и хвосты с содержанием меди 0,35% и углерода 84,0%. Авторы рекомендуют комбинированную схему, включающую отсадку и последующую магнитную сепарацию концентрата и подрешетного продукта с предварительным доизмельчением материала до крупности – 1 мм. В этом случае содержание меди в медном концентрате повышалось до 2,7%, а в хвостах доходило до 0,33%. В магнитный концентрат при этом извлекалось 87% меди и 90% благородных металлов, в хвосты отсадки – около 90% углерода.

Проводились опыты по прямой флотации клинкера, однако вследствие высокого расхода реагентов и других трудностей это направление было признано не перспективным.

А. И. Окунев, А. С. Щуголь, Ф. И. Нагирияк, Э. С. Гагарин и С. Э. Фридман исследовали метод прямого электромагнитного обогащения клинкера. Авторы установили, что медь и железо в клинкере находятся в значительной части в металлическом состоянии. При содержании меди в исходном клинкере 4,4% и измельчении до минус 0,15 мм был получен магнитный концентрат (6,2% Cu) при извлечении меди 47% и хвосты (3,5% Cu) при извлечении в них меди 53%; извлечение железа в магнитный концентрат составило 82%. Надо полагать, что и благородные металлы при этом распределялись примерно в равном отношении между магнитной и немагнитной фракциями.

Исследованиями сотрудников института «Механобр» было установлено, что наилучшие результаты по прямому электромагнитному обогащению клинкера получаются при измельчении его до крупности -2 мм. При этом в зависимости от содержания меди в исходном клинкере (от 2,35 до 6,7%) была получен

концентрат магнитной фракции с содержанием в нем меди 8–14,2% при извлечении 80–89% и хвосты с содержанием меди 0,57–1,32%, при извлечении в них меди 19,5–11% от исходного содержания в клинкере. При содержании железа в клинкере 28% в магнитном продукте концентрировалось железа 50,6% при извлечении 84%. При магнитной сепарации клинкера (1,07% Cu) был получен медный концентрат с содержанием меди 2,22% при извлечении 50,5% и хвосты, содержащие 0,7% меди при извлечении в них 49,5%. В работе не приводятся данных по поведению углерода и благородных металлов, что не дает возможности сделать выводы о рациональном использовании продуктов обогащения. Авторы работы предлагают использовать клинкер и полученный при его обогащении магнитный концентрат в качестве присадки при фьюминговании шлаков, а также при цементации меди из рудничных вод и при обогащении окисленных руд в качестве заменителя губчатого железа и железного скрапа.

И.А. Рискин, И.А. Строительев, Б.А. Шпильберг и Н.Б. Николаева исследовали схему гидравлической классификации предварительно измельченного клинкера, основанную на большой разнице плотности штейна (5,2) и кокса (1,2). По разработанной авторами схеме клинкер разделялся на обогащенный медью и благородными металлами продукт, в который извлекалось 92% меди и золота и 91% серебра, и угольный концентрат с содержанием 0,34–0,73% меди и 68% углерода, при извлечении 78% углерода от содержания его в клинкере. Медный концентрат в зависимости от концентрации меди в клинкере содержал от 2,3 до 6,7% меди и 3–4% углерода. В дальнейшем этими же авторами было также проведено исследование по флотационному обогащению клинкера. Из многих испытанных вариантов была выбрана схема флотации углерода в нейтральной среде мазутом в смеси с керосином. Общий расход смеси составил 600 г/т клинкера (мазута 60 г/т и керосина 540 г/т). Был получен угольный концентрат (53% С, 1,2% Cu, 7,3% Fe) при извлечении в него из клинкера более 90% углерода, 11% меди, 7,6% золота и 1,8% серебра. Выход угольного концентрата составил 30%. Полученный угольный концентрат можно использовать в качестве флюса в шихте электроплавки медных концентратов, где по схеме требуется добавка 1% углерода. Это позволит в процессе плавки доизвлечь перешедшие в

угольный концентрат медь и благородные металлы. Хлорированию подвергали клинкер, химический состав которого приведен ниже в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Химический состав клинкера, масс. %

Фракция	Pb	Zn	Cu	Fe	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	C	Ав, г/т	Ас, г/т
-6 мм	3.44	2.42	1.71	27.64	0.50	23.74	10.91	3.15	1.51	5.9	13.8	1.6	21.9
+6 мм	2.57	3.47	1.57	28.94	0.62	18.70	9.37	5.08	0.88	6.5	24	3	28.6

В результате исследований установлено, что при хлорировании клинкера газообразным хлором в интервале 400-550° С, коэффициенте расхода газа К=1,1, скорости газового потока 0,02 нм⁵/м² и продолжительности процесса 3-4 ч достигается селективная возгонка железа из клинкера в виде FeCl₃ при степени хлорирования компонентов клинкера (%): Fe – 95; Pb – 93; Cu – 95; Zn – 90, степень удаления серы - 95%. Цветные металлы в виде хлоридов легко извлекаются из печного остатка в солянокислые растворы.

В Институте горного дела АН Казахстана проведены исследования по переработке клинкера Ачисайского полиметаллического комбината гидрометаллургическим способом. Для выщелачивания применяли соляную, серную кислоты и аммиачно-хлоридные растворы, варьируя соотношение Т:Ж от 1:2 до 1:5, температуру от 60° до 97°С и продолжительность выщелачивания от 60 до 120 мин. Выщелачивание клинкера, измельченного до 80 % класса - 0,074, проводили в термостатированных стеклянных реакторах при перемешивании. Результаты исследований показывают наиболее высокое извлечение цинка (70-85 %), раствором соляной кислоты (55-60%), в растворах серной кислоты, а в аммиачно-хлоридных извлечение не превышает 50%. Извлечение меди в этих растворах ниже, чем цинка, 10-50% в аммиачно-хлоридных и 40-50% в растворах соляной кислоты, в сернокислых растворах выщелачивание меди не наблюдалось. Имеется ряд работ по переработке цинкосодержащих материалов. Так, в работе П.В. Колкера пере-

рабатывали цинкосодержащие материалы, в частности, кеки вельц-оксидов и шлаковозгонов, выщелачиванием сернокислым раствором при температуре не ниже 75°С и осаждением железа из полученных цинк-железосодержащих растворов ионами щелочных металлов аммония при температуре 85-100°С и рН 1,0-1,5.

Ю.В. Андреев с сотрудниками измельчали клинкер до крупности 60-90% класса - 0,074 мм и подвергали мокрой магнитной сепарации при стандартных условиях. Полученную магнитную фракцию далее выщелачивали раствором серной кислоты при ее расходе 0,4 - 2,4 кг на 1 кг железа в клинкере. После отделения и промывки остатка получали медный концентрат. Из фильтрата, содержащего сульфат Fe (II), выделяли кристаллический железный купорос известными приемами.

А.С. Генкин, А.С. Ярославцев и др. предложили выщелачивать цинковый огарок отработанным цинковым электролитом и осаждать железо из полученных цинк-железосодержащих растворов в форме основных солей и комплексов основных сульфатов с ионами щелочных металлов или аммония при температурах пульп, близких к кипению.

Существует метод переработки полиметаллического сырья хлорид - возгонкой, который был проверен в лабораторных условиях на клинкере следующего состава (%): меди - 2,67, цинка - 1,87, свинца - 1,14, железа - 39; золота - 9,3 г/т; серебра - 368 г/т; серы - 5,2; CaO - 3,25; SiO₂ - 19,4; углерода - 11,2. Навеска клинкера - 20 г смешивалась с 6 г поваренной соли и 2 г известняка. Шихта помещалась в кварцевую трубку, которая устанавливалась в трубчатой силиковой печи. Шихта в трубке постепенно со скоростью 20°С в 1 мин нагревалась до 1100°С при медленном вращении трубки, после чего шихта выдерживалась при этой температуре в течение 100 мин. Отсос газов и возгонов осуществлялся посредством водоструйного насоса. Воздух поступал в трубку со скоростью 1,5 л/мин. Возгоны улавливались посредством бумажного фильтра. Извлечение металлов в возгоны составило (%): меди - 90-95; цинка - 85-90; свинца - 97-98; золота - 96-98; серебра - 96-99; индия - 75-89.

Предложенный способ переработки цинкосодержащих окисленных материалов выщелачиванием их серной кислотой с по-

лучением марочного цинкового купороса отличается тем, что цинковые дроссы сначала обрабатывают очищенным от примесей раствором сульфата цинка, содержащим менее 100 г/л цинка и не более 300 мг/л хлора, а затем серной кислотой. Это упрощает переработку цинковых дроссов и интенсифицирует процесс.

В практике флотации [115-120] керосин применяется в качестве реагента - собирателя для аполярных минералов. Однако механизм его действия изучен недостаточно. В условиях флотационной пульпы возможны три вида адсорбции керосина на поверхности раздела двух фаз: 1) адсорбция на поверхности раздела твердое - жидкость, в результате которой улучшаются условия прилипания частицы к поверхности пузырька воздуха; 2) адсорбция на поверхности раздела воздух-жидкость, влияющая на условия пенообразования и 3) линейная адсорбция по трехфазному периметру смачивания после прилипания частицы к пузырьку воздуха.

При тонком эмульгировании керосина в воде и достаточном контакте эмульсии с угольными частицами на поверхности последних образуются скопления мельчайших капелек эмульсии керосина.

Наблюдается улучшение результатов флотации в случае загрузки высокотемпературных фракций возгонки керосина, по сравнению с низкотемпературными, что объясняется как увеличением «капельной» адсорбции реагента, так и различным химическим составом отдельных фракций.

В настоящее время единого мнения по технологии переработки клинкера - техногенного отхода цинкового производства не сложилось. Пирометаллургические процессы не совершенны и не решают задачу комплексного использования, осложняют технологию и работу основных плавильных агрегатов. Флотационные и гидрометаллургические методы имеют низкие технико-экономические показатели и требуют дополнительной переработки полученных продуктов. Поэтому необходимы тщательные исследования химического и вещественного состава образующегося клинкера и разработки технологии его комплексной, безотходной переработки с учетом возможностей вовлечения в процесс других полезных материалов и сложившейся на предприятиях конкретной технологической ситуации.

7.3. Химический анализ и формы нахождения металлов в клинкере

Перед исследованиями по разработке технологии переработки отвального клинкера были проведены химический и фазовый анализы проб клинкера.

В результате минералого-технологического картирования лежащих отходов по восьми профилям в крест простирания отобраны пробы, которые были подвергнуты лабораторным, минералогическим и геохимическим исследованиям на содержание в них серебра, золота, меди, свинца, цинка, селена, теллура, кадмия, галлия, железа, серы, германия, палладия, олова, мышьяка, сурьмы, платины, ртути, висмута, урана и других компонентов. По результатам анализов следует отметить высокие содержания золота, серебра и платиноидов (табл. 7.4.-

Таблица 7.4

Результаты пробирного анализа медного клинкера

Номер проб	Содержание, г/т	
	Au	Ag
I-K	2,5	308,5
II-K	2,2	207,5
III-K	4,0	313,8
IV-K(1)	4,0	243,5
IV-K(2)	4,1	284,2
V-K	4,0	279,2

Примечание: анализы проведены в центральной лаборатории государственной пробирной палаты Республики Узбекистан

7.5). Содержание золота по данным пробирного анализа колеблется от 2,5 до 4 г/т, в среднем - около 3,5 г/т. Содержание серебра колеблется от 381 до 1030 г/т, в среднем - 543 г/т. Содержание палладия колеблется от 0,58 до 3,02 г/т, в среднем - 1,14 г/т; платины - от 0,11 до 1,23 г/т, в среднем - 0,45 г/т.

Таблица 7.5

Результаты анализа медных клинкеров цинкового производства

Номер проб	Pd, г/т	Pt, г/т
19-К	3,02	1,03
22-К	1,43	0,95
25-К	1,32	0,58
16-К	1,27	2,04
13-К	1,28	0,48
1-К	1,21	0,51
2-К	1,02	0,82
5-К	0,91	0,11
21-К	0,87	0,34
14-К	0,61	1,23
10-К	0,58	0,23

Кроме вышеперечисленных ценных компонентов, в техногенных рудах присутствуют другие компоненты: содержание железа колеблется от 22,4 до 63,7%; серы – от 6,36 до 20,2%; кобальта – от 59 до 155 г/т; меди – от 0,62 до 4,10%, цинка – от 0,83 до 3,56%, свинца – от 0,41 до 2,18%; висмута – от 37 до 120 г/т, вольфрама – от 57 до 118 г/т; олова – от 96 до 285 г/т, теллура – от 70 до 86 г/т, селена – от 19 до 290 г/т, галлия – от 59 до 138 г/т; германия – от 22 до 54 г/т; молибдена – от 37 до 401 г/т, в среднем 150 г/т. Кроме этого, присутствуют вредные примеси: сурьмы – от 0,038 до 0,217%; ртути – от 63 до 188 г/т.

Распределение свинца, цинка, меди и благородных металлов по всему объему лежалых отходов в основном имеет тенденцию к равномерному распределению.

Проведенные исследования показали, что лежалые отходы цинкового производства - медные клинкеры - являются новым сырьевым источником золота, серебра, платиноидов, свинца, цинка и комплекса редких и рассеянных элементов и относятся к золото-серебро-полиметаллическим редкометалльным тех-

ногенным месторождениям, которые целесообразно использовать при разработке соответствующих технологий, так как все перечисленные элементы в основном представлены своими собственными минералами.

Формы нахождения благородных и других металлов в отвальных клинкерах. Для выяснения форм нахождения благородных, редких и рассеянных элементов в лежалом отвальном клинкере были применены два методических приема – корреляционный анализ геохимических связей элементов по всему объему техногенного месторождения и инструментальные исследования с применением высокоразрешающих приборов (электронно-микрорентгено-спектрального анализа, - GEOL, Япония).

В результате проведенного корреляционного анализа элементов в пробах руд техногенного сырья были установлены корреляционные геохимические связи благородных элементов с другими компонентами руд.

В результате этих исследований установлена положительная корреляционная геохимическая связь серебра с ртутью (0,757), свинцом (0,741), селеном (0,854), сурьмой (0,746), хлором (0,472), ванадием (0,614), германием (0,455), молибденом (0,512); слабая связь установлена с серой (0,377), висмутом (0,350); отрицательная связь – с золотом и другими элементами. У золота тесная геохимическая связь с теллуrom (0,414), хлором (0,428); слабая связь – с мышьяком и сурьмой (0,334). У меди положительная связь с цинком (0,549), кобальтом (0,587); у свинца – с серебром (0,741), селеном (0,704), хлором (0,439), ванадием (0,680), молибденом; у цинка – с медью (0,549), кобальтом (0,603); молибден с серебром (0,512), с свинцом (0,692), селеном (0,555), мышьяком (0,660), хлором (0,476); хлор с серебром (0,472), золотом (0,428), ртутью, свинцом (0,439), мышьяком (0,510), оловом (0,387), железом (0,469), ванадием (0,593), молибденом (0,476); железо коррелирует с хлором, оловом (0,469; 0,440), кобальтом (0,376), отрицательно коррелирует с серой (-0,750), слабая корреляция с золотом (0,271).

Из вышеизложенного следует, что в процессе окисления и возгорания лежалых отходов произошли значительные изменения в химическом составе последних. Отрицательная связь железа и серы указывает на то, что присутствовавшие ранее сульфидные и оксидные минералы железа: пирит, пирротин,

магнетит подверглись окислению с образованием гетита, гидрогетита, лимонита, сидерита, лепидокрокита и др.

Корреляционные связи золота, серебра, молибдена, меди с хлором указывают на перераспределение этих металлов в хлоридных растворах с образованием соединений этих металлов.

Полученные результаты анализов позволили в ходе инструментальных исследований выявить следующие минеральные формы благородных металлов: для серебра - самородное серебро, амальгама серебра, хлоралгорит, хлоралгорит-бромаргирит, бромаргирит, йодаргирит, аргентит, гессит, серебросодержащие блеклые руды (тетраэдрит, тетраэдрит-тенантит), акантит, науманит, полибазит, серебросодержащий галенит.

Таблица 7.6

Фазовый анализ на соединения меди в клинкере

Минерал	Содержание меди, %	Распределение меди по соединениям, %
Халькозин, борнит	1,91	89,6
Халькопирит	0,16	7,5
Медь металлическая	0,01	0,5
Ферриты меди	0,05	2,4
Сумма	2,13	100,0

Таблица 7.7

Минеральный состав отвального клинкера

Наименование минерала	Содержание, %	Наименование минерала	Содержание, %
Стекло + фаялит	35,0	Уголь (коксик)	29,55
Борнит + халькозин	3,0	Железо металлическое	3,0
Халькопирит	0,5	Лимонит	7,0
Пирротин (троилит)	12,0	Ферриты меди	0,10
Магнетит	5,0	Ферриты цинка	5,0
Медь металлическая	0,01		

сульфид свинца, серебра и др.; для золота – самородное золото, теллуриды золота. Платиноиды в виде субмикронных выделений рассеяны в халькопирите, борните и других сульфидах, частично связаны с самородным золотом.

Результаты фазового анализа меди в клинкере представлены в табл. 7.6, а минеральный состав отвального клинкера – в табл. 7.7.

7.4. Исследования и опытно-промышленные испытания переработки отвального клинкера

В лабораторных исследованиях использовали пробу лежалого клинкера состава (%): медь - 2,99, цинк - 3,27, железо - 27,36, углерод - 7,3%, золото - 0,67г/т, серебро - 291 г/т.

На дробленом продукте проведены опыты на предмет обогащения методом сухой магнитной сепарации. Эксперименты реализованы на лабораторном электромагнитном сепараторе 138-Т на навесках 1 кг с предварительным отсевом камней.

Для выделения магнитной фракции подбирался режим сепарации; сила тока варьировалась от 0,5 до 1,0А, напряжение - от 4 до 10В.

По полученным результатам можно сделать вывод о нецелесообразности применения данного метода, так как отмечено перераспределение полезных компонентов (Ag, Cu, Pb, Zn, Fe₂O₃) в магнитную и немагнитную фракцию. Кроме того, наличие в дробленой пробе значительного количества шламов вызывает налипание тонких частиц на катушки магнита, что обуславливает неизбирательность процесса. Тем не менее, извлечение железа в магнитную фракцию от операции составило 83,6%, степень концентрации - 1,07. Следует проверить выделение железа методом мокрой магнитной сепарации, так как материал пробы при дроблении сильно шламуется, что затрудняет проведение сухой магнитной сепарации.

Проведены опыты на дробленом материале с применением метода отсадки. В качестве искусственной постели использовалась буровая дробь (Ш 3 мм). Вес исходной навески для экспериментов составляла 3 кг. Гравитационное обогащение пробы на отсадочной машине не позволяет сконцентрировать полезные компоненты в "гравииголовку", что, видимо, обусловлено наличием значительного количества тонких шламистых частиц, которые выносятся с потоком хвостов отсадки.



Рис. 7.2. Зависимость извлечения меди от тонины помола клинкера

Проведены предварительные флотационные опыты с использованием в качестве сульфидизатора - сернистого натрия, собирателя - бутилового ксантогената и веретенного масла, вспенивателя - Т-80.

Опыты реализованы по схеме, включающей измельчение пробы до 96% класса - 0,074 мм, основную и контрольную опе-



Рис. 7.3. Зависимость извлечения меди из клинкера от pH

рации измельченного продукта с использованием вышеуказанных реагентов.

Расход сернистого натрия изменяли от 0 до 150 г/т, расходе остальных реагентов составили:

- веретенное масло - 50 г/т (в измельчении),
- бутиловый ксантогенат - 70 г/т + 30 г/м,
- вспениватель Т-80 - 60 г/т + 20 г/м.

На рис. 7.2 представлена зависимость извлечения меди в зависимости от тонины помола клинкера.

На рис. 7.3 представлены зависимости извлечения меди из клинкера в концентрат в зависимости от pH

Как видно из приведённых зависимостей, оптимальная тонина помола лежалого клинкера должна быть не менее 75% класса - 0,074мм, pH 6,5- 7,7.

Оптимальное извлечение углерода во флотоконцентрат установлено при расходе керосина 700 г/т (расход вспенивателя Т-92 составил 144 г/т). При этом был получен угольный флотоконцентрат с содержанием углерода 60,56%.

Флотационное извлечение в черновой концентрат меди, цинка, серебра и свинца составило (%): 50,3; 44,4; 39,6; 33,4 соответственно. Следует отметить, что применение сернистого натрия приводит к снижению извлечения всех металлов. Необходимо провести более детальные исследования по флотационному обогащению пробы с разработкой оптимального режима



Рис. 7.4 Зависимость извлечения углерода из клинкера (E) и содержания углерода в концентрате (C) от расхода керосина

и схемы. По результатам исследований было принято решение провести опытно-промышленное испытание по обогащению клинкера методом флотации.

В результате исследований разработаны основные параметры извлечения меди из клинкера цинкового производства в зависимости от тонины помола и водородного показателя для оперативного их инженерного расчета с использованием современной программы Delphi-7.0, новизна которой защищена патентом Республики Узбекистан.

Опытно-промышленные испытания по обогащению отвального клинкера проводились в цехе обогащения рудоуправления №2 (РУ-2) Навоийского ГМК.

Целью испытаний явилась отработка в опытно-промышленном масштабе рекомендуемых режимов флотационного обогащения клинкера, выбор оптимальных режимов процессов измельчения, флотации, сгущения и обезвоживания и определение целесообразности промышленной переработки клинкера.

Основные задачи, вытекающие из целей испытаний, заключаются в следующем:

- выбор оптимальной схемы и режимов флотационного обогащения, а также всех стадий процесса переработки медного клинкера;
- установление оптимальных удельных расходов реагентов;
- анализ полученных результатов с последующим сравнением их с данными лабораторных исследований и уточнением технико-экономических показателей переработки медного клинкера;
- определение направления дальнейших работ.

Среднее содержание металлов в поставленных партиях отвального клинкера приведено в табл. 7.8.

Анализ данных показывает, что содержание металлов в партиях неравномерное и колеблется по меди от 1,4 до 4,4%, а по золоту – от 1,4 до 4,0 г/т, что создало дополнительные трудности в определении наиболее эффективной схемы обогащения и технологических параметров переработки и отрицательно отразилось на получении планируемых средних показателях обогащения.

С целью получения дополнительной информации по химическому составу клинкера, была отобрана проба, в которой определены массовые доли меди, серы и железа (%):

Среднее содержание металлов в поступившем клинкере

Металл	Содержание	
	фактическое	прогнозируемое
Медь	2,43 %	3,0 %
Золото	2,1 г/т	2,5 г/т
Серебро	257,7 г/т	300 г/т
Цинк	2,45 %	Не регламентировалось

- медь - 3,53,
- сера общая ($S_{\text{обш}}$) - 7,84,
- сера сульфидная (S_s) - 7,25,
- железо общее ($Fe_{\text{обш}}$) - 24,2.

Опытно-промышленные испытания проводили по двум технологическим схемам (рис. 7.5 и 7.6) и трем технологическим режимам флотации: I, V и VI (табл. 7.9). Принципиальное отличие испытываемых технологических схем состоит в том, что по второй схеме (рис. 7.5) концентрат основной флотации подвергали дополнительно двум стадиям перечистки. Режимы II, III, IV не испытывались по согласованию со специалистами АГМК.

Основные стадии технологического процесса. Дробление клинкера производилось ежедневно в одну смену. В начальный период испытаний из схемы были исключены среднее дробление и обе операции грохочения, так как несколько раз происходило заклинивание дробилки КСД-1200Б из-за попадания железных окатышей (размером 160x100 мм) в пространство между неподвижной и подвижной броней дробилки. Количество отсеянного класса +20,0 мм составляло не более 1-1,5 т в смену. Количество клинкера, поступающего в бункер дробленого материала, составляло 150-250 т в смену. В связи со значительным пылением клинкера во время его загрузки в приёмный бункер и в местах перегруза отделения дробления, в начале испытаний была смонтирована система пылеподавления (орошение водой).

При орошении в процессе пылеподавления клинкер цементовался и слеживался в бункере дробленого материала, что приводило к неравномерному поступлению клинкера на транс-

Таблица 7.9

Технологические режимы флотации

Номер режима	Параметры режима
I*	Основная флотация: Kst 700 г/т, Т-90 400 г/т Контрольная флотация: Kst 100 г/т, Т-90 100 г/т
II	В измельчение: известь 6 кг/т Основная флотация: Kst 700 г/т, Т-90 400 г/т Контрольная флотация: Kst 100 г/т, Т-90 100 г/т
III	В измельчение: известь 6 кг/т Основная флотация: Kst 700 г/т, Т-90 400 г/т, Na ₂ SiO ₃ 250 г/т Контрольная флотация: Kst 100 г/т, Т-90 100 г/т
IV	В измельчение: сода кальцинированная 4 кг/т Основная флотация: Kst 700 г/т, Т-90 400 г/т Контрольная флотация: Kst 100 г/т, Т-90 100 г/т
V	В измельчение: сода кальцинированная 4 кг/т Основная флотация: Kst 700 г/т, Т-90 400 г/т, Na ₂ SiO ₃ 250 г/т Контрольная флотация: Kst 100 г/т, Т-90 100 г/т
VI**	Основная флотация: Kst 700 г/т, Т-90 400 г/т Контрольная флотация: Kst 100 г/т, Т-90 100 г/т I переотсадка: Na ₂ SiO ₃ 100 г/т II переотсадка без реагентов

Примечание:

* - режимы I-V технологическая схема 1, рис.7.5.

** - режим VI технологическая схема 2, рис.7.6.

портеры отделения измельчения. В процессе проведения испытаний удалось стабилизировать подачу воды на орошение, что обеспечило минимальное слеживание клинкера в бункере и стабилизацию питания мельниц.

Измельчение. Клинкер подвергался измельчению по двухстадиальной схеме. Первая стадия измельчения производилась в двух шаровых мельницах МШР 2,1х2,2, работающих в замкнутом цикле с классификаторами I КСН-15. Контрольная классификация сливов производилась в гидроциклоне ГЦ-360, слив которого является питанием флотации. Пески гидроциклона поступали на вторую стадию измельчения в классифи-

катор I КСН-15, пески которого возвращались на доизмельчение в третью шаровую мельницу МШР 2,1х2,2, работающую в замкнутом цикле с классификатором. Слив классификатора объединялся со сливами классификаторов первой стадии измельчения. Переработка клинкера на мельницах первой стадии измельчения составляла 3,5-4,5 т/ч при норме 4-5 т/ч. Расход шаров соответствовал принятой норме, равной 3 кг/т.

Измельчение осуществлялось стальными шарами диаметром 100 мм. Шаровая нагрузка на всех мельницах составила по 14 т.

Флотация. В процессе испытаний отработывались 3 режима флотации и применялись следующие флотореагенты:

- ксантогенат калия бутиловый в виде 8%-ного раствора;
- флотореагент оксаль Т-92 в натуральном виде;
- жидкое стекло в виде 5%-ного раствора;
- сода кальцинированная в виде 10%-ного раствора.

Дозировка флотационных реагентов (кроме Т-92) осуществлялась самотеком через дозировочный стол. Подача флотореагента Т-92 производилась капельницей. Контроль за расходом флотореагентов осуществлялся ежечасно (табл.7.10).

Таблица 7.10

Время флотации по операциям

Режим	Время флотации, мин			
	основная	контрольная	I переотсадная	II переотсадная
I	8 14	12 22		
VI	15	23	12	6
V	11	18		

В начальный период испытаний (I режим) было изменено место подачи ксантогената, который начали подавать в первую точку основной флотации через зумпф насоса №3, с целью увеличения времени контактирования. В дальнейшем весь ксантогенат в основную флотацию подавался в эту точку. При отработке V режима флотации было изменено место подачи

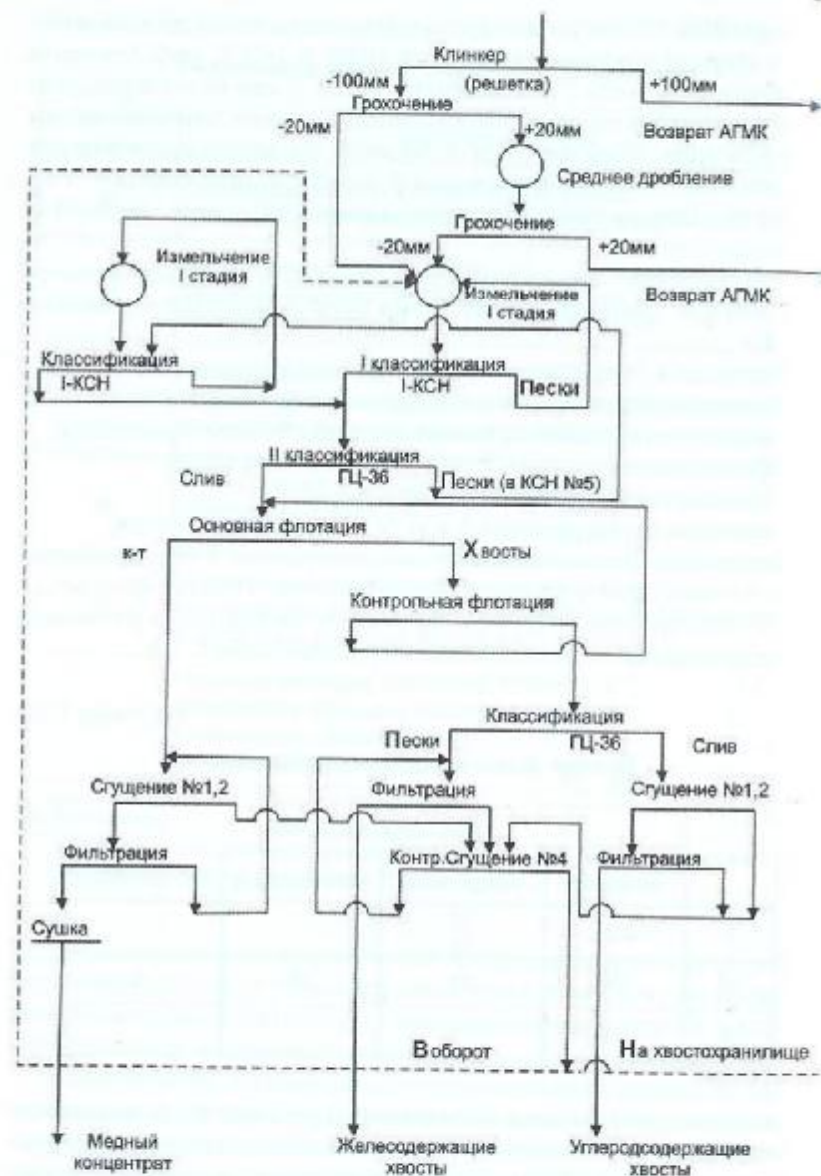


Рис. 7.5. Технологическая схема 1 (режимы I-V)

жидкого стекла - в зумпф насоса №3 вместо 1-й камеры основной флотации.

При проведении процесса флотации в течение всего периода испытаний ежечасно производился контроль pH среды основной флотации. Датчик pH - метра был установлен в 3-й камере основной флотации. Средние значения pH по режимам: I - 7,2; VI - 7,0; V - 7,1, поэтому режимы II и III, IV (с добавлением извести и соды кальцинированной в измельчение) не обрабатывались. Режим V проводился с уменьшением расхода кальцинированной соды, подаваемой в измельчение.

При отработке I режима флотации в начальный период испытаний измельчение клинкера проводилось в две стадии. При этом слив гидроциклона ГЦ-360 содержал 14-18% твёрдого (плотность слива 1110-1150 г/л при норме 1250-1280 г/л), содержание класса - 0,074 мм составило 80-95%; пески гидроциклона возвращались в классификатор одной из мельниц на доизмельчение. Низкое содержание твёрдого в питании флотации привело к недостаточному времени флотации - 8 мин основная и 12 мин контрольная, вместо рекомендуемых 10 и 20 мин соответственно.

Для повышения содержания твёрдого было принято решение не проводить контрольную классификацию в гидроциклоне. При этом питании флотации с содержанием твёрдого - 28-32% (плотность слива 1250-1300 г/л) позволяло увеличить время основной флотации до 14 мин, а контрольной - до 22 мин. Однако при этом выход класса - 0,074 мм сократился до 72-80%.

При работе на VI и V режимах флотации для увеличения класса - 0,074 мм до 90-95% измельчение проводилось в две стадии при двойной классификации. При отработке V режима содержание твёрдого в питании флотации составило 21-23% (плотность слива 1200-1220 г/л), выход класса - 0,074мм - 90-95% при продолжительности 14 мин. и 22 мин. (в начальный период) основной и контрольной флотации соответственно. В дальнейшем при работе на V режиме принимаемые меры по увеличению плотности питания флотации позволяли достичь времени флотации 11 и 18 мин для основной и контрольной флотации соответственно при содержании твёрдого около 20% (плотность слива 1180-1190 г/л) и требуемой степени помола.

Для улучшения показателей при отработке V режима флотации (в соответствии с временной технологической инструкцией был увеличен расход реагентов в основную флотацию примерно на 10%) и который составил 750-770 г/т по ксантогенату и 450 г/т – по флотореагенту.

Перечень основного технологического оборудования. Конусная дробилка для среднего дробления КСД-1200 В (ширина разгрузочной щели 20-50 мм, производительность 70-105 м³/ч).

Шаровые мельницы МШР 2 Ix22 (рабочий объем – 6,3 м, частота вращения барабана – 24,6 об/мин). Использовались на I-й и II-й стадиях измельчения в замкнутом цикле с классификаторами.

Спиральные классификаторы 1 КС-15 (длина корыта – 8200 мм, ширина корыта – 1670 мм, скорость вращения спирали 5,6 об/мин).

Гидроциклоны ГЦ-360 использовались для классификации измельченного клинкера и разделения хвостов флотации на железосодержащие и углеродсодержащие хвосты. Флотационные машины «Механобр»-5А (объем камеры 1,1 м). Испытания проводились на двух секциях: 1 секция - 23 камеры, 2 секция - 26 камер. Дисковые вакуум-фильтры Ду 51 - 2,5 (площадь фильтрации 51 м, диаметр дисков 2,5 м) - 3 шт. для фильтрации медного концентрата, железосодержащих и углеродсодержащих хвостов. Радиальные стустители с центральным приводом Ц-9 и Ц-18 (диаметр 9 м и 18 м). Для сгущения медного концентрата использовались два стустителя Ц-9 (№1,2), для сгущения углеродсодержащих хвостов (слива гидроциклона) - стуститель Ц-18 (№5).

Контрольный стуститель Ц-18 (№4) был предназначен для сгущения сливов всех стустителей.

Результаты опытно-промышленных испытаний. Технологические показатели питания флотации позволяют констатировать, что питание флотации по содержанию класса - 0,074 мм в среднем составило 86,4% (при норме 85-90%) и колебалось от 46,6 до 98,9%.

Плотность пульпы на питании флотации за период испытаний изменялась от 1080 до 1310 г/л при среднем значении 1180 г/л (содержание твердого ~ 20%). Показатель степеней измельчения клинкера до класса - 0,074 мм, поступившего на флотацию, неравномерный, что можно объяснить неравно-

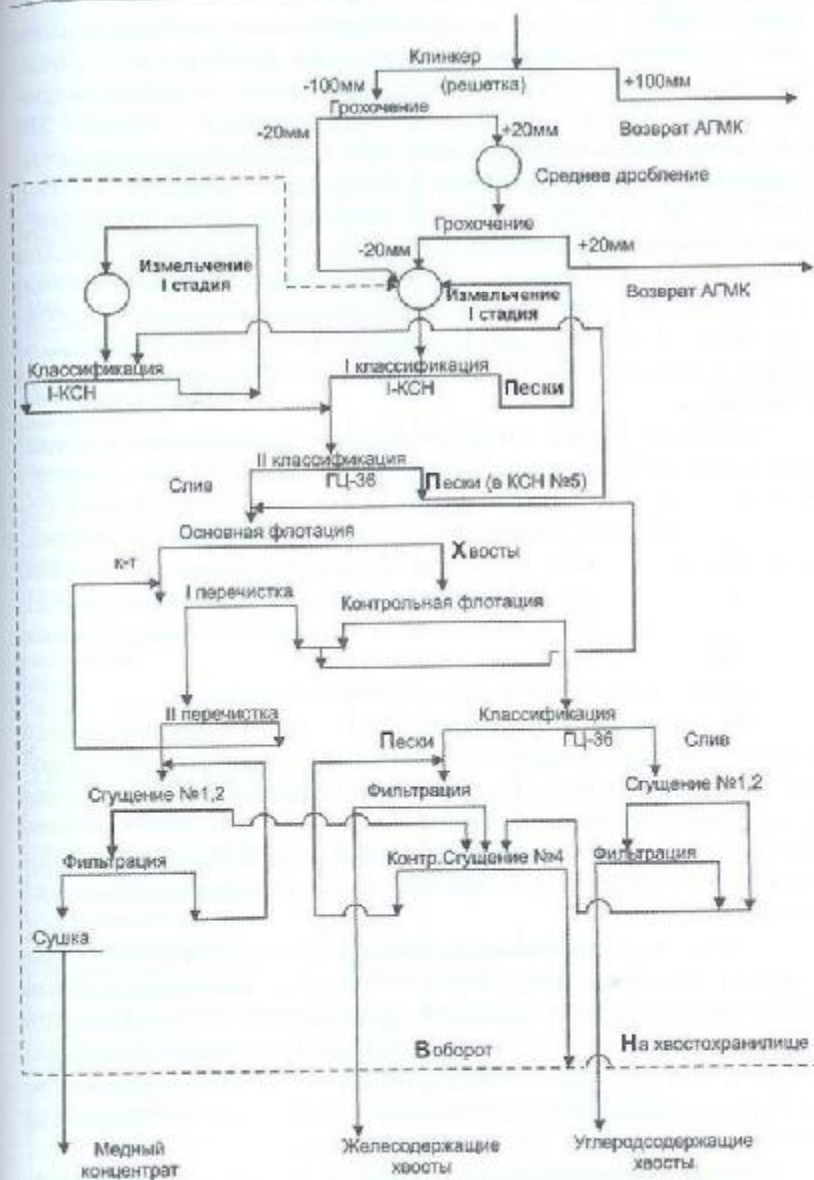


Рис.7.6. Технологическая схема 2 (режим VI)

мерностью его физико-механических свойств и изменением схемы измельчения по ходу испытаний. Планируемого показателя по плотности на питании флотации со слива гидроциклона, равного 1250-1280 г/л (содержание твёрдого 28-30%), не удалось получить даже при плотности слива классификаторов свыше 1400 г/л (содержание твёрдого - 40%). Предпринятые меры - проверка насадок на соответствие типу гидроциклона, исключение подачи проливов на гидроциклон не привели к желаемому результату. Можно сделать вывод, что в целях достижения плотности питания флотации на уровне 1250 - 1280 г/л следует подобрать другой тип гидроциклона или изменить схему с включением в неё предварительного сгущения.

Данные по выходу и извлечению меди колебались в широких пределах при средних значениях выхода 23,46% и извлечения - 51,4%. Так как во время испытаний не удавалось получить требуемые параметры питания флотации (содержание класса - 0,074 мм 85-90% и плотность питания 1250-1280 г/л), то в целях определения влияния этих параметров на показатели флотации параллельно проводились лабораторные испытания.

Анализ этих данных позволяет констатировать:

- связь показателей питания флотации с извлечением меди и выходом концентрата не выражена, т. е. увеличение плотности питания и повышение степени измельчения не всегда приводило к увеличению извлечения меди, что можно объяснить тем, что поступающий на испытания клинкер имел неоднородный химический, минеральный и физико-механический состав;

- данные опытно-промышленных испытаний хорошо согласуются с данными лабораторных опытов по извлечению меди, позволяющие сделать вывод, что допущенные отклонения при опытно-промышленных испытаниях от планируемых показателей по измельчению клинкера и плотности питания не оказали существенного отрицательного воздействия на показатели флотации по выходу и извлечению металлов.

Опытно-промышленные испытания по флотационному обогащению клинкера дали следующие результаты:

- за 28 суток испытаний переработано 5288 т медного клинкера со средним содержанием меди 2,71 %;

Таблица 7.11

Результаты испытаний

Наименование показателей	Ед. изм.	Показатели по балансу АГМК		
		договору	товарному	технологическому
Переработка медного клинкера	т	10000	5288	5288
Содержание металлов в клинкере:				
Медь	%	3,0	2,22	2,22
Золото	г/т	2,5	1,6	1,6
Серебро	г/т	300	221,47	221,47
Извлечение металлов в концентрат:				
Медь	%	70	41,29	62,8
Золото	%	60	32,14	40,8
Серебро	%	65	33,4	58,8
Выход медного концентрата:	%	15	16,1	28,7
Выход хвостов	%	80	61,7	71,3
Потери	%	.5	22,2	
Содержание металлов в медном концентрате:				
Медь	%	14	5,70	4,87
Золото	г/т	10	3,2	2,28
Серебро	г/т	1300	459,3	454,05
Удельные нормы реагентов, материалов и энергоресурсов на 1 т медного клинкера:				
- цианогенат бутиловый	г/т	800	860	
- флоторагент Т-92	г/т	500	530	
- известь строительная (65% СаО)	кг/т	6	2,85	
- кальцинированная сода	кг/т	4	0,078	
- фильтровальная ткань	м ² /т	0,04	307	
- жидкое стекло	г/т	250	10	
- полиакриламид (100%)				
- Шары стальные	кг	3,0	3,0	
- Футеровка стальная	кг	0,7	0,7	
- Лента транспортерная	м ³	0,068	0,059	
- Электроэнергия	кВтч	160	173,9	
- Вода техническая	м ³	6,0	13,8	
- Газ природный	м ³	4,8	-	

- получено 1237,7 т флотоконцентрата при выходе 23,4 % со средним содержанием меди 5,94 %;
- выход хвостов флотации (общих) составил 4050,3 т, соответственно 76,6 % при среднем содержании меди 1,72 %;
- извлечение меди из клинкера во флотоконцентрат в среднем составило 51,3 % при планируемом извлечении 70%.

Наилучшие показатели по извлечению меди получены по режиму флотации V - 55,3%. Наилучшие показатели по извлечению золота и серебра также получены по режиму флотации V и составили 49,3% при плане 60%.

Результаты испытаний (технологические показатели переработки клинкера, нормы расхода реагентов и энергоресурсов) представлены в табл. 7.11.

7.5. Разработка пирометаллургических способов переработки медного клинкера

Переработка медного клинкера методом кислородно-факельной плавки. Известно [111-113], что суммарная шихтовка медного концентрата флюсами, кроме выхода на оптимальное содержание в шихте и шлаке двуокиси кремния, ограничиваемое сверху тугоплавкостью шихты, ограничивается также минимально допустимым содержанием серы (например, для кислородно-факельной плавки 24-26 %), ниже которого нарушается автогенность процесса, т.е. появляется дефицит тепла. К кварцсодержащим флюсам относятся золотосодержащая кварцевая руда (55-85 % двуокиси кремния) и кварц-золотосодержащий сульфидный флотационный концентрат (до 40 % двуокиси кремния).

Существуют две схемы шихтовки медного концентрата – «сухая» и «мокрая» [132]. Смешивают медный концентрат с флюсами по «сухой» схеме, либо на ленточных конвейерах (наиболее простой вариант), либо на сложной и громоздкой бединг-системе с послойной укладкой компонентов шихты в отсеках штабелями и срезкой слоистых штабелей плугом на ленточных конвейерах. Более равномерное и простое смешивание достигается по «мокрой» схеме, по которой пульпу измельченных флюсов смешивают с пульпой флотационного медного концентрата, и смесь направляют на фильтрацию и сушку, а далее в

виде шихты – на плавку. При всей простоте и равномерности смешивания «мокрая» схема имеет недостаток, связанный с нестабильностью потока пульпы медного концентрата как по количеству твердого, так и по его составу, что связано с особенностями процесса флотации.

С целью увеличения объемов переработки кварц-золотосодержащих материалов при автогенной плавке медных концентратов, например, в кислородно-факельной печи и вовлечение в производство промежуточного отхода цинкового производства медного клинкера разработан способ (Патент РФ № 200202588 от 12.08.2002), отличающийся от мировых аналогов тем, что шихтовки медных концентратов для автогенной плавки производят путем смешивания пульпы концентрата с пульпой измельченной кварц-золотосодержащей руды, цинкового клинкера и кварцевой руды в сгустителе, осуществляя фильтрацию смеси и ее сушку. После сушки проводят дополнительную шихтовку полученной высушенной смеси кварц-золотосодержащим сульфидным флотационным концентратом с содержанием серы не менее 23 масс. %.

Способ шихтовки медных концентратов кварцевыми флюсами осуществляют в следующей последовательности:

1. Кварцевую золотосодержащую руду подвергают «мокрому» измельчению в шаровой или другой мельнице и пульпу закачивают в сгустители медной обогатительной фабрики, куда в виде пульпы поступает флотационный медный сульфидный концентрат. Сюда же направляют в виде пульпы и другие измельченные флюсы, например клинкер цинкового производства.

2. По мере наполнения сгустителя компоненты шихты непрерывно перемешивают в шихту, усредняют по составу. Сгущенный продукт откачивают на фильтрацию на дисковых вакуум-фильтрах и сушат в барабанных сушилках до 6-7 % влажности. По системе конвейеров шихту подают на автогенную плавку. На конвейерах шихту анализируют на двуокись кремния и при недостатке последней непосредственно на конвейерах шнековым питателем ведут дошихтовку кварц-золотосодержащим флотационным сульфидным концентратом («сухая» схема) из бункера – накопителя. Кварц-золотосодержащий флотационный сульфидный концентрат содержит 23-26 масс. % серы, и поэтому дошихтовка кварц-

золотосодержащим флотационным сульфидным концентратом не нарушает условие автогенности процесса и производится только по одному параметру – содержанию двуокиси кремния.

Переработка медного клинкера методом отражательной плавки. Известна и широко используется в мировой практике отражательная плавка медных концентратов на штейн, который далее подвергается окислению с целью получения черновой меди. Для получения продуктов плавки оптимального состава медный концентрат шихтуют оборотом (лыль и корки штейна и шлака) и кварцевыми флюсами, к которым относятся измельчения кварцевая руда и при наличии флотационные кварцзолотосодержащие концентраты. В состав шихты могут входить и другие компоненты, в том числе известняк, а также различные медьсодержащие материалы других производств (например, кеки, шламы и т.д.). Известна практика вовлечения в переработку отражательной медьсодержащего клинкера цинкового производства [131]. Клинкер представляет собой полидисперсный материал с основной фракцией 10-40 мм. Куски имеют губчато-пористое строение и состоят из недогоревшего кокса, на который наплавлены шлак и металлическое железо. Составляющими клинкера являются железо общее до 35 %, в том числе железо металлическое до 30 %, углерод – до 20, меди – 2-4, двуокись кремния, ряд других металлов, в том числе серебро. В состав шихты для отражательной плавки клинкер вводится «сухим» образом.

В медеплавильном производстве в качестве флюсов широко используются золотосодержащие кварцевые руды, которые после дробления до требуемой фракции подвергаются отмывке водой. В результате отмывки получают производственные флюсы и шламы из лёссов и глинистых минералов. Шламы содержат 50-60 % двуокиси кремния, до 15 % трехокиси алюминия и 4-12 г/т золота.

Разработан способ переработки медного клинкера методом отражательной плавки (Патент РУз №IAP 02589 от 20.01.2003), существенно отличающийся от имеющихся аналогов.

Способ основан на шихтовке медных концентратов с мелкодисперсным кварцевым флюсом, медьсодержащим клинкером цинкового производства и оборотными материалами,

отличающийся тем, что в качестве мелкодисперсного кварцевого флюса используют шлак отмывки кварцевой руды, который предварительно смешивают с медьсодержащим клинкером цинкового производства, и полученную массу смешивают с медным концентратом и оборотными материалами.

Приготовление шихты ведется по следующему заданному составу:

а) медресульфидный флотационный концентрат с содержанием 18,3 % меди, 12,4 % двуокиси кремния, 34 % серы, > 75 мкм фракции (более 70 % по весу);

б) кусковой оборот из корок шлака и штейна с содержанием до 11 % меди, 16,5 % двуокиси кремния, 44,7 % железа общего;

в) золотосодержащий флотационный концентрат с содержанием 35,6 % двуокиси кремния и соответствующий по крупности медному концентрату;

г) шлак отмывки кварцевой руды с содержанием 56,2 % двуокиси кремния, 12 % двуокиси алюминия, 77 % крупности менее 0,044 мм;

д) медьсодержащий клинкер цинкового производства с содержанием 3,2 % меди, 33,0 % железа общего, 16,5 % недогоревшего углерода из кокса.

Из расчёта переработки 1000 т шихты в сутки содержание в ней по весу компонента (а) 40 %, (б) 26, (в) 1, (г) 14, (д) 19 %. Смешивание производится на бединг-системе, т.е. укладкой шихты слоями и дальнейшим срезанием пирога ножом. При загрузке и плавке шихты в отражательной печи выход отходящих газов около 300000 м³/ч. Запыленность газов по компоненту (г) составила около 7 г/м³. При установленной влажности шихты 6-7 % существовала необходимость ежечасной чистки оборудования (течек, дозаторов, питателей по линии транспортировки). При всех остальных равных показателях компоненты шихты (г) и (д) предварительно смешивают в горизонтальном барабанном смесителе, а далее шихтуют с остальными компонентами на конвейерах известным способом. Пылевывнос из печи снизился по компоненту (г) до 2г/м³, т.е. на 28 %. В течение суточной работы печи чистить оборудование не приходилось.

Таким образом, сущность предлагаемого способа заключается в том, что губчато-пористая структура клинкера заполня-

ется не всеми компонентами шихты стихийно, а выборочно целенаправленно наиболее мелким, слеживающимся, комкующимся и липким материалом-шламом, что позволяет перерабатывать его отражательной плавкой.

ГЛАВА 8

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА БИОКОЛЛОИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ЦИАНИДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ ХВОСТОВЫХ ПУЛЬП

- 8.1. *Исследование основных факторов, влияющих на эффективность деструкции цианидов*
- 8.2. *Разработка и испытания биокolloидной технологии обезвреживания цианидов в лабораторных условиях*
- 8.3. *Промышленные испытания разработанной биокolloидной технологии обезвреживания цианидов с получением дополнительной продукции из хвостовых пульп ЗЦФ*

Приведем результаты исследований биологического разрушения цианистых соединений в коллоидных системах, растворах и на этой основе разработки биокolloидной технологии обезвреживания цианидов в хвостовых пульпах ЗИФ с одновременным доизвлечением благородных металлов.

8.1. Исследование основных факторов, влияющих на эффективность деструкции цианидов

Цианиды, как известно, являются клеточным дыхательным ядом, блокирующим цитохромоксидазный участок переноса электронов. Поэтому мы определяли степень устойчивости культуры к цианидам по интенсивности дыхания бактерий. Для некоторых цианидрезистентных штаммов отмечено наличие цианидрезистентного дыхания у бактерий. Цианидрезистентное дыхание у исследованного штамма *Pseudomonas fluorescens* В-5040 обнаружено в достаточно широком интервале концентрации NaCN и pH. На рис. 8.1 приведены кинетические зависимости интенсивности дыхания этой бактерии при различном

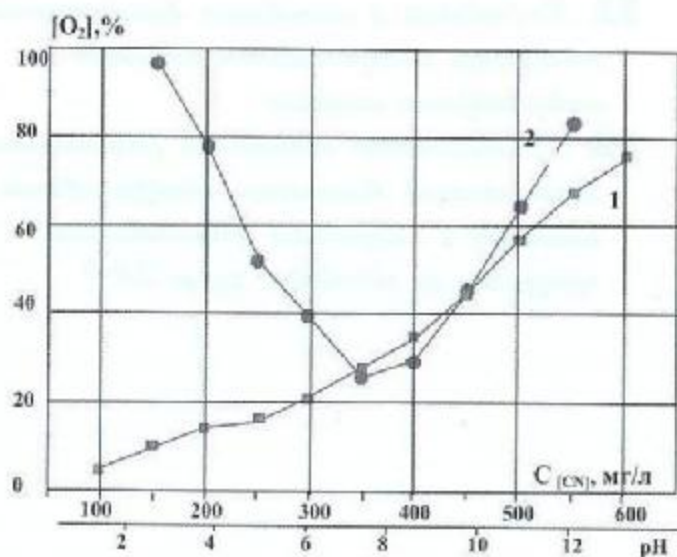


Рис. 8.1. Зависимость интенсивности дыхания бактерии *Pseudomonas fluorescens* В-5040 от концентрации цианида (1) и величины pH (2)

содержании цианидов в растворе. Анализируя представленные данные, можно отметить, что введение довольно значительных количеств цианидов (25-100 мг/л) слабо отражалось на интенсивности дыхания бактерий.

В области концентраций свыше 250 мг/л ингибирующий эффект циан-ионов возрастал, кривая изменяла наклон и становилась круче. Уровень дыхания клеток в присутствии цианида сильно зависит от водородного показателя среды. Максимальное потребление кислорода наблюдали в интервале pH 5,5-9,5 (рис. 8.1, кривая 2). При замене в инкубации NaCN на комплексный цианид не изменялся ход pH зависимости, однако при этом уменьшалось потребление кислорода. Статистический анализ полученных результатов показывает, что зависимости характеризуются следующими эмпирическими уравнениями: для концентрации цианида $\xi_{O_2} = 0,5408C_{[CN]}^2 + 0,6923C_{[CN]} + 5,4242$, коэффициент корреляции ($K_{кор} = 0,89$); для водородного показателя $\xi_{O_2} = 3,1667C_{[pH]}^2 - 39,773C_{[pH]} + 159,33$ ($K_{кор} = 0,85$). Степень ингибирования клеток цианидами сильно зависела от состава цианидной соли. Введение в среду инкубации цианокомплексов серебра и цинка приводило к снижению потребления кислорода микроорганизмами по сравнению с теми же концентрациями NaCN (рис. 8.2). В то же время интенсивность дыхания мало изменялась при внесении ферроцианидов, комплексов золота и кобальта в концентрациях, превышающих содержание цианида в NaCN. Статистический анализ полученных результатов показывает, что зависимость интенсивного дыхания бактерий *Pseudomonas fluorescens* В-5040 зависит от концентрации цианида в растворе, характеризуемый эмпирическими уравнениями:

- для концентрации цианида в растворе $NaAg(CN)_2$:
 $\xi_{O_2} = -90C_{[CN]} + 190$ ($K_{кор} = 1$);
- для концентрации цианида в растворе $NaZn(CN)_4$:
 $\xi_{O_2} = 1,3929C_{[CN]}^2 - 23,75C_{[CN]} + 122,14$ ($K_{кор} = 0,89$);
- для концентрации цианида в растворе NaCN:
 $\xi_{O_2} = 1,5476C_{[CN]}^2 - 21,595C_{[CN]} + 120,86$ ($K_{кор} = 0,89$);
- для концентрации цианида в растворе $K_4Fe(CN)_6$: $\xi_{O_2} = 100$ ($K_{кор} = 0,84$).

Как видно, существует корреляция: чем выше константа нестойкости комплекса и токсичнее металл, тем сильнее его влияние на потребление кислорода клеткой. Такая зависимость вполне объяснима. В растворе слабого цианидного комплекса

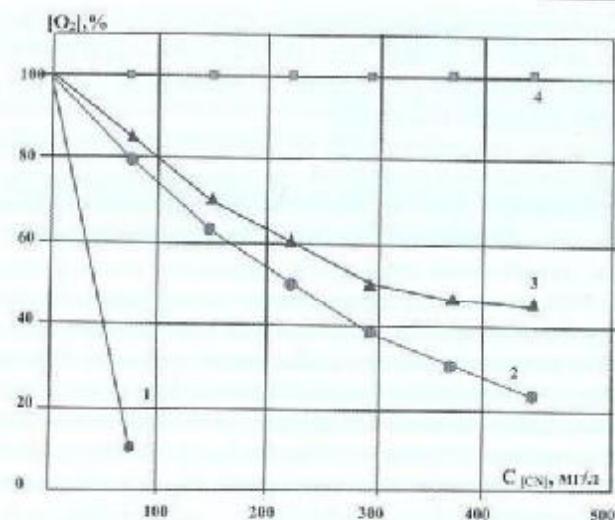
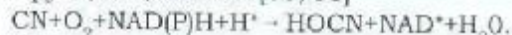


Рис. 8.2. Зависимость интенсивности дыхания бактерий *Ps. fluorescens* B-5040 от концентрации цианида в растворе $\text{NaAg(CN)}_2 \rightarrow (1)$; NaNZn(CN)_4 (2), NaCN (3), $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ (4)

цинка, имеющего константу нестойкости $K_u = 1,3 \cdot 10^{-17}$, токсическое действие цианида усиливалось ингибирующим воздействием металла. Еще более этот эффект был выражен в случае среднечетного комплекса серебра с $K_u = 8 \cdot 10^{-22}$ ввиду его специфического бактерицидного действия на живые клетки. Достаточно высокая цианидрезистентность дыхания у культуры *Ps. fluorescens* позволила предположить высокую деструктивную активность клеток, что и было подтверждено в ходе дальнейших исследований.

Влияние условий культивирования и состава среды на рост бактерий и скорость утилизации цианидов. В работе ряда авторов для клеток обнаружен оксигеназный механизм деструкции цианатов [50, 51]



Поэтому такой показатель процесса, как концентрация кислорода в растворе утилизации цианидов оказался чрезвычайно важным. Об этом свидетельствовали проведенные нами опыты по выращиванию бактерий на различных средах и в различных условиях культивирования. Как показали эксперименты, цианиды в концентрации около 400 мг/л практически пол-

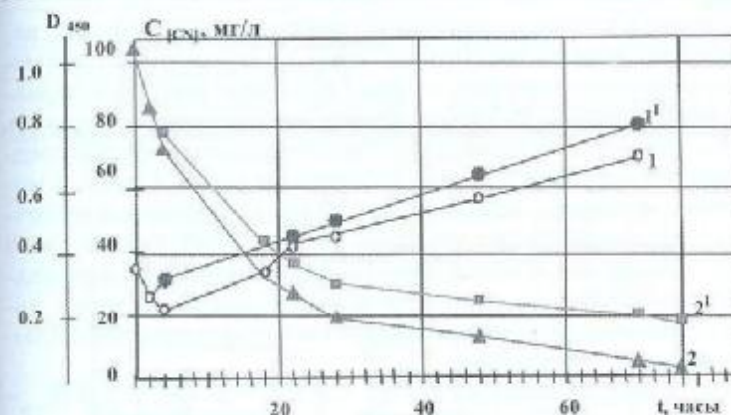


Рис. 8.3. Кривые роста клеток (1, 1') и кинетической зависимости убываи цианидов (2, 2') *Ps. fluorescens* в среде 5M при механическом (1, 2) перемешивании и барботаже воздухом (1', 2')/с

ностью подавали потребление кислорода при выращивании культуры на качалке. Клетки начинали собираться в хлопья, рост либо тормозился, либо прекращался совсем. Если одновременно с введением цианидов биосуспензию подвергали интенсивной аэрации и поддерживали температуру 28°C, то клетки не погибали и, после небольшого периода адаптации хорошо росли даже при такой высокой концентрации цианида.

На рис. 8.3 приведены сравнительные данные по культивированию бактерий на модельной цианидосодержащей среде 5M при различных способах перемешивания. Статистическими анализами получены следующие эмпирические уравнения:

- для роста клеток при механическом перемешивании

$$\xi_{\text{ср(сн)}} = 12,5 C_t + 13,5 (K_{\text{кор}} = 0,89);$$

- для роста клеток при барботаже воздухом

$$\xi_{\text{ср(сн)}} = 14,3 C_t + 15,72 (K_{\text{кор}} = 0,89);$$

- для цианидов при механическом перемешивании

$$\xi_{\text{ср(сн)}} = 10,071 C_t^2 - 83,129 C_t + 171,2 (K_{\text{кор}} = 0,84);$$

- для цианидов при барботаже воздухом

$$\xi_{\text{ср(сн)}} = 7 C_t^2 - 58,2 C_t + 137,2 (K_{\text{кор}} = 0,86).$$

Поддерживая высокие значения pH=9,6, мы исключали возможность снижения концентрации цианида за счет отдувки воздухом. Как видно, перемешивание путем воздушного барботажа ведет к заметному улучшению роста бактерий, при этом

повышаются и показатели разрушения цианида, а также увеличивается степень очистки раствора. Следовательно, применяя интенсивную аэрацию, можно с помощью микробной культуры *Ps fluorescens* B-5040 значительно интенсифицировать процесс разложения цианидов. Существенно различаются представленные на рис.8.4 и рис. 8.5 кривые роста клеток в модельных растворах, содержащих 120 мг/л CN-ионов, и в сточной воде (жидкой фазе хвостовой пульпы ЗИФ), содержащей 214 мг/л цианидов. Статистический анализ полученных результатов показывает, что рост клеток в модельном растворе зависит от их концентрации и характеризуется следующими эмпирическими уравнениями:

- при концентрации 0,1 г/л $\xi_D = 0,15C_t^2 - 0,43C_t + 0,6$ ($K_{кор} = 0,89$);
 - при концентрации 0,25 г/л $\xi_D = 0,1C_t^2 - 0,18C_t + 0,525$ ($K_{кор} = 0,89$);
 - при концентрации 0,35 г/л $\xi_D = 0,1125C_t^2 - 0,1975C_t + 0,5875$ ($K_{кор} = 0,89$);
 - при концентрации 0,48 г/л $\xi_D = 0,075C_t^2 + 0,035C_t + 0,475$ ($K_{кор} = 0,89$);
 - при концентрации 0,62 г/л $\xi_D = 0,1C_t^2 + 0,84C_t - 0,1$ ($K_{кор} = 0,79$).

При статистическом анализе кривые роста клеток в цианидсодержащей сточной воде получены следующие эмпирические уравнения:

- при концентрации 0,1 г/л $\xi_D = 2E-17C_t + 0,1$ ($K_{кор} = 3E-16$);
 - при концентрации 0,25 г/л $\xi_D = 3E-17C_t + 0,2$ ($K_{кор} = 3E-16$);
 - при концентрации 0,35 г/л $\xi_D = 0,0077C_t^2 - 0,0449C_t + 0,359$ ($K_{кор} = 0,87$);
 - при концентрации 0,48 г/л $\xi_D = 0,0139C_t^2 - 0,0615C_t$

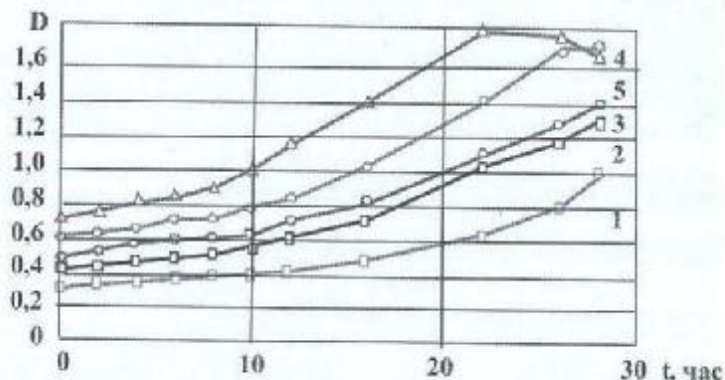


Рис. 8.4. Кривые роста клеток в модельном растворе, содержащем 120 мг/л CN-ионов. Концентрация клеток при посеве; г/л: 1-0,1; 2-0,25; 3-0,35; 4-0,48; 5-0,62

+ 0,494 ($K_{кор} = 0,88$); при концентрации 0,62 г/л $\xi_D = 0,0243C_t^2 - 0,1223C_t + 0,688$ ($K_{кор} = 0,88$).

В случае модельных растворов, сбалансированными по питательным добавкам, лаг-фаза роста была очень короткой и

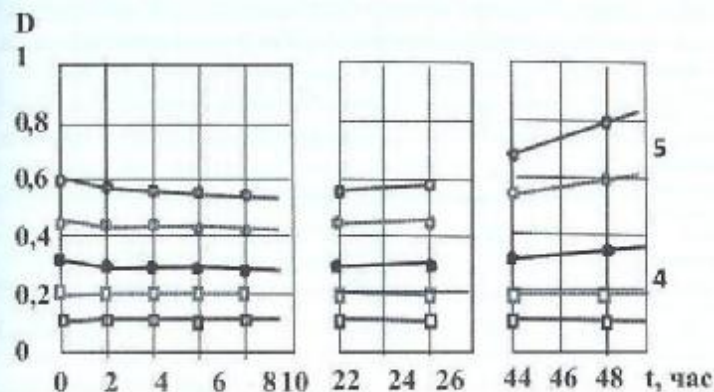


Рис. 8.5. Кривые роста клеток в цианидсодержащей сточной воде

мало изменялась во всем интервале концентраций клеток. Для данного штамма, как и для большинства цианодоразрушающих бактерий, наблюдалась сильная зависимость роста численности микроорганизмов от количества вводимого инокулята. Скорость роста при малой концентрации клеток в 2-3 раза превосходила скорость роста при высоких концентрациях (выше 0,48 г/л). Высокая начальная концентрация клеток обуславливала выход на стационарную фазу роста уже через 23-26 ч. В предельном случае через 23 ч наступало торможение роста, связанное, видимо, с лимитированием клеток по питательному субстрату в условиях периодического культивирования. В осветленной сточной воде ингибирование роста клеток было довольно значительным и тем сильнее, чем меньше была исходная концентрация биомассы в растворе, что может быть связано с присутствием в сточной воде одновременно нескольких ингибиторов роста: ионов тяжелых металлов, цианидов, соединений мышьяка. Лаг-фаза роста при этих условиях была весьма продолжительной.

Достаточно высокая цианидрезистентность клеток штамма культуры *Pseudomonas fluorescens* B-5040 хорошо коррелировала с их способностью разрушать цианид-ионы в растворе.

Таблица 8.1

Влияние исходной концентрации бактерий

Измеряемые параметры	Продолжительность инкубирования, ч											
	исх.	1	2	3	4	5	6	20	26	30	35	60
Оптическая плотность	0.12	0.12	-	0.12	-	0.12	0.13	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
Концентрация цианидов, мг/л	77	-	-	70	-	66	61	55	29	24	22	20
Оптическая плотность	0.21	-	-	-	0.22	0.27	0.30	0.45	0.53	-	-	0.54
Концентрация цианидов, мг/л	74	-	-	-	30	24	20	16	14	-	-	5.2
Оптическая плотность	0.60	0.64	-	-	0.7	-	0.85	1.4	-	1.6	1.6	-
Концентрация цианидов, мг/л	74	-	-	-	38	-	-	11	-	-	-	0.5
Оптическая плотность	0.90	1.0	1.2	1.35	1.55	-	-	1.6	-	Двойное разбавление		
Концентрация цианидов, мг/л	77	-	-	41	-	-	-	1.6	-			

Скорость биодеструкции плавно нарастала и в области малых концентраций CN⁻-ионов процесс тормозился. Максимальная скорость убыли циан-ионов совпадала с логарифмической фазой роста клеток. В довольно широком интервале исходных концентраций клеток точки на кривых располагались довольно кучно как в случае модельного раствора, так и в проточке. Следовательно, в данных экспериментах скорость разрушения цианидов определялась не столько количеством вводимой биомассы, сколько физиологической активностью клеток. Вместе с тем скорость разрушения цианидов в модельном растворе, сбалансированном по питательным добавкам, была выше, чем в сточной воде.

Следует отметить, что в описанном эксперименте в сточную воду вводили дополнительно 5 г/л глюкозы в качестве источника углерода. Результаты экспериментов, выполненных на жидкой фазе хвостовой пульпы Марджанбулакской ЗИФ без введения дополнительных добавок, показали четкую зависимость скорости роста клеток и скорости цианодеструкции от количества вводимого инокулята клеток. Полученные данные представлены в табл. 8.1. Как видно при низких исходных концентрациях микроорганизмов (первоначальная оптическая плотность биосуспензии 0,1-0,2), скорость потребления циана была невелика, численность бактерий долгое время оставалась

без изменений, а лаг-фаза была весьма продолжительной. Повышение инокулируемой концентрации до 0,6-0,9 сопровождалось повышением скорости роста, и значительным улучшением показателей цианодеструкции.

Действие различных добавок и цианокомплексов металлов на скорость биотрансформации цианидов. В литературе нет однозначных данных о влиянии добавок азотсодержащих соединений на скорость микробной цианодеструкции. К числу таких соединений, которые используются в технологическом цикле извлечения золота на ЗИФ, и потенциально имеющихся в сточных водах, относится тиомочевина. В табл. 8.2 представлены результаты экспериментов по микробной деструкции цианидов в среде 5М, содержащей 79,5 мг/л цианидов с добавлением 100 мг/л тиомочевины. Как видно из табл. 8.2., в присутствии тиомочевины цианодеструкция протекает достаточно интенсивно: за 21 ч разрушается около 90 % от исходного содержания цианида, в течение 45 ч разрушается около 99% цианида.

Таблица 8.2

Микробная деструкция цианидов в цианидсодержащей среде 5М с добавлением 100 мг/л тиомочевины

Продолжительность инкубирования, ч	Исх.	2	6	21	30	45
BC [CN] ⁻ , мг/л	79,5	58,2	38,4	8,3	1,2	0,93
Оптическая плотность	0,35	0,37	0,38	1,1	1,6	Флокуляция
pH	9,25	-	8,4	9,4	9,0	8,8

Отмечено, что деструкция сопровождается подкислением культуральной жидкости, поэтому, через 21 ч инкубирования pH среды корректировали с помощью NaOH. Показано также, что через 45 ч после интенсивного периода роста клетки собирались во флокулы. Поскольку опыты проводились в режиме периодического культивирования, то возможно флокулирование через 45 ч инкубирования связано с лимитированием культуры по субстрату. Из полученных данных можно предположить, что присутствие в сточной воде азотсодержащих добавок, в данном случае тиомочевины, не только не ухудшает процесс цианодеструкции, а даже несколько интенсифицирует.

Чрезвычайно важна также роль фосфора в процессе микробной деструкции цианидов. Известно, что цианид в опреде-

ленной концентрации вызывает нарушения мембранного потенциала. Однако, как оказалось, цианид практически не влияет на энергетические характеристики клетки в среде, содержащей неорганический фосфат, и оказывает заметное ингибирующее воздействие при замене в питательной среде фосфата на арсенат, хотя сам арсенат на величину мембранного потенциала практически не влияет. Вероятно, роль неорганического фосфата, помимо его основной роли участника процесса окислительного фосфорилирования, состоит также в снижении вредного воздействия клеточного дыхательного яда, каким является цианид-ион. При этом фосфор можно вводить как в виде фосфатных солей разной степени замещения, так и в виде фосфорной кислоты. Следовательно, для создания оптимальных условий процесса деструкции цианидов с помощью микроорганизмов и для его интенсификации в обезвреживаемые растворы необходимо вводить неорганические соединения фосфора, если они не входят в состав сточных вод. Этим приемом активно пользуются на руднике Homestake в США, вводя небольшие добавки фосфорной кислоты в очищаемый раствор.

Большинство золотосодержащих руд содержит мышьяк в виде арсенипирита, который в щелочной среде в процессе цианидного выщелачивания частично может переходить в жидкую фазу в виде арсената.



Арсенат ингибирует фосфорилирование на уровне субстрата, поэтому при внесении бактерий в сточные воды ЗИФ соединения мышьяка могут оказаться еще одним неблагоприятным фактором, способным повлиять на жизнедеятельность культуры-деструктора, и, тем самым, они могут изменять скорость утилизации цианида. Сильное ингибирование роста в сточных водах, содержащих мышьяк, было отмечено для культур *Pseudomonas sp.1* и *Pseudomonas aeruginosa* A. Напротив, культура *Pseudomonas fluorescens* B-5040 являлась основным деструктором в присутствии соединений мышьяка в очищаемой среде.

С целью изучения влияния соединений мышьяка на рост штамма *Pseudomonas fluorescens* B-5040 и его способности разрушать цианиды были проведены модельные исследования в растворах, содержащих цианид и арсенат натрия в различных соотношениях.

Результаты исследований показали, что при невысоком исходном содержании цианидов в растворе (17-33 мг/л) в слабощелочной среде добавление арсената натрия в количестве 0,2-1,0 г/л не оказывает влияния на скорость роста клеток [64].

На рис. 8.6 представлены данные по деструктивной активности клеток *Ps. fluorescens* B-5040 на фоне 500 мг/л Na_3AsO_4 . Как видно, при исходной концентрации цианидов 50 мг/л в течение 30 ч происходило почти полное их разрушение, а при исходной концентрации цианида 100 мг/л разрушение проис-

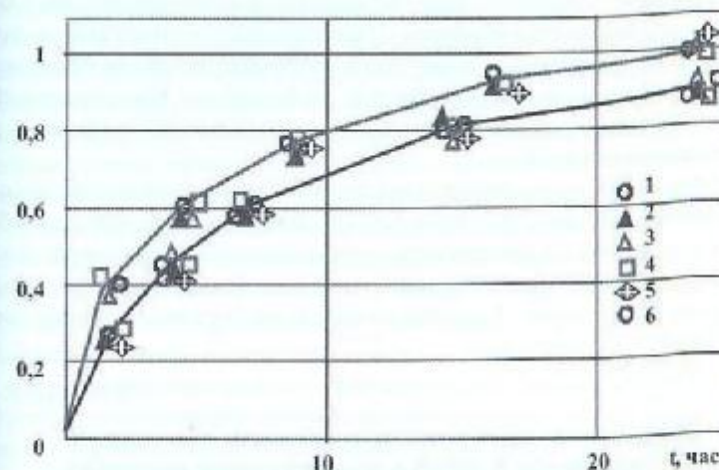


Рис. 8.6. Зависимость степени разрушения цианидов в модельном растворе (1) и осветленной части хвостовой пульпы ЗИФ (2) от времени контактирования при различном содержании клеток в биосуспензии, г/л: 1-0.1; 2-0.25; 3-0.35; 4-0.48; 5-0.62; 6-0.75 (по весу сухих клеток)

ходило за 42 ч. Статистический анализ полученных результатов показывает, что зависимость степени разрушения цианидов в модельном растворе и осветленной части хвостовой пульпы зависит от времени контактирования при различном содержании клеток в биосуспензии и характеризуется следующими эмпирическими уравнениями:

$$\xi_{\text{С(СН)}} = -0,0484 C_t^2 + 0,505 C_t - 0,407 (K_{\text{кор}} = 0,87);$$

$$\xi_{\text{С(СН)}} = -0,0596 C_t^2 + 0,5975 C_t - 0,48 (K_{\text{кор}} = 0,87).$$

Необходимо отметить, что культура при этом находилась в стадии активного роста, угнетение мышьяком не наблюдалось. Оптическая микроскопия показала, что на среде 5М с 500 мг/

л Na_3AsO_4 подвижность клеток сохранялась, однако они были более мелкие, чем на этой же среде, но без соли мышьяка. Культура культуры *Pseudomonas fluorescens* B-5040 теряла подвижность только на среде с высокими концентрациями цианида и мышьяка.

При концентрации Na_3AsO_4 около 3000 мг/л рост клеток несколько тормозился и снижалась деструктивная активность штамма, происходило разрыхление и деформация клеточной стенки бактерий. Результаты этих экспериментов представлены в табл. 8.3. Через 18 ч инкубирования клетки собирались во флокулы. Однако со временем происходила адаптация культуры микроорганизмов и через 40 ч контакта во всем исследованном интервале концентраций наблюдался равномерный рост клеток, содержание цианидов в растворе приближалось к санитарным нормам.

Полученные результаты свидетельствовали о том, что отличительной особенностью данного штамма являлась его способность осуществлять деструкцию цианидов в присутствии достаточно высоких концентраций соединений мышьяка, что, как правило, имеет место в цианидсодержащих стоках предприятий цветной металлургии.

Таблица 8.3

Результаты деструкции цианидов культурой *Ps. fluorescens* B-5040 в присутствии арсената натрия (3000 мг/л)

Исходный раствор			Через 18 ч роста культуры			Через 42 ч роста культуры		
[CN]	D 540	pH	[CN]	D 540	pH	[CN]	D 540	pH
17	0,2	8,9	5,6	0,24	8,5	0,2	1,65	7,4
33	0,2	8,9	12,6	0,19	8,6	0,2	1,50	7,5
50	0,2	8,9	16,0	0,18	8,6	0,4	1,45	7,5
70	0,2	8,9	24,0	0,18	8,6	0,5	1,45	7,5

Как отмечалось, при цианировании золотосодержащих руд одновременно с золотом в раствор переходят и другие металлы, входящие в состав руды. Нами показано, что цианокомп-

лексы металлов по – разному влияют на морфологию клеток. Анализ представленных на рис.8.7. электронно-микроскопических фотографий образцов клеток после инкубации в среде, содержащей цианокомплексы металлов, свидетельствует о том, что палочкообразные в нативном состоянии клетки штамма изменяли форму в процессе их адаптации к медьсодержащим цианидам. После контакта с раствором $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ клетки становились округлыми. Медь в небольшом количестве не только сорбировалась на клеточной оболочке, но, и как видно из микрофотографий срезов клеток, проникала внутрь клетки. После контакта с ферроцианидами, особенно после контакта с комплексом никеля $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, происходило нарушение процесса деления, при этом форма клеток не изменялась. Комплекс кобальта $\text{Na}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ стимулировал появление у молодых 18-часовых клеток полярного жгутика, значительно превосходящего по своим размерам клетку. Образцы клеток после контакта с дицианаргентатом натрия $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ содержали как контрастные клетки, так и клетки с двумя темными центрами, локализованными на ее концах. В полисахаридах, окружающих клетку, в некоторых местах появлялись темные скопления, напоминающие дендриты серебра.

На большинстве золотодобывающих предприятиях стоки представляют собой обеззолоченную пульпу, содержащую около 30% дисперсных минеральных частиц, имеющих сложный химический и минералогический составы и обладающих сильным абразивным действием. Существующие способы микробной трансформации цианидов предусматривают предварительное разделение жидкой и твердой фазы с последующей обработкой осветленной части пульпы. Понятно, что фазовое разделение необезвреженной системы не решает проблему очистки до конца, так как обезвреживается только часть данной системы, да и вряд ли такой способ оправдан экономически. В этих условиях интересно было бы сравнить деструктивные свойства штамма *Ps. fluorescens* B-5040 в осветленных и неосветленных сточных водах (пульпах). Результаты сравнительных испытаний представлены на рис.8.8. Статистическим анализом получены следующие эмпирические уравнения:

- для микробной деструкции цианидов в хвостовой пульпе

$$\xi_{\text{[CN]}} = 4,2119C_1^2 - 44,424C_1 + 113,47 (K_{\text{кор}} = 0,85);$$

- для осветленной части хвостовой пульпы

$$\xi_{\text{[CN]}} = 3,4417C_1^2 - 38,98C_1 + 112,71 (K_{\text{кор}} = 0,88).$$

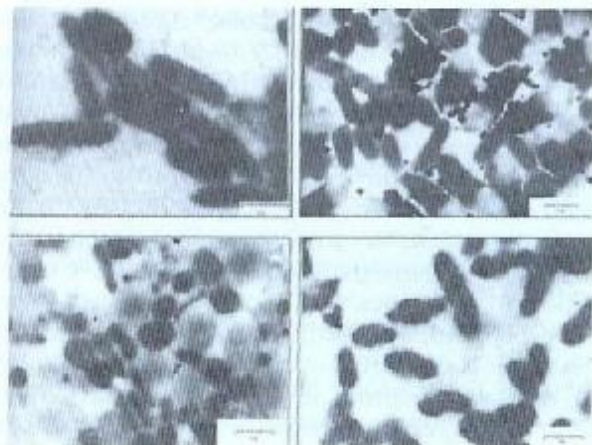


Рис. 8.7. Электронно-микроскопические фотографии клеток *Pseudomonas fluorescens* B-5040 после инкубирования с 0,01 M растворами $K_4Fe(CN)_6$ (1), $Na_4Co(CN)_6$ (2), $Na_4Cu(CN)_6$ (3), $Na_2Ni(CN)_4$ (4) в течение 24 ч

Как видно из приведенных данных, наблюдалось интересное явление: в пульпе деструкция протекала интенсивнее, чем в осветленном растворе. Эффект, возможно, связан с тем, что в цианидсодержащей пульпе клетки оказываются более устойчивыми к жестким условиям, в которых им приходится суще-

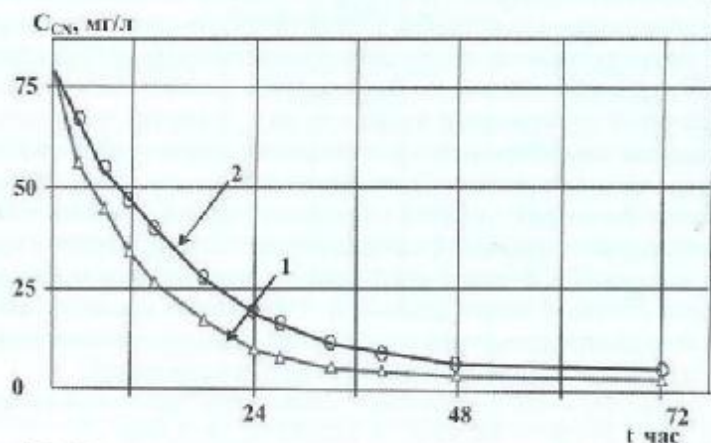


Рис. 8.8. Кинетические кривые микробной деструкции цианидов в хвостовой пульпе ЗИФ (1) и осветленной части хвостовой пульпы (2)

ствовать и выполнять роль деструктора цианидов. Одним из путей повышения устойчивости культуры может быть закрепление (иммобилизация) клеток на частицах дисперсной фазы. Модельные опыты показали, что внесение частиц минеральной фазы в биосуспенсию клеток *Pseudomonas fluorescens* B-5040, приготовленную на физрастворе, не сопровождается образованием больших биоминеральных агрегатов (рис.8.9, а).

Хотя известно [65-67], что наличие одноименного заряда не мешает почвенным микроорганизмам закрепляться на поверхности глинистых минералов, образуя тонкие пленки клеток. Вместе с тем, такой процесс протекает медленно и требует достаточно много времени.

Проведенные исследования показали, что в растворах цианидов с концентрацией свыше 100 мг/л CN⁻ и при pH более 9,0 клетки объединяются в флоккулы. Внесение минеральных частиц в сточную воду указанного состава и содержащую микробные клетки вело к гетерокоагуляции микробных клеток и частиц минерала и образованию биокостных агрегатов (рис.8.9,б), которые, вероятно, способствовали улучшению показателей очистки сточных вод.

С другой стороны, сами частицы минеральной фазы могут оказывать влияние на кинетику процесса деструкции и рост клеток. Подобный эффект повышения физиологической активности микроорганизмов и скорости роста клеток наблюдали Marscham N.A., Marshall K.S., вводя небольшие добавки высокодисперсных неорганических частиц [64]. Известно также, что эффективность биотрансформации органических веществ можно повысить, добавая в очищаемую систему определенные глинистые минералы, что также свидетельствует не о случайности обнаруженного результата, а о лежащей в его основе закономерности, требующей дальнейшего изучения.

Влияние температуры на процесс деструкции цианидов культурой *Pseudomonas fluorescens* B-5040. Температура является одним из наиболее мощных физических факторов, оказывающих влияние на клетку. Она существенно влияет на скорость роста и физиологическую активность микроорганизмов. Поэтому температура может оказаться важным фактором, с помощью которого можно активизировать процесс биоразложения цианидов.

Действительно, как показали проведенные нами исследования, кинетика процесса разложения цианидов с помощью

Pseudomonas fluorescens B-5040 зависит от температуры. Из данных, приведенных на рис.8.10, видно, что при температуре 19...22°C скорость биоразложения цианидов в сточной воде ЗИФ, особенно в области малых концентраций, была относительно невелика. Так, через 24 ч инкубирования в модельных растворах остаточная концентрация цианидов составляла 12,4 мг/л, через 48 ч она снижалась до 3,6 мг/л, а через 76 ч уменьшалась до 1,6 мг/л. При температуре 28°C через 24 ч остаточная концентрация цианидов составляла всего лишь 2,4 мг/л, а через 48 ч - 0,4 мг/л. Дальнейшее повышение температуры свыше 30°C существенно не изменяло кинетические показатели процесса. Возможно, это связано с тем, что, во-первых, температурный оптимум для культуры *Ps. fluorescens* находится в интервале 28-32°C, а, во-вторых, с повышением температуры уменьшается растворимость кислорода в культуральной жидкости. Концентрация кислорода, как указывалось, играет существенную роль в процессе метаболического разрушения цианида до цианата, который в свою очередь разлагается до аммиака и углекислого газа. При температуре свыше 40°C рост бактерий сильно подавляется. Статистическим анализом получены следующие эмпирические уравнения:

- при температуре 19°C $\xi_{C(CN)} = 5,019C_t^2 - 54,152C_t + 141,6$ ($K_{кор} = 0,86$),

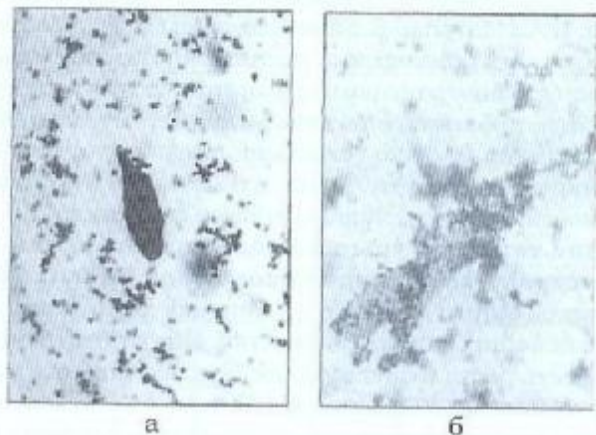


Рис. 8.9. Взаимодействие бактериальной культуры *Pseudomonas fluorescens* с твердой фазой в физрастворе NaCl (а) и модельной системе, содержащей NaCN (б)

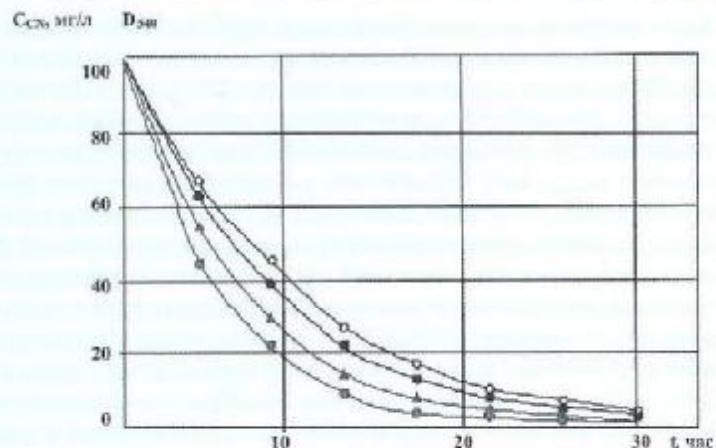


Рис. 8.10. Деструкция цианидов в модельных растворах культурой *Pseudomonas fluorescens* B-5040 при различной температуре: 1-19°C; 2-22°C; 3-25°C; 4-28°C

- при температуре 22°C $\xi_{C(CN)} = 4,2905C_t^2 - 49,138C_t + 140,49$ ($K_{кор} = 0,88$),

- при температуре 25°C $\xi_{C(CN)} = 3,831C_t^2 - 46,04C_t + 141,23$ ($K_{кор} = 0,89$),

- при температуре 28°C $\xi_{C(CN)} = 3,1762C_t^2 - 40,838C_t + 136,73$ ($K_{кор} = 0,89$).

Интервал температур 15-19° С также нельзя назвать оптимальным для данной культуры. При этой температуре культура развивается медленно, так же медленно происходит и цианодеструкция. Учитывая вышесказанное, оптимальным можно считать интервал температур 26-28°C, когда физиологическая активность клеток максимальна, что соответствует наилучшим показателям разложения цианидов.

Действие кислотности среды на процесс деструкции цианидов культурой *Pseudomonas fluorescens* B-5040. Важную роль в процессе микробной деструкции цианидов играет кислотность среды. Причем её роль во взаимодействии бактерий с цианосоединениями проявляется двояко. С одной стороны, от величины pH зависит состояние и активность цианид-ионов и степень диссоциации комплексов в растворе, с другой – активная реакция среды оказывает сильное влияние на жизнедеятельность микроорганизмов.

Действительно, в нейтральных и слабощелочных средах с преобладающей формой нахождения цианида является цианистый водород, а в щелочной среде - CN-ионы. Цианистый водород – легколетучее соединение и, если не происходит его связывания окислителем, или микробная деструкция, то прохождение гидролиза цианистых растворов – явление крайне нежелательное, так как приводит к значительным потерям цианида и отравлению атмосферы цеха парами ядовитой синильной кислоты. От величины pH в значительной мере зависит также диссоциация комплексных цианистых солей. Как показано на примере $\text{NaAg}(\text{CN})_2$, равновесная концентрация ионов серебра в 1×10^{-4} М растворе при pH 10,0 составляет $2,7 \times 10^{-4}$. При pH=5 концентрация серебра увеличивается до $1,5 \times 10^{-6}$, возрастает в тысячу раз. Последний вывод справедлив только при невысоких концентрациях комплекса в растворе. При увеличении концентрации возможно прохождение гидролиза, и равновесие реакции диссоциации комплекса будет смещаться в сторону образования продуктов диссоциации за счет выделения ионов металла в виде малорастворимого гидроксида.

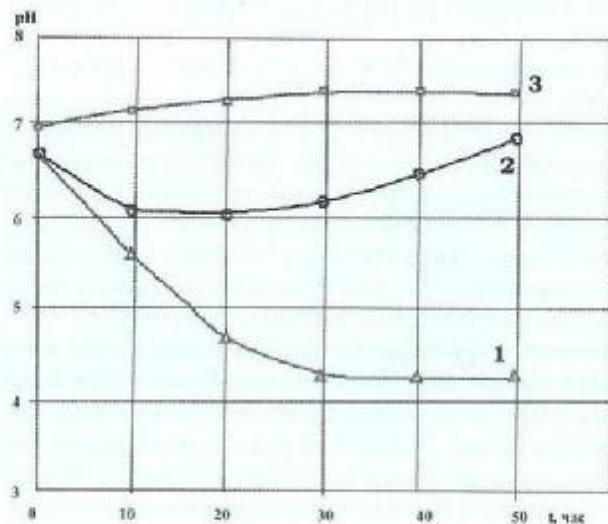


Рис. 8.11. Динамика изменения pH в культуральной жидкости при инкубации клеток *Ps. fluorescens* с модельными растворами, содержащими NaCN(1), $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ (2), $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ (3)

Концентрация водородных ионов воздействует на ионное состояние, а следовательно, и на доступность для организма многих метаболитов и неорганических ионов. От концентрации водородных ионов зависит также величина заряда клетки, а точнее соотношение положительных и отрицательных зарядов на ее поверхности.

Выделенный штамм обладает способностью развиваться при pH=5,5-9,5, наиболее интенсивное поглощение кислорода бактериями наблюдается при pH=7,0-7,2, а при значении pH ниже 3 и выше 11,5 происходит сильное ингибирование дыхания. В этих условиях бактерии не растут и не размножаются. В сильнощелочной среде клетки собирались в крупные хлопья и седиментировали.

Как и большинство щелочеустойчивых организмов, активно метаболизирующие клетки *Ps. fluorescens* имеют склонность к снижению pH среды в процессе роста. Такая реакция является вторичным механизмом устойчивости микробных клеток в щелочной среде [62, 75]. Рост клеток на среде 5M, содержащей простой цианид NaCN, при невысоких концентрациях $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ в большинстве случаев в течение 48 ч инкубации не приводил к заметным изменениям pH (рис.8.11). Статистическим анализом получены следующие эмпирические уравнения:

- при содержании NaCN $\xi_{\text{pH}} = 0,1696C_1^2 - 1,6504C_1 + 8,17$ ($K_{\text{кор}}=0,88$);

- при содержании $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ $\xi_{\text{pH}} = 0,1046C_1^2 - 0,6799C_1 + 7,186$ ($K_{\text{кор}}=0,80$);

- при содержании $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ $\xi_{\text{pH}} = -0,0339 C_1^2 + 0,3289 C_1 + 6,63$ ($K_{\text{кор}}=0,87$).

При замене NaCN на $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ в течение 6 ч значение pH в культуральной жидкости снижалось от 6,8 до 6,2, а затем в течение 10-12 ч оставалось неизменным. При дальнейшей инкубации значение pH опять повышалось до первоначального уровня pH 6.5. Наибольшее изменение величины pH вызывало внесение в модельный раствор с кластками бактерий соли $\text{NaAg}(\text{CN})_2$. В данном случае значение pH снижалось от 6,8 до 4,6 за 16 ч контакта и в дальнейшем не изменялось. Понятно, что сдвиг pH в кислую область обратимо способствовал увеличению диссоциации комплексных солей, а необратимое связывание цианидов клетками бактерий еще в большей степени сдвигало равновесие вправо и, тем самым, способствовало повышению степени очистки раствора от цианида. Получен-

ные данные показали, что микробная деструкция в растворах комплексных солей сопровождалась сдвигом pH в кислую область. Причем, чем сильнее было ингибирующее воздействие на клетку координирующего металла комплекса, тем сильнее был наблюдаемый эффект.

Как правило, обеззолоченные хвостовые пульпы ЗИФ имеют либо нейтральную, либо слабощелочную реакцию. При подготовке промстоков к обезвреживанию хлорсодержащими реагентами в стоки вводят известь в таком количестве, чтобы значение pH составляло 10-11, и тем самым была исключена возможность улетучивания высокотоксичного хлорциана ClCN . При обработке промстоков суспензией *Pseudomonas fluorescens* В-5040, напротив, оптимальной является нейтральная (слабощелочная) область pH, в которой сохраняется высокая физиологическая активность используемого нами штамма-деструктора, а улетучивание цианида в виде HCN не происходит, так как свободные цианиды утилизируются клеткой в первую очередь, а кислоторастворимые цианиды комплексов цинка, меди, серебра, никеля также подвергаются микробной трансформации за счет необратимого смещения равновесия при их диссоциации и выведения цианида из сферы реакции. Кинетические инертные и трудно разлагаемые ферроцианиды могут осаждаться в виде нерастворимых комплексных соединений $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Исследование закономерностей взаимодействия в коллоидно-биологической среде. Известно, что цианиды обладают способностью блокировать дыхательную цепь и уменьшить трансмембранный потенциал. В ряде работ [67-73] была экспериментально зарегистрирована связь между электрическими свойствами поверхности клетки и степенью их энергизации: увеличение отрицательных значений мембранного потенциала, как правило, сопровождалось возрастанием величины электрофоретической подвижности отрицательно заряженных клеток.

С другой стороны, процесс биохимической трансформации цианосоединений связан с накоплением во внеклеточной среде продуктов метаболизма и изменением электрических свойств поверхности клетки. Следовательно, изучение коллоидно-биохимических закономерностей процесса взаимодействия цианид-клетка-среда, в частности параметров, определяющих взаимосвязь электроповерхностных свойств клетки с метаболи-

ческой активностью микроорганизмов может дать ценную информацию, во-первых, о степени адаптации культуры к цианидионам, во-вторых, о состоянии культуры в процессе утилизации цианида, в-третьих, позволит целенаправленно управлять процессом флокуляции клеток с минеральными частицами в пульпе.

Изменение электроповерхностных свойств, видимо, связано как с изменением степени энергизации клеток, так и с процессами метаболического разложения цианистых соединений и влиянием на величину поверхностного заряда образующихся продуктов реакции.

Приведенные на рис. 8.12 кривые отражают изменение д-потенциал клеток при их инкубации с цианидами различного

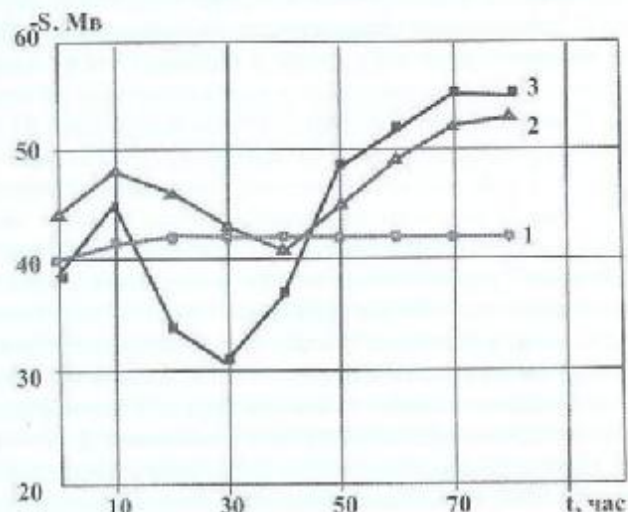


Рис. 8.12. Зависимость электрокинетического потенциала клеток от продолжительности контакта с растворами NaCN (1), $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_4$ (2), $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ (3). Концентрация цианида 20 мг/л

состава. Статистическим анализом получена зависимость электрокинетического потенциала клеток от продолжительности контакта при концентрации цианида 20 мг/л, характеризуемая эмпирическими уравнениями:

$$\xi_3 = 0,0045C_1^5 - 0,1142 C_1^4 + 1,1116C_1^3 - 5,1317C_1^2 + 11,138C_1 + 33 \quad (K_{\text{кор}} = 0,89);$$

- с раствором $\text{Na}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ $\xi_s = 0,0077C_t^5 - 0,2394C_t^4 + 2,7957C_t^3 - 14,322C_t^2 + 29,969C_t + 26,75$ ($K_{\text{exp}}=0,89$);

- с раствором $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ $\xi_s = 0,0729C_t^5 - 1,8605C_t^4 + 17,485C_t^3 - 72,627C_t^2 + 127C_t - 32,05$ ($K_{\text{exp}}=0,89$).

В растворе NaCN в течение первых двух часов контакта клетки реагируют на введение цианида небольшим увеличением д-потенциала. В присутствии цианидных комплексов меди и серебра зависимость носит экстремальный характер. В начальный период контакта (около 4 ч) наблюдалось увеличение отрицательного д-потенциала, которое затем сменялось его падением, причем более существенным для цианаргената, чем для цианкупрата. Через 30-35 ч контакта наблюдался повторный значительный рост д-потенциала.

Какова природа формирования заряда клетки в присутствии цианидов? Повышение отрицательного заряда клеток не может быть связано с простой сорбцией анионов, поскольку у убитых кипячением клеток введение цианида натрия не изменяло величину заряда на протяжении периода инкубации 24 ч. Кроме того, электрокинетический потенциал убитых кипячением клеток был 7-8 мВ, т.е. меньше, чем у живых бактерий. При контакте с NaCN инактивированные клетки были к нему индифферентны. Они не накапливали цианиды в результате простой сорбции и не разрушались их метаболически, о чем свидетельствовали результаты контроля за содержанием цианидов в культуральной жидкости. Поскольку поверхность живых и инактивированных клеток идентична, а живые клетки отличаются от убитых наличием у них мембранной разности потенциалов, то можно предположить, что изменение д-потенциала клетки в растворе цианида носит метаболический характер. Еще одним доказательством, свидетельствующим о метаболической природе формирования заряда клетки в присутствии цианидов, могут быть результаты экспериментов в присутствии солей меди и серебра. Известно, что в результате ступенчатой диссоциации медь находится в растворе в виде нескольких соединений с разным числом лигандов $\text{Cu}(\text{CN})_3^3$, $\text{Cu}(\text{CN})_2^2$, $\text{Cu}(\text{CN})_2$ и разным зарядом анионов. В случае простой сорбции многозарядных анионов на поверхности клетки скачок д-потенциала при инкубации с раствором комплекса меди должен был быть больше, чем при инкубации с раствором комплекса серебра, содержащего однозарядные ионы. Эксперименты продемонстрировали обратную зависимость.

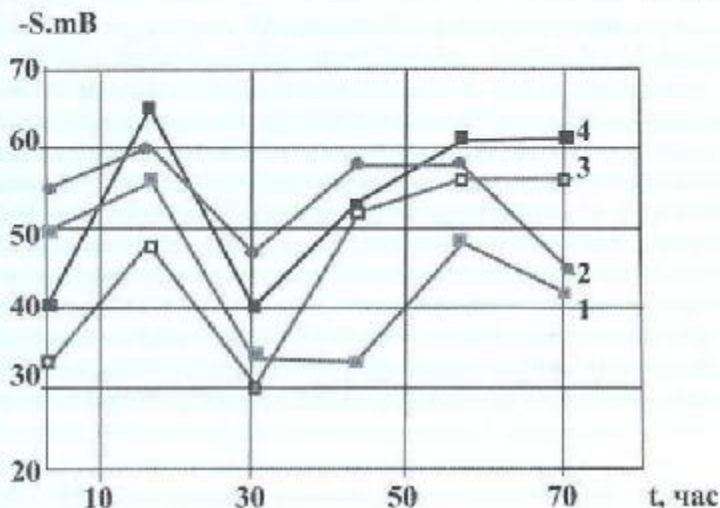


Рис. 8.13. Динамика изменения электрокинетического потенциала клеток *Pseudomonas fluorescens* B-5040 при инкубации с раствором $\text{NaAg}(\text{CN})_2$. Концентрация CN -ионов 2,5 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) мг/л

Клетка имела больший заряд в растворе серебра. Более того, как видно из рис. 8.13, с повышением концентрации $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ в суспензии клеток скачок д-потенциала был тем сильнее, чем выше концентрация вводимой соли. Полученные данные свидетельствуют о том, что в формировании заряда на поверхности активно метаболизирующей клетки в цианидсодержащем растворе главная роль принадлежит не столько сорбции комплексных анионов, сколько изменению энергетических параметров клетки и изменению числа заряженных групп на поверхности в процессе метаболизма цианида. Статистическим анализом получена динамика изменения электрокинетического потенциала клеток *Pseudomonas fluorescens* B-5040 при инкубации с раствором $\text{NaAg}(\text{CN})_2$, характеризуемая эмпирическими уравнениями:

- при концентрации CN -ионов 2,5 мг/л $\xi_s = -0,0728C_t^5 + 1,3236C_t^4 - 7,7397C_t^3 + 14,758C_t^2 - 2,5227C_t + 43,75$ ($K_{\text{exp}}=0,75$);

- при концентрации CN -ионов 5 мг/л $\xi_s = 0,0631C_t^5 - 1,6262C_t^4 + 15,422C_t^3 - 65,404C_t^2 + 121,9C_t - 38$ ($K_{\text{exp}}=0,67$);

- при концентрации CN -ионов 10 мг/л $\xi_s = 0,0122C_t^5 - 0,4672C_t^4 + 5,5134C_t^3 - 26,673C_t^2 + 52,501C_t + 23,75$ ($K_{\text{exp}}=0,57$);

- при концентрации CN-ионов 15 мг/л $\xi_s = -0,0051C_1^{0,5} - 0,1914C_1^4 + 4,919C_1^3 - 34,48C_1^2 + 90,415C_1 - 21,5$ ($K_{кор} = 0,57$).

Как видно из рис. 8.14, изменение д-потенциала клеток при их инкубации с цианоккомплексом серебра хорошо коррелирует с кривой роста клеток и динамикой убыли цианидов. С максимальной скоростью цианиды разрушали клетки, находящиеся в экспоненциальной фазе роста (6-24 ч контакта). В свою очередь, максимальной скорости разрушения цианидов соответствует увеличение величины электрокинетического потенциала, который затем выходит на плато в стационарной фазе роста клеток. Следовательно, изменение электроповерхностных свойств клеток в процессе цианодеструкции дицианаргената связано с протеканием процессов разложения комп-

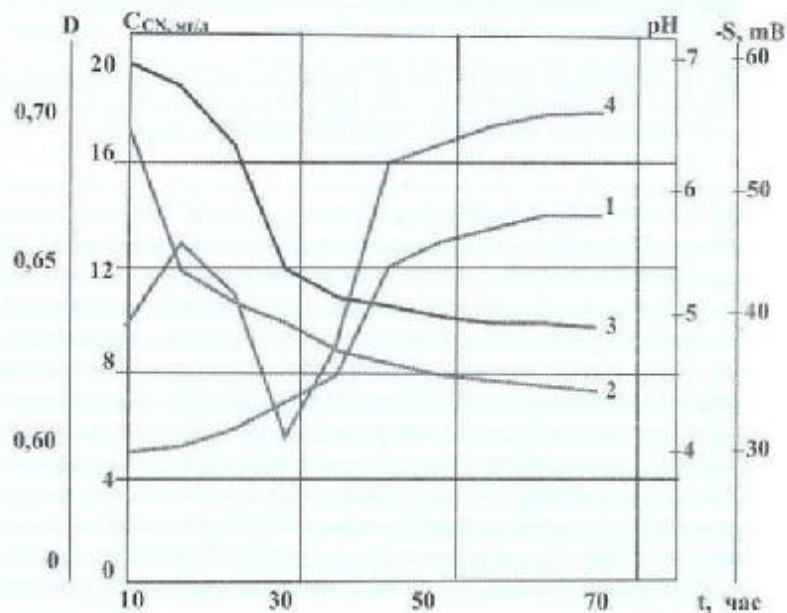


Рис. 8.14. Зависимость оптической плотности суспензии клеток (1); убыли цианидов (2) pH (3) и электрокинетического потенциала (4) от продолжительности контакта бактерий с модельным раствором, содержащим NaAg(CN)₂. Концентрация цианида 18 мг/л. D - оптическая плотность бактериальной суспензии (X = 540 нм)

лекса и образованием продуктов реакции. Известно, что одним из возможных механизмов утилизации цианидов микроорганизмами является их связывание с аминокислотами и образование в качестве промежуточного продукта аспарагиновой кислоты, которая, в свою очередь, легко усваивается микроорганизмами [62, 78]. Этому не противоречат наши данные по аминокислотному анализу культуральной жидкости. При выращивании клеток на среде с NaCN основные группы аминокислот составляют около 51% от общего содержания функциональных групп, кислые - 6,3%. Введение в среду культивирования NaAg(CN)₂ и Na₃Cu(CN)₄ приводит к увеличению приблизительно в 2,5 раза количества кислых и алифатических аминокислот и уменьшению в 5-6 раз содержания основных групп. Отмечено, что в культуральной жидкости преобладает аспарагиновая и глутаминовая кислоты, их количество возрастает в два раза при увеличении времени контакта с 24 до 48 ч. О вкладе аспарагиновой кислоты в формирование заряда исследуемого организма косвенно свидетельствует величина рК. Действительно, определенная из рН - зависимости величина электрофоретического рК, т. е. того значения рН, при котором заряд поверхности клетки равен половине максимального значения, равно 3,55, что соответствует в карбоксильным группам аспарагиновой кислоты (рис.8.15). Статистический анализ полученных результатов показывает, что зависимость электрокинетического потенциала бактерий *Pseudomonas fluorescens* B-5040 зависит от водородного показателя, характеризуемый эмпирическими уравнениями: - в среде Мак-Ильвена $\xi_s = -3C_{pH}^2 + 24,8C_{pH} - 21,5$ ($K_{кор} = 0,89$); - при содержании NaCN 30 мг/л $\xi_s = -4,25C_{pH}^2 + 37,95C_{pH} - 33,75$ ($K_{кор} = 0,89$).

Результаты аминокислотного анализа позволяют объяснить увеличение отрицательных значений д- потенциала в процессе цианодеструкции. В работе ряда авторов экстремальные изменения величины д- потенциала клеток *E.coli* связывают с отмиранием клеток при достижении бактерицидной концентрации серебра или другого тяжелого металла, обладающего бактерицидными свойствами, что одновременно коррелирует с изменением мембранного потенциала [64, 75]. Нельзя полностью исключить подобный механизм и в данном случае, тем более, что концентрация серебра является достаточно велика (до 50 мг/л). Однако, по нашим наблюдениям при концентрации

5–10 мг/л серебра, после скачка д-потенциала, исследуемая культура не погибает, а продолжает расти.

В чем причина появления экстремума на зависимости д-потенциала от времени инкубации с цианидными солями переходных металлов и отсутствия такового при введении соли NaCN? По нашему мнению, значительная роль в данном процессе принадлежит концентрации водородных ионов. Понижение pH среды ведет к снижению электрокинетического потенциала клеток за счет уменьшения степени диссоциации кислотных групп.

Как видно из рис. 8.15, изоэлектрическая точка культуры *Ps. fluorescens* находится при pH 2,1. Однако, если принять во внимание совокупность процессов, протекающих при метаболической трансформации цианидов, то можно предположить, что в цианидсодержащей микробной суспензии происходит, по крайней мере, два конкурентных процесса, вносящих вклад в изменение электрических свойств поверхности клетки. С одной стороны, увеличение числа карбоксильных групп на поверхности за счет накопления метаболитов, в частности кислых аминокислот, при утилизации цианидов по одному из механизмов ферментативной кинетики ведет к росту отрицательного заряда клетки. С другой – при подкислении культуральной жидкости число отрицательных зарядов на поверхности клетки уменьшается. По своему воздействию на величину потенциала оба процесса направлены противоположно. Ход результирующей временной зависимости электрокинетического д-потенциала, видимо, определяется тем, какой из указанных процессов вносит больший вклад в формирование заряда на каждом из этапов роста организма и утилизации субстрата, в качестве которого в данном случае выступают цианид-ионы.

В заключение обсуждения результатов исследований, связанных с изучением воздействия соединений циана на электроповерхностные свойства штамма деструктора *Pseudomonas fluorescens* B-5040, следует сделать одно небольшое замечание. Нами показано, что введение в бактериальную суспензию возрастающих количеств цианида в виде NaCN практически не отражалось на величине электрофоретической подвижности клеток в интервале концентрации 5–50 мг/л и вело к небольшому увеличению потенциала в интервале концентрации 50–400 мг/л. При концентрации цианидов выше 400 мг/л потенциал плавно убывал до величины, соответствующим интак-

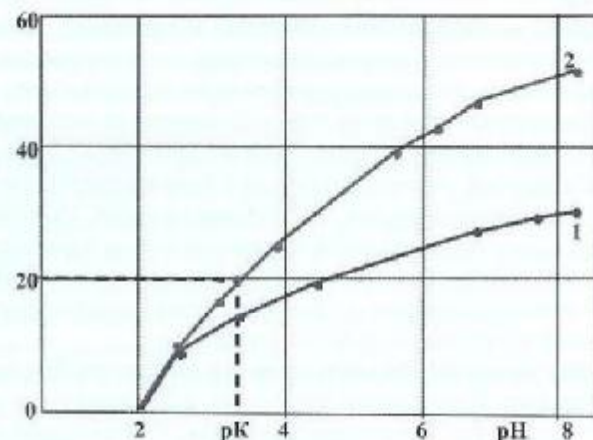


Рис. 8.15. Зависимость электрокинетического потенциала бактерий *Pseudomonas fluorescens* B-5040 от pH в среде Мак-Ильвена (1) и в среде Мак-Ильвена, содержащей одновременно NaCN (2) 30 мг/л

тным клеткам. Так как измерения 8-потенциала проводили в 0,02 М фосфатно-нитратном буфере, то в исследованном интервале концентраций NaCN и металлокомплексов эффект, связанный со сжатием двойного электрического слоя клеток, при введении цианидных солей был пренебрежительно мал. Поэтому описанный ход концентрационной зависимости потенциала был целиком связан с метаболической активностью культуры *Ps. fluorescens* в растворах цианидных солей, которая, в свою очередь, отражалась на ходе других показателей, характеризующих степень энергизации клетки.

Таким образом, полученные результаты и их анализ показывают, что способность клеток *Ps. fluorescens* B-5040 утилизировать цианиды является, видимо, вынужденной защитной мерой организма, так как влияние цианидов прослеживается на все параметры, отражающие метаболическую активность (скорость роста, интенсивность дыхания, pH, 8-потенциал). Величину этого воздействия определяет степень адаптации культуры к ингибирующему явлению циан-соединений. Наряду с физиолого-биохимическими показателями процесса утилизации цианида клетками, измерение величины электрокинетического потенциала позволяет, во-первых, достаточно точно определить степень ингибирования культуры, во-вторых, вес-

ти контроль за состоянием культуры в процессе утилизации цианидов, особенно в условиях непрерывной очистки. Кроме того, полученные результаты позволяют предсказать, как поведут себя клетки при изменении условий, в частности, pH. Показано, что при снижении pH отрицательный заряд на поверхности клетки уменьшается, что будет способствовать ее агрегации с минеральными частицами пульпы. Поэтому можно ожидать, что на последней стадии очистки при попадании пульпы в хвостохранилище практически все клетки будут находиться в закрепленном состоянии, агрегируя между собой и с частицами минеральной фазы пульпы.

Влияние электрического поля на скорость биодеструкции цианидов. Еще одним фактором, оказывающим влияние на клетку, является электрическое поле. Рассмотрим возможность его использования для управления скоростью цианодеструкции. В последние годы проведены очень серьезные исследования по воздействию внешних электрических полей на биологические системы, в частности бактерии [68]. Сферы его применения распространяются на морфологию, генетику, биохимию, физиологию, микроорганизмов и связаны с использованием явлений электропораций, электролиза, электроадсорбции, электротрансфекции, электрофузии и др. Наиболее разработываемым и важным в прикладном значении является явление электростимуляции, которое в свою очередь делится на электростимуляцию синтеза биополимеров, электростимуляцию ферментативной активности, мембранного транспорта, пролиферации (производство биомассы), морфологических изменений. Отмечают два основных случая электростимуляции [69]:

- а) Стимулируемая выработка конечного продукта начинается раньше, чем в контрольной ферментации, но в конце показатели процесса одинаковы: это означает, что имеет место стимуляция микробного метаболизма (кривая просто смещена влево).
- б) Кривая стимулируемой выработки конечного продукта располагается круче и выше: это означает более высокую скорость наращивания биомассы и лучшее использование питательной среды.

В настоящее время существует, по крайней мере, восемь моделей механизма электростимуляции. Основная рабочая гипотеза этих моделей заключается в том, что скорее всего местом взаимодействия между прикладываемым полем и метаболизмом является клеточная мембрана. Величина прило-

женного поля связана с величиной мембранной разности потенциалов соотношением Максвелла [70]

$$\Delta\phi_m = 1,5rE\cos\theta,$$

где r – радиус диэлектрической сферы; θ – угол, образуемый линией нормальной к мембранной поверхности и вектором поля. Эта формула может хорошо объяснить те результаты, в которых небольшие электрические поля оказывали ощутимые воздействия во многих биологических системах. Например, стимуляция полем напряженностью 20В/см может индуцировать изменения поверхностного потенциала на 12 мВ.

Каким образом эффект электростимуляции может быть использован для улучшения показателей процесса микробной деструкции цианидов? Особенность кинетики деструкции цианидов бактериальной культурой такова, что максимальная убыль цианидов происходит в течение 16-24 ч контакта, далее процесс тормозится и уровень предельно допустимой концентрации 0,01 мг/л достигается очень медленно.

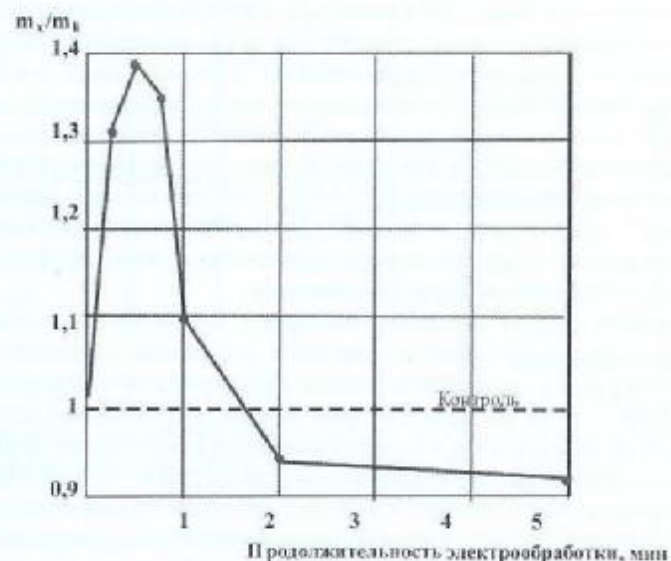


Рис. 8.16. Зависимость относительной интенсивности прироста биомассы клеток *Chlorella pyrenoidosa* YA-1-1 от продолжительности воздействия электрического поля. Напряженность поля – 2,08 В/см, возраст культуры – 21 ч

В связи с этим возникает задача интенсификации процесса и, тем самым, сокращения продолжительности очистки. Одним из факторов, способных изменить кинетику процесса, оказалось внешнее электрическое поле. Используя природную и подкрепленную в результате селекции способность штамма утилизировать цианиды, нам удалось интенсифицировать процесс деструкции с помощью слабых электрических полей и, тем самым, сократить продолжительность очистки до 24-36 ч в зависимости от исходной концентрации цианидов в сточных водах.

Воздействие поля на процесс взаимодействия клетки с трансформируемым веществом может осуществляться несколькими путями. Первый специфический – биологический канал. Влияние поля проявляется через реакцию клетки как живого организма на внешний сигнал, и энергия для такой реакции может черпаться из собственных источников биоэнергетики клетки и, тем самым, значительно превышает энергию сигнала, т.е. энергию взаимодействия клетки с полем. Второй канал непосредственно связан с чисто физическим или физико-химическим воздействием поля на бактериальную клетку как частицу коллоидных размеров с определенными электроповерхностными характеристиками. Третий канал связан с электрохимическими процессами, происходящими на электродах при наложении на цианидсодержащую биосуспенсию постоянного электрического поля. И, наконец, четвертый канал, связан со сложным воздействием поля на систему «клетка - цианид - среда», включающий, например, изменение состояния вещества, трансформируемого клеткой, что облегчает его последующую микробную утилизацию.

Первый аспект является наименее изученным, хотя его роль без преувеличения может быть достаточно важной. Существующие в настоящее время представления связывают реакцию клетки на воздействие поля со строением бактериальных мембран. Под воздействием поля возникает перемещение заряженных компонентов в плазматической мембране [71], происходит изменение диэлектрических полей, сопровождающееся изменением мембранного потенциала, а также изменение взаимного расположения сопряженных систем [72]. В экспериментах наблюдали изменение энергетических параметров клетки. При этом возрастала как интенсивность дыхания, так и выброс протонов. Выделено в чистом виде вещество небелковой природы, которое продуцируют подвергну-

тые электрообработке клетки. Вещество не имело строгой видовой специфичности [73].

Как указывалось, электрическое поле при определенных условиях может стимулировать рост микроорганизмов. Нами были опробованы режимы биоразрушения цианидов в постоянном, переменном (промышленной частоты) и импульсном электрических полях, а также в широком диапазоне напряженностей электрического поля (0,5-50В/см). Кроме того, было исследовано воздействие электрического поля на инокулят клеток адаптированной культуры, а также на процесс культивирования микробных клеток при наложении электрического поля.

Как показали наши исследования на примере культуры *Chlorella pyrenoidosa* YA-1-1, лучшие результаты в стимулиро-

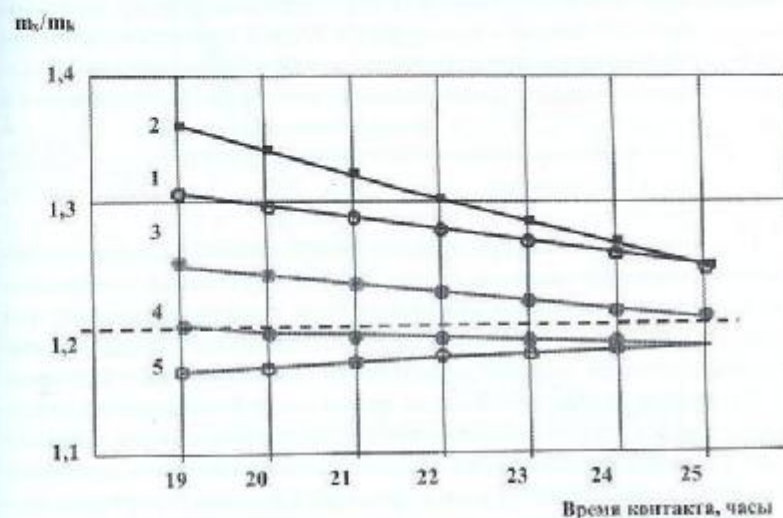


Рис. 8.17. Зависимость интенсивности относительного прироста биомассы m_x/m_k *Chlorella pyrenoidosa* YA-1-1 от продолжительности первоначальной электрообработки $E 2,0$ В/см: 1-15 с; 2-30 с; 3-4 мин; 4-2 мин; 5-5 мин

ванию роста клеток были получены, когда постоянным электрическим полем обрабатывали нормальную адаптированную культуру при напряженности 0,5-2,0 В/см в течение 30-35 с.

Полученные данные представлены на рис.8.16, где m_x и m_k - выход сухого вещества клеток, соответственно в контрольных опытах и под воздействием поля. Для контроля за величиной

эффекта был выбран промежуток времени 21 ч, который соответствует достижению максимального эффекта. Как видно из рис. 8.17, наложение поля может как интенсифицировать рост клеток, так и вызвать угнетение роста. Если продолжительность обработки превышала 1,5-2,0 мин., то в некоторых азотенках прирост биомассы все последующее время оставался ниже такового в контрольных опытах без электрообработки (рис.8.16 и 8.17).

Если проследить за изменением прироста биомассы в течение длительного промежутка времени от момента наложения электрического поля, можно заметить, что через 19-21 ч клетки как бы "забывают" о том, что они прошли воздействие поля и в дальнейшем их рост почти сравнивается с контрольной системой (рис.8.17). Статистический анализ полученных результатов показывает, что интенсивность относительного прироста биомассы $\mu_{\text{max}}/\mu_{\text{nk}}$ *Chlorella pyrenoidosa* УА-1-1 зависит от продолжительности первоначальной электрообработки, характеризуемой эмпирическими уравнениями: при продолжительности 15 с $\xi_{\text{max}/\mu_{\text{nk}}} = -0,03C_1 + 1,34$; при продолжительности 30 с $\xi_{\text{max}/\mu_{\text{nk}}} = -0,055C_1 + 1,4133$, при продолжительности 2 мин $\xi_{\text{max}/\mu_{\text{nk}}} = -0,01C_1 + 1,21$; при продолжительности 4 мин $\xi_{\text{max}/\mu_{\text{nk}}} = -0,02C_1 + 1,27$; при продолжительности 5 мин $\xi_{\text{max}/\mu_{\text{nk}}} = 0,01C_1 + 1,15$.

В связи с этим, были выполнены эксперименты, направленные на подбор оптимального интервала пауз между очередными периодами наложениями поля. При этом установлено, что при напряженности поля 0,5 В/см оптимальный интервал составляет 60 мин, при напряженности поля 2,0 В/см – 180 мин.

Второй из упомянутых выше путей воздействия электрического поля на процесс взаимодействия клетки и иона, связанный с коллоидно-химическими свойствами клетки, рассматривается в работе авторов на примере культуры хлореллы, аккумулирующей тетрахлораурат ионы. Выполненные в рамках коллоидно-электрохимического подхода теоретические расчеты показали, что если в биосуспении существуют агрегаты клеток с радиусом порядка $2,2 \times 10^{-2}$ см и число таких агрегатов составляет около 2% от общего количества клеток, то будет наблюдаться интенсификация биосорбции при обработке дисперсии клеток в растворе соли электрическим полем напряженностью 5В/см, что и было подтверждено экспериментально [72]. Наблюдаемый эффект объясняют тем, что условия внутриклеточного агрегата могут отличаться от условий вблизи от отдельной клетки вследствие некоторых коллективных

эффектов. Если учесть, что большинство цианидсодержащих сточных вод имеет высокую ионную силу и щелочную реакцию среды, то часть клеток при их введении в раствор действительно может объединиться в агрегаты. Такие агрегаты способны внести вклад в ускорение процесса трансформации цианидов в сточных водах при наложении внешнего поля по механизму, описанному выше.

Что касается третьего из возможных путей воздействия внешнего электрического поля на биосуспезию клеток в цианидсодержащем растворе, связанного с электроокислением

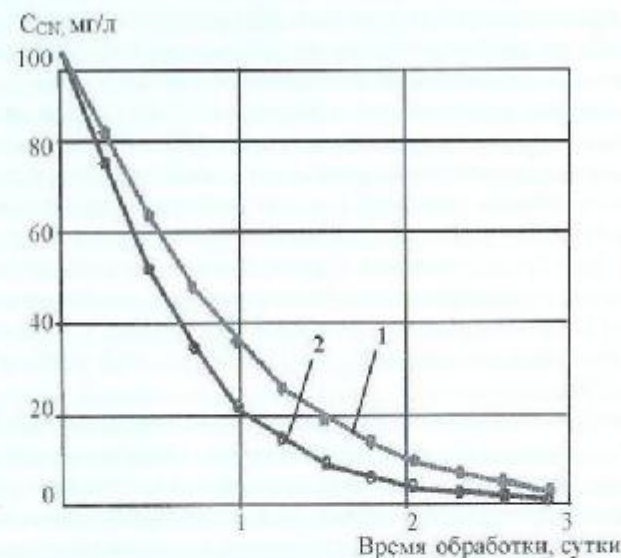


Рис. 8.18. Кинетическая зависимость микробного разрушения цианида в модельном растворе, содержащем 100 мг/л CN с помощью штамма *Pseudomonas fluorescens* В-5040: 1 - без наложения электрического поля; 2 - с наложением электрического поля

цианидов, то в обрабатываемой системе ток был заведомо невелик. Из литературы известно, что процесс электроокисления цианидов на гладких электродах крайне малопродуктивен. Поэтому в качестве материала анода при электроокислении цианидов используют графитированный ватин, раствор во

внутри блока подаются под давлением, процесс ведут в режиме предельного тока. В нашем случае рабочая напряженность поля поддерживалась невысокой 0,5-2,0 В/см. Для электростимуляции использовали гладкие графитовые электроды с небольшой площадью. Соотношение катодной и анодной площадей составляло 1:1. Обнаруженная закономерность была положена нами в основу процесса интенсификации цианодеструкции с помощью микроорганизмов. На рис. 8.18 представлены кинетические кривые, характеризующие процесс биоразложения цианида в растворе, содержащем 100 мг/л NaCN с помощью *Pseudomonas fluorescens* B-5040 без применения электрического поля и при его наложении. Напряженность поля составляла 1,5 В/см. Действительно, во втором случае одинаковое снижение концентрации цианидов достигается за более короткий промежуток времени, т.е. уже через 30-36 ч была достигнута степень разложения цианида, равная 97,5-98%. Статистический анализ полученных результатов показывает, что микробное разрушение цианида в модельном растворе, содержащем 100 мг/л CN с помощью штамма *Pseudomonas fluorescens* B-5040 зависит от времени обработки и характеризуется эмпирическими уравнениями: - без наложения электрического поля $\xi_{\text{с/сн}} = 14,725C_t^2 - 107,5C_t + 196,68$ ($K_{\text{кор}} = 0,89$); - с наложением электрического поля $\xi_{\text{с/сн}} = 19,75C_t^2 - 132,05C_t + 214,75$ ($K_{\text{кор}} = 0,88$).

Интервал напряженности электрического поля (0,5-2,0 В/см) выбран из условий, обеспечивающих максимальную скорость цианодеструкции с помощью микробных клеток при минимальном расходе электроэнергии. При напряженности ниже 0,5 В/см поле не оказывает существенного влияния на скорость цианодеструкции и кинетические показатели приближаются к таковым без наложения поля. Повышение напряженности электрического поля выше 2,0 В/см также не оказывает положительного эффекта, более того, начинают сказываться отрицательные явления, связанные с олигодинамическим воздействием ионов тяжелых металлов, присутствующих в технологических сточных водах ЗИФ, на клетки, что сопровождается частичной потерей физиологической активности. Значительно увеличивается расход электроэнергии. Экономически такой режим тоже оказывается неэффективным. Периодическая обработка суспензий, содержащих пульпу после цианирования и клетки микроорганизмов, осуществлялась путем вынесения колонки с

электродами за пределы биореактора, где происходил контакт микроорганизмов с пульпой. При этом устанавливается необходимый для воздействия электрического поля на биоминеральные суспензии режим течения жидкости. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что наблюдаемая в результате воздействия электрического поля на систему клетка-цианид-среда интенсификация разложения цианида представляет собой не простое сложение двух процессов - электролиза и биодеструкции, а сложный сопряженный процесс. Воздействие поля на клетку некоторые авторы связывают с ее поляризацией, что выражается в увеличении трансмембранного потенциала клетки [75]. Для цианидсодержащих растворов этот момент может иметь особое значение, поскольку известно, что введение цианидов в клеточную суспензию сопровождается снижением трансмембранного потенциала. Клетки, находившиеся в контакте с цианокомплексами и обработанные одновременно электрическим полем, не только не инактивировались, но впоследствии оказались более жизнеспособными, нежели клетки, находившиеся в контакте с цианидами, не обработанные электрическим полем. При последующих пересевах на цианидсодержащих растворах прирост биомассы обработанных электрическим полем клеток был более интенсивный, чем в контрольных растворах. Можно предположить, что в процессе электроадаптации повышается устойчивость микроорганизмов к воздействию неблагоприятных факторов.

Роль электрического поля сводится к интенсификации процесса деструкции за счет: а) формирования клеточно-минеральных агрегатов; б) электроактивизация и электроадаптации микроорганизмов к присутствию в среде клеточных ядов и ингибиторов роста; в) облегчения распада трудно разлагаемых комплексов цианидов в присутствии микроорганизмов. Наложение внешнего электрического поля на очищаемую систему может привести как к интенсификации процесса биодеструкции цианидов, так и к противоположному результату, т.е. к гибели культуры деструктора и ухудшению показателей процесса при неправильно выбранном режиме электроадаптации. Поэтому при разработке технологического процесса микробного обезвреживания очень важно правильно выбрать режим потенциалов, при которых поле оказывает стимулирующее действие на процесс разрушения цианидов микроорганизмами и при этом соблюдается минимальный расход электроэнергии.

8.2. Разработка и испытания биоколлоидной технологии обезвреживания цианидов в лабораторных условиях

Методика исследования. Цель научных исследований состояла в отборе наиболее активных культур-деструкторов цианидов, пригодных для использования в коллоидно-биотехнологическом процессе обезвреживания цианидов в хвостовых пульпах золотоизвлекательной фабрики, и в выборе оптимальных условий взаимодействия клеток с цианидами в стоках, обеспечивающих наибольшую эффективность процесса обезвреживания.

Для достижения цели была разработана методика исследований в лабораторных условиях, включающая в себя следующие работы.

Для осуществления способа очистки сточных вод от цианидов был использован штамм-деструктор *Pseudomonas fluorescens* ВКПМ В-5040. Штамм выделен из сточных вод Марджанбулакской ЗИФ.

Культурально – морфологические признаки штамма. Клетки представляют собой грамтрицательные подвижные палочки размером 2-2,5х0,4-0,5 мкм. Капсульность клеток отсутствует. Клетки спор не образуют. Мясопептонный агар (30 °С 24 ч). Образуют мелкие не прозрачные колонии округлой формы, слегка выпуклые. Край слабоволнистый. Цвет желто-зеленый, образует пигмент, диффундирующий в среду. Структура однородная, мелкозернистая. Консистенция вязкая. При встряхивании на качалке образует равномерное помутнение. При стоянии пленка не образуется.

Физиолого-биохимические признаки штамма: аэроб, температурный диапазон роста 20-32°С, оптимальная температура роста 28-30°С, максимальная скорость роста при 30°С, не растет при 42°С и плохо растет при 4°С, оптимум pH 8,5-10, желатину разжижает, крахмал не гидролизует. Нитраты восстанавливает до нитритов, растет в присутствии 5 и 7% NaCl. Хорошо хранится в литофильно высушенном состоянии. Генетические особенности - прототроф.

Агаризованная минеральная среда (30°С, 24ч.) следующего состава (г/л): K_2HPO_4 -1, KH_2PO_4 -2, $MgSO_4$ -0,3, NaCl-0,1, Na_2CO_3 -0,5, пентон-0,5, глюкоза-2, NaCN-0,1 Na_3AsO_4 -0,5, агар-агар -20, вода до 1 л. Показатель pH 9-9,5.

В основу разработанной методики положены выявленный неожиданный эффект глубокого (на уровне ПДК) разрушения цианидов и одновременного извлечения благородных металлов при совместном использовании штамма микроорганизмов и анионообменной смолы.

Методика осуществляется следующим образом. Адаптация штамма деструктора к повышенным содержаниям цианидов, ионов тяжелых металлов и их соединений, мышьяка в природных условиях с дальнейшим его поддержанием в лабораторных условиях, путем многократных пересевов на агаризованных питательных средах, содержащих сточную воду. В 1л осветленных сточных вод, содержащих определенное количество цианидов и сопутствующих ионов элементов (цианиды-186 мг/л, золота 0,04 мг/л, мышьяка 500 мг/л) вводят 160 мг биомассы «чистой культуры» *Pseudomonas fluorescens* ВКПМ В-5040, перемешивают и распределяют биосуспензию в камерах 1-5. В камеру 5 вводят 1,5 г смолы АМ-2Б в ОН⁻ форме. В камеру 1 опускают два графитовых электрода, соединенных с источником питания постоянного тока. Затем с помощью перистальтического насоса включают перекачку жидкости между камерами. На электроды подают поле напряженностью 1,0 В/см. Культивирование проводят при температуре 28 °С, pH 9,5 и постоянном перемешивании током воздуха. В процессе очистки отбирают пробы жидкости для анализа на содержание цианидов. После достижения порога ПДК по цианидам из колонки 5 извлекают ионообменную смолу, промывают водой и анализируют на содержание золота.

Продолжительность процесса 36 ч, остаточное содержание цианидов 0,1 мг/л, извлечение золота 38 мкг из 1 л сточных вод. Для перехода в режим протока схема размыкается и в камеру 1 начинает поступать неочищенная сточная вода. Скорость протока 42 мл/ч. В течение 3 суток эксперимента при поддержании скорости протока 42 мл/ч остаточное содержание цианидов в очищенной сточной воде оставалось на уровне 0,1 мг/л.

Показатели процесса: за 10 ч разрушается 65 % от исходного содержания цианидов, за 23 ч 94,7 %, а за 34 ч можно достигнуть порога предельно допустимой концентрации, т.е. снизить содержание цианидов до 0,1 мг/л. В пульсе процессы протекают интенсивной за счет иммобилизации клеток на частицах твердой фазы и повышения выживаемости и скорости

размножения в гетерогенном состоянии. При наличии в пульпе одновременно 120 мг/л цианидов и около 100 мг/л мышьяка микроорганизмы оказываются в стрессовой для них ситуации и процесс несколько тормозится за счет дополнительной адаптации культуры к таким условиям. Однако и в этом случае длительность процесса очистки не превышает 46 ч. В подобной ситуации рекомендуется выращивать чистую культуру на среде 5М, обогащенной мышьяком соответствующих концентраций.

Разработка технологии деструкции. Установка для биологического разрушения цианидов включает пять камер. Камера 1 емкостью 0,1 л предназначена для периодической обработки очищаемой системы электрическим полем и снабжена двумя электродами из инертного материала (графит, уголь). Камера 2 емкостью 1 л служит для культивирования микроорганизмов на сточных водах. Камеры 3 и 4 емкостью 0,5 л промежуточные и служат для регулирования скорости потока. Камера 5 емкостью 0,3 л снабжена днищами и служит для контактирования очищаемой системы с ионообменной смолой и микроорганизмами. Прекачка между камерами осуществляется с помощью системы перистальтических насосов и эрифтов.

Выращенную на минеральной питательной среде «чистую культуру» отделяли методом центрифугирования, взвешивали, разбавляли сточной водой и распределяли в камерах 1-5. В камеру 5 помещали навеску ионообменной смолы АМ-2Б в ОН форме. Во всех камерах перемешивание осуществляли током воздуха: рН 9,5-10,5, температура 25-32 оС. Напряженность электрического поля – 0,5-2,0 В/см. Каждый час отбиралась проба, твердую фазу осаждали на центрифуге, надосадочную жидкость анализировали на содержание цианидов. После достижения порога ПДК смолу отделяли от очищенной сточной воды и анализировали на содержание золота методом сжигания и атомно-абсорбционного анализа.

Предлагаемый способ проверен в проточном режиме на сточных водах Марджанбулакского ЗИФ, содержащей от 60 до 400 мг/л цианидов, 0,02-0,05 мг/л золота, 1,1-2,5 мг/л серебра и до 0,3% мышьяка.

В табл. 8.4 приведены результаты исследований по утилизации цианидов методом их биодеструкции с использованием бактериальной культуры *Pseudomonas fluorescens* ВКПМ В-5040.

Таблица 8.4

Результаты исследований по утилизации цианидов методом биодеструкции

Объект очистки	Состав очищаемой системы, мг/л	Напряженность, В/см	Время контакта, ч	Остаточное содержание цианидов, мг/л	Извлечение золота, мкг
Осветленные сточные воды	Цианиды 186 Золото 0,04 Мышьяк 500	1,0	10	66	12,4
Осветленные сточные воды	То же	1,0	23	10	21,8
Осветленные сточные воды	«-»	1,0	36	0,1	38
Пульпа	Цианиды 120 Золото 0,04 Мышьяк 500	0,5	40	0,1	37,9
Пульпа	Цианиды 120 Золото 0,04 Мышьяк 1000	0,5	46	0,1	38,2
Пульпа	Цианиды 120 Золото 0,04 Мышьяк 500	2,0	32	0,1	38,1
Пульпа	То же	-	60	0,1	37,6
Пульпа	«-»	0,3	50	0,1	37,7
Пульпа	«-»	3,0	40	1,8	30,1

Результаты исследований показывают, что оптимальным временем для биодеструкции и извлечения золота является 32-46 ч. За меньшей промежуток времени невозможно достичь нужного эффекта, большая продолжительность нецелесообразна в связи с обеднением субстрата.

Приведенные примеры показывают преимущества предлагаемого способа по сравнению с известными способами:

- обеспечение возможности очистки сточных вод в присутствии соединений мышьяка за счет подбора специального штамма-деструктора *Pseudomonas fluorescens* ВКПМ В-5040;
- обеспечение высокой степени очистки сточных вод (на уровне ПДК 0,1 мг/л);
- значительная интенсификация процесса разрушения цианидов за счет комбинирования биологической очистки с биологической сорбцией и сорбцией на ионообменных смолах, а также за счет обработки биосуспензии электрическим полем. Время контактирования сокращается до 32-46 ч;

- обеспечение возможности доизвлечения золота и серебра как из осветленных, так и неосветленных сточных вод с низким содержанием золота 0,02-0,5 мг/л.

Таким образом, на основании исследований разработан способ очистки цианидсодержащих сточных вод (Авторское свид. № 1835809, от 13.10.92 г.), предусматривающий введение в емкости с очищаемой водой культуры микроорганизмов, отличаю-

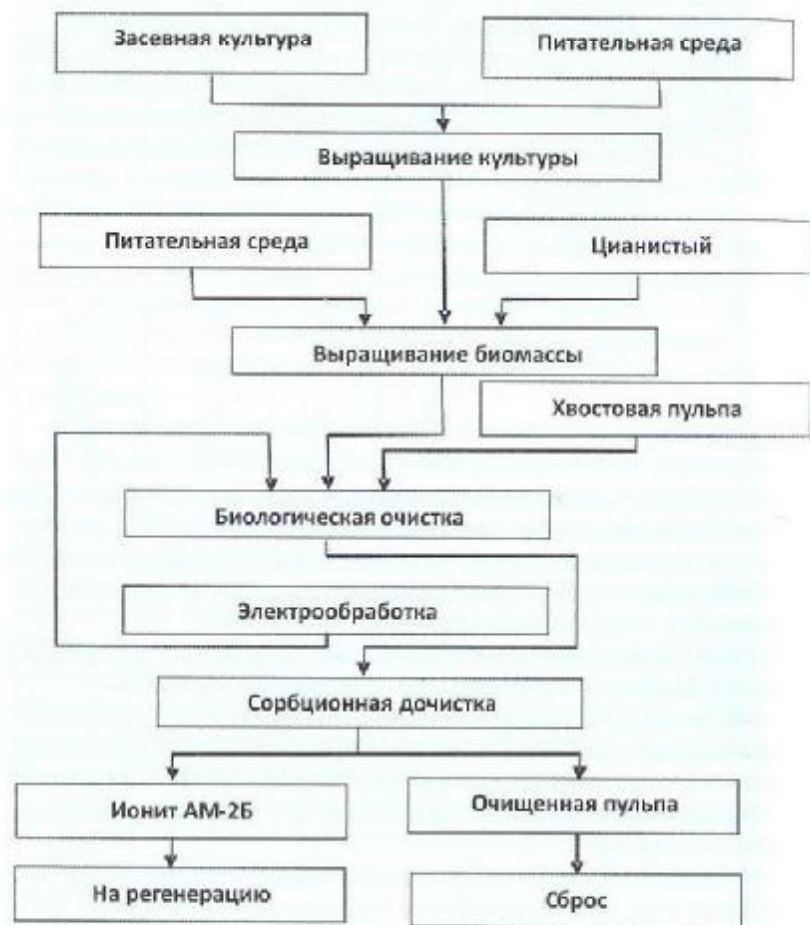


Рис. 8.19. Технологическая схема процесса микробной очистки сточных вод золотоизвлекательных фабрик от цианидов

щийся тем, что с целью ускорения процесса очистки в качестве микроорганизма используют бактерии штамма *Pseudomonas fluorescens* ВКПМ В-5040, иммобилизованные на анионообменной смоле, при этом в емкости дополнительно создают напряженность электрического поля, равную от 0,5-2,0 В/см.

Питательной средой для микроорганизмов-деструкторов служат цианидсодержащие техногенные растворы с незначительными добавками углеводов и фосфатов (или без них).

Разработанная принципиальная технологическая схема процесса очистки цианидсодержащей хвостовой пульпы с помощью микроорганизмов приведена на рис. 8.19.

Процесс биологической очистки технологических сточных вод золотоизвлекательной фабрики от цианидов до значений ПДК (0,1 мг/л) включает следующие последовательные операции:

- производство биомассы бактерий для засева в биореакторы;
- культивирование микроорганизмов в биореакторах с очищаемой пульпой;
- биологическая очистка и одновременное проведение периодической обработки электрическим полем цианидсодержащих растворов с находящимися в них микроорганизмами;
- дополнительная сорбционная доочистка сточных вод от трудноразрушаемых цианидов с помощью ионнообменной смолы и микроорганизмов.

Биоразложение цианидов в сточных водах можно проводить в двух вариантах: периодическом и проточном. Вторым является более предпочтительным ввиду того, что при культивировании микроорганизмов в замкнутом объеме происходит истощение сточных вод по субстрату, а также насыщение его собственными метаболитами - ингибиторами роста, в результате чего биодеструкция тормозится, что было подтверждено проведенными нами лабораторными испытаниями.

Разработан ряд конструкций лабораторных установок, в которых может быть реализован процесс очистки цианидсодержащих сточных вод с участием микроорганизмов. Схема лабораторных установок включает узел собственно биологического разложения цианидов, а также узлы, где сточная вода с находящимися в ней микроорганизмами подвергается различным физико-химическим воздействиям (сорбция, обработка электрическим полем).

Лабораторные испытания были проведены на опытной однокамерной установке, на которой были отработаны технологические параметры процесса цианодеструкции в режиме периодической очистки и получены положительные результаты. Однако данная установка обладала существенным недостатком, не позволяющим эксплуатировать ее в проточном режиме и производить очистку до уровня ПДК с хорошими кинетическими показателями. При такой конструкции постоянно существовала угроза попадания неочищенной пульпы в обезвреженный сток, что не обеспечивало надежность процесса. Один из разработанных нами вариантов лабораторной установки для биологического разрушения включает три камеры в случае периодической очистки, и пять в случае непрерывной очистки.

Была испытана также конструкция опытной установки. Это пятикамерная, прямоугольной формы проточная емкость, общий проточный объем которой приблизительно 30 л. Каждая из пяти камер была оборудована малыми проточными камерами, в которые помещались графитовые электроды и производилась очищаемой сточной воды с микроорганизмами и постоянным электрическим полем. Напряженность поля составляла 0,5-2,0 В/см. Перемешивание осуществлялось с помощью барботеров, расположенных на дне емкости. На выходе из биореактора располагается колонка с ионообменной смолой АМ-2Б в ОН-форме. Смолу поддерживали во взвешенном состоянии путем барботажа.

Испытания на данной установке проводили следующим образом: выращенную в колбах на качалке на питательной среде 5М «чистую культуру» отделяли центрифугированием от культуральной жидкости и ресуспендировали в сточной воде; полученную биосуспенсию вводили в качестве инокулята в пятикамерную емкость, наполненную сточной водой, из расчета 0,4-0,6г/л (в пересчете на сухой вес клеток). После этого начинали прокачивать жидкость через все емкости, включая камеры электрообработки, а вытекающий из последней камеры поток возвращали в первую камеру. Этот процесс повторяли до тех пор, пока не происходило значительное снижение уровня содержания цианидов (2-6 мг/л).

Затем обработанная в камерах вода подавалась в колонку с ионообменной смолой; после достижения порога ПДК (0,1 мг/л) цепь размыкали и вся система переводилась в проточный режим со скоростью, обеспечивающей поддержание уровня

ПДК. При исходном содержании цианидов в сточной воде до 70 мг/л и при данной конструкции установки удавалось прокачать в сутки до 30 л сточных вод, т.е. один объем биореактора в сутки. Для более высоких исходных содержаний цианидов этот промежуток времени, соответственно, удлиняется.

При проведении испытаний данной установки были выявлены некоторые конструктивные недостатки: на установке были получены хорошие показатели процесса очистки осветленных сточных вод, однако в случае пульпы (соотношение Т:Ж=1:2), содержащей быстроседimentирующие частицы, благодаря особенностям конструкции, не удавалось обеспечить полное перемешивание. Создавались застойные зоны, особенно в узких карманах, в которых были помещены электроды.

Более совершенной в этом плане оказалась установка, состоящая из трех биореакторов, трех колонок электрообработки, сорбционной колонки, дозатора пульпы, источника электрического тока. Установка была оборудована системой перекачки воды с помощью аэролифтов таким образом, что это позволяло более качественно и надежно работать с пульпой.

8.3. Промышленные испытания разработанной биокolloидной технологии обезвреживания цианидов с получением дополнительной продукции из хвостовых пульп ЗИФ

Испытания проводились на текущих необезвреженных хвостах процесса цианирования. В период запуска установки была выращена биомасса микроорганизмов-циано-деструкторов. Культивирование осуществлялось в культиваторах бактерий емкостью 0,005м³ - 2шт, 0,025м³ - 3шт, 0,3м³ - 3шт путем последовательных пересевов. Для выращивания биомассы использовали питательную минеральную среду с добавками глюкозы. Удельный расход реагентов при интенсивном культивировании микроорганизмов-деструкторов, используемых для микробного разрушения цианидов, приведен в табл. 8.5.

Температура для интенсивного культивирования бактерий поддерживалась на уровне 27-30°С. Контроль за температурой осуществлялся с помощью датчиков, установленных в верхней части культиваторов бактерий и вторичного самопишущего прибора КСМ-2.

Таблица 8.5

Расход реагентов

Наименование реагента	Расход в период запуска, кг/м	Удельный расход реагентов в проточном режиме, кг/м ³	
		при потоке пульпы 10 м/с	при потоке пульпы 16 м/с
Калий фосфорнокислый двузамещенный	3,4	0,050	0,031
Калий фосфорнокислый однозамещенный	6,8	0,100	0,055
Магний сернокислый	1,02	0,015	0,009
Натрий хлористый	0,34	0,005	0,003
Натрий углекислый	1,70	0,025	0,015
Глюкоза	6,8	0,100	0,055
Натрий цианистый	0,17	0,0025	0,0015

Удельный расход биомассы определяли из расчета ее количества, выращенного в культиваторах и используемого для подпитки биореакторов проточном режиме очистки. При скорости подачи пульпы 10 м/сутки удельный расход биомассы составил 0,06 кг/м³, а при скорости подачи пульпы 16 м³/сутки – 0,037 кг/м.

Выращенная в культиваторах бактериальная биомасса подавалась в реактор биодеструкции цианидов, предварительно наполненный дробью, который также использовали для наработки биомассы в период запуска установки. Среднее содержание биомассы в биосuspензии составляло 1,2 г/л.

Контроль за эффективностью процесса очистки на протяжении испытаний осуществляли путем периодического отбора проб из третьей секции биореактора, а также в хвосте процесса после сорбционной колонны. В табл. 8.6 приведены результаты химического анализа жидкой фазы хвостовой пульпы Марджанбулакской ЗИФ до и после биологической очистки. Концентрация цианидов и тиоцианатов по результатам аналитического контроля за процессом биологической очистки цианидосодержащей хвостовой пульпы Марджанбулакской ЗИФ

снижалась до «не обнаружено». В период испытаний в необезвреженной хвостовой пульпе фабрики концентрация цианидов колебалась - от 50,0 мг/л до 6,0 мг/л, тиоцианатов - от 70,4 мг/л до 19,5 мг/л. Причиной значительных колебаний концен-

Таблица 8.6

Состав хвостовой пульпы

Наименование элементов и соединений	Концентрация соединений, мг/л	
	до обезвреживания	после обезвреживания
pH среда	11,3	7,6
Кальций	12,0	116,0
Магний	21,9	24,32
Оксид натрия	410,0	320,0
Оксид калия	57,0	188,0
Сульфаты	605,9	668,4
Хлориды	184,0	136,3
Цианиды	30,9	Не обнаружено
Тиоцианиды	50,4	Не обнаружено
Ферроцианиды	17,2	3,0
Медь	6,25	0,11
Цинк	0,39	0,39
Железо	5,2	1,3
Мышьяк	6,5	2,0
Сурьма	0,5	0,5
Золото	0,2	0,03
Серебро	0,26	0,01

трации цианидов явились технологические нарушения в процессе переработки руды, в частности, недостаточных количеств защитной щелочи (извести) или ее полное отсутствие. Особо следует отметить тот положительный факт, что наряду с деструкцией цианидов происходила деструкция тиоцианат-ионов, их концентрация за счет биодеструкции снижалась до значений менее 0,1 мг/л.

В связи с возможностью снижения pH в пульпе в процессе биологической очистки постоянно возникал вопрос - насколько велика опасность загрязнения воздуха за счет образования легколетучего HCN. Для того, чтобы ответить на этот важный практический вопрос в процессе опытно-промышленных испытаний осуществлялся контроль за содержанием цианидов в газовой фазе. Для этого с помощью компрессора через раствор NaOH с заданной производительностью прокачивали воздушную среду, взятую непосредственно внутри герметично закрытого биореактора. Как показали результаты анализов при содержании цианидов 56,7 мг/л в очищаемой пульпе и pH=7,5, количество цианидов в отходящей газовой фазе составило не более 9 мг/м, что было значительно ниже уровня предельно допустимых концентраций. Полученные результаты наглядно свидетельствовали о том, что процесс микробного разрушения цианидов в области нейтральных слабощелочных pH не сопровождается улетучиванием цианидов в виде цианистого водорода. Использование цианид-ионов в качестве субстрата для питания клеток препятствовало протеканию этого процесса и накоплению HCN в газовой фазе.

До доведения концентрации цианидов и тиоцианатов в хвостовой пульпе до норм ПДК (0,1 мг/л) для водоемов культурно-бытового назначения и 0,05 мг/л - для рыбохозяйственных водоемов была испытана ионообменная доочистка с использованием свежего анионита AM-2B в OH-форме и получены хорошие результаты. При этом концентрация цианидов в хвостовой пульпе была снижена до «не обнаружено»...0,27 мг/л, тиоцианатов - до 0,05-0,84 мг/л.

Как показали результаты испытаний, при высоком исходном содержании цианидов (более 70 мг/л) или наличии ингибиторов роста клеток, когда воспроизводство биомассы клеток в цианидосодержащей сточной воде, и соответственно, скорость биологической цианидодеструкции несколько снижалась, необходимо было осуществлять подпитку биореактора клеточной суспензией из 100-литрового ферментера. Частота подпитки устанавливалась опытным путем, исходя из содержания цианидов и тиоцианатов в обеззоленной хвостовой пульпе, и величины pH в стоке.

На опытно-промышленной мобильной установке нами была проведена серия укрупненных испытаний на хвостовых пульпах Марджанбулакской ЗИФ. Полученные результаты позволили определить основные технологические показатели процесса в условиях полупромышленных испытаний, испытать оборудование, входящее в комплект установки, и выдать рекомендации по усовершенствованию устройства.

Полученные в процессе опытно-промышленных испытаний результаты свидетельствуют о высокой степени готовности разработанной биотехнологии обезвреживания цианидов в хвостовых пульпах золотоизвлекательных фабрик.

Представленные в настоящей главе данные позволяют рекомендовать технологию биологической очистки цианидсодержащей хвостовой пульпы ЗИФ к промышленному использованию.

Исследование возможности извлечения золота и серебра из хвостовых растворов МЗИФ. Исследована возможность доизвлечения золота из раствора прудка. Рассмотрены следующие варианты уменьшения содержания золота в сбросных пульпах с одновременным его доизвлечением:

1. Оптимизации существующих технологических режимов сорбции ($V_{см} / V_{пульпы}$).
2. Возвращение оборотного раствора прудка в процесс сорбции.
3. Доизвлечение золота из раствора из сернокислых сред.
4. Сорбция золота из раствора на смоле AM-2B после деструкции цианидов.

В настоящее время на МЗИФ применяется первый и второй вариант.

В качестве альтернативного варианта был разработан способ извлечения золота из растворов (Авторское свид. №301294 от 02.11.1989 г.) путем добавления аммиака или серной кислоты.

Смола AM-2B промышленностью выпускается в СI форме. Перевод ее в другую форму осуществляется обработкой анионита растворами с определенными содержаниями анионов. Например, для перевода анионита AM-2B в сульфат форму

смолу загружают в 2н раствор серной кислоты и выдерживают в течение 20 мин. Затем ионит отделяют от раствора, промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на сульфат-ионы. Такую смолу применяют для изучения сорбции золота из сернокислых растворов. Подобным образом ионит можно перевести в другие формы.

подавляющее большинство ионообменных разделений выполняются динамическим (колоночным) методом. Колоночный метод предусматривает движение раствора навстречу движущемуся слою ионита. В такой системе раствор и ионит движутся по принципу непрерывного противотока. Для проведения лабораторного исследования была изготовлена колонка из стекла при соотношении высоты к диаметру 10:1 ($h=50$ мм, $d=5$ мм), которые содержали до 100 мг анионита (размер зерен смолы 100 меш).

Для выявления селективности анионита АМ-2Б по отношению к золоту изучалась ее сорбция в зависимости от соотношения ионит - раствор, при различной скорости протекания раствора через анионит, ее сорбция в зависимости от формы ионита и концентрации различных кислот и раствора аммиака.

Зависимость степени сорбции золота от концентрации серной кислоты и аммиака показывает что в интервале содержания 0,1 – 10Н наблюдается одинаковая степень сорбции. Очевидно, золото образует с сульфатами комплексные соединения анионного типа, которые количественно сорбируются смолой из слабых и высоких концентраций серной кислоты. Подобный опыт проведен по сорбции золота на анионите из аммиачных растворов. Золото количественно сорбируется из слабых и высоких концентраций аммиака.

При pH 8-9 указанные элементы находятся в виде цианистых комплексов. Определена устойчивость цианидных комплексов металлов с сорбцией анионитом АМ-2Б путем подкисления раствора «прудка» серной кислотой до pH-3,5. Установлено, что цианиды серебра, цинка, никеля, меди и кальция разрушаются в течение 60 мин и переходят в катионную форму, а цианидные комплексы золота и кобальта в этих условиях более устойчивы чем цианиды серебра, меди, никеля, цинка, кальция и поэтому цианидные комплексы золота и кобальта сорбируются анионитом АМ-2Б, вследствие чего их емкость на анионите превышает емкость Ag, Zn, Cu, Ni в десятки раз.

Для проведения укрупненно - лабораторного исследования цианистые растворы «прудка» предварительно подкисляли серной кислотой до pH 2,9-3,5 и со скоростью 6 мл/мин пропускали через колонку ($h=200$ мм, $d=10$ мм), заполненную анионитом АМ-2Б (10г) в сульфат форме. Через анионит пропущены 260 л раствора «прудка». Содержание золота в растворе до сорбции – составляло 0,1мг/л, а после сорбции 0,02 мг/л. Соотношение ионит-раствор = 1: 26000. При указанных условиях динамическая емкость ионита по золоту равнялась 2,5мг/г смолы.

Проведено укрупненное лабораторное испытание предложенного способа. Через анионит (вес – 100 г) пропущен 1700 л раствор со скоростью 40-50 мл/мин. Содержание золота в исходном растворе «прудка» до сорбции было 0,1 мг/л, а после сорбции – 0,02 мг/л. Динамическая объемная емкость анионита по золоту составляла 1,7 мг/г ионита. При подкислении щелочных растворов «прудка» серной кислотой удается разрушить цианистые комплексные соединения меди, никеля, цинка, серебра, кальция и других элементов, снизить их сорбируемость и повысить сорбируемость золота анионитом АМ-2Б.

Таблица 8.7

Результаты исследований по докзвлечению золота

Наименование проб	Ед. изм.	Au	Ag	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As
Сорбция из цианистого р-ра (исх. р-р, pH 8-9)	мг/л	0,1	0,12	1,9	0,5	0,5	0,6	0,4	2,0
Хвосты сорбции	мг/л	0,03	0,06	1,2	0,1	0,3	0,2	0,1	1,4
Емкость ионита	мг/г	0,6	0,22	2,2	1,2	2,1	1,5	1,5	2,0
Сорбция из сернокислых сред (исх. р-р, pH-3,5)	мг/л	0,1	0,12	4,9	0,5	1,5	0,6	0,4	6,0
Хвосты сорбции	мг/л	0,02	0,09	4,8	0,3	1,4	0,6	0,3	5,8
Емкость ионита	мг/г	1,2	0,22	0,1	1,2	0,12	0,05	0,6	0,9
Сорбция после биохимической очистки (исх. р-р, pH 6-7)	мг/л	0,2	0,26	5,2	0,8	1,9	6,25	0,4	6,5
Хвосты сорбции	мг/л	0,03	0,01	1,3	0,7	1,0	0,11	0,4	2,0
Емкость ионита	мг/г	0,8	1,2				6,8	0,001	4,0

Результаты сравнения методов извлечения золота из оборотного раствора путем сорбции из щелочных сред, подкисления раствора серной кислотой до pH 3,5 и после биодеструкции цианидов приведены в табл. 8.7.

Недостатком применения способа извлечения золота из сернокислых растворов является неизбежное загрязнение воздуха за счет образования легколетучего HCN при подкислении щелочного раствора до pH 3,5.

Среди рассмотренных вариантов наиболее перспективным можно считать технология биодеструкции цианидов с последующей сорбцией неразрушившихся цианидных комплексов на ионите АМ-2Б, так как в процессе биодеструкции цианидные комплексы элементов трудно разрушаются. Учитывая, что степень разрушения цианидных комплексов различных элементов отличается по кинетике разрушения, что позволяет сорбировать цианидный комплекс золота на анионите.

ГЛАВА 9

УПРАВЛЕНИЕ ПЕРЕРАБОТКОЙ ОТХОДОВ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

- 9.1. *Гравитационное обогащение забалансовых руд месторождения Мурунтау*
- 9.2. *Оценка возможности извлечения золота из вторичного сырья Марджандулакского золотоизвлекательного участка*
- 9.3. *Кучное выщелачивание золота из забалансовых руд месторождения Мурунтау*
- 9.4. *Бактериальное выщелачивание сульфидных золотосодержащих руд кучными способами*
- 9.5. *Утилизация магнитной фракции – промежуточного отхода производства*
- 9.6. *Оценка перспективы переработки отходов горно-металлургических производств*

В новых экономических условиях Узбекистан остро нуждается в переосмыслении стратегии использования своего природоресурсного комплекса. Тем более, что минерально-сырьевая база XXI века характеризуется дальнейшим истощением месторождений с относительно хорошим качеством полезных ископаемых. Это ведет к необходимости освоения природных и техногенных месторождений с бедным содержанием компонентов, разработка которых ранее считалась нецелесообразной.

Все вышесказанное в полной мере относится и к золотодобыче, где в промышленное производство в последние годы вовлекаются бедные и комплексные или полиметаллические руды.

9.1. Гравитационное обогащение забалансовых руд месторождения Мурунтау

К настоящему времени на руднике Мурунтау накоплено значительное количество забалансовых руд с содержанием золота 0,5-1,5 г/т [150] (табл. 9.1).

Производственная ценность и экономическая целесообразность вовлечения этих руд в переработку в закономерно ухудшающихся горнотехнических условиях непрерывно возрастает. Существующая на ГМЗ-2 схема переработки руд месторождения Мурунтау предусматривает гравитационное обогащение на отсадочных машинах с последующей доводкой концентрата на концентрационных столах и сорбционное цианирование хвостов гравитации с использованием ионообменной смолы. Извлечение в золотую головку не превышает 30%.

В исследуемых забалансовых рудах содержание сульфидов изменяется от 0,1 до 2%, мышьяка – от 0,02 до 0,07%, органического углерода – от 0,4 до 1,8%. Золото присутствует в виде двух разновидностей, одна из которых представлена частицами размером 0,05-0,15 мм, срastaющимися, главным образом, с нерудными минералами [150].

Частицы золота второй разновидности ассоциированы с сульфидами, преимущественно с арсенопиритом, и не вскрываются даже при измельчении до – 0,047 мм. Количественные соотношения указанных разновидностей зависят от содержания сульфидов.

Таким образом, уровень извлечения золота до некоторой степени зависит от выхода концентрата, а качеством концентрата

Таблица 9.1

Забалансовые руды карьера Мурунтау

Период обогащения	Показатели	2005			2006		2007			
		внешний склад №3 (инвальный ярус)	III рудная залежь (забалансовые руды)	III рудная залежь (балансовые руды)	внешний склад №3Б+4Б	внешний склад №3Д+4Д	I рудная залежь	вспомогательный склад №3+4	I рудная залежь	II рудная залежь
Породообразующие элементы (%):	SiO ₂	68,3	72,8	78	72,6	81,5	73,3	71,8	76,3	71,1
	CaO	2,7	2,1	1,4	0,9	0,8	1,7	1,9	1,7	1,8
	Fe ₂ O ₃	5	4,5	3,3	4,5	3,6	4,5	4,5	2,9	4,2
	MnO	0,1	0,05	0,05	0,06	0,05	0,06	0,07	0,04	0,07
	Al ₂ O ₃	14,7	15,4	11,7	15,7	9,5	16,5	18,5	10,4	14,8
	MgO	2,0	0,8	0,8	0,8	0,7	0,9	0,9	0,6	0,8
	TiO ₂	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5
	S _{эле}	0,32	0,48	0,56	0,18	1,2	0,61	0,82	0,51	0,62
	S _{органич}	0,25	0,42	0,52	0,12	1,15	0,56	0,77	0,47	0,58
	S _{сульфид}	0,07	0,06	0,04	0,06	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04
	CO _{2(об)}	1,1	1,5	1,3	0,59	1,1	1,1	1,0	1,3	1,3
	CO _{2(в)}	0,12	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
	Основной металл Au, г/т	1,25	1,24	2,45	1,4	1,03	1,26	1,52	1,23	0,93
	Сопутствующие элементы (г/т) Ni	22,8	37,9	25,3	40,7	32,6	35,9	34,5	28,5	34,5
	As	105	71	821	367	200	38	196	359	56
Co	24,2	29,9	23,8	33,1	28,1	33,5	33,1	24,7	33,8	
Zn	22,4	41,3	23	51,8	20,1	71,3	45,7	25	49,9	
Cu	20,3	29	27,2	40	24,2	35,5	36,3	31,8	31,1	
Cr	66,3	63	60,9	93,3	79,3	66,9	78,0	63,9	70,1	
Fe (%)	2,5	3,07	2,3	3,3	2,7	3,3	3,4	2,2	3,2	
Ag	0,34	0,22	0,53	0,32	0,23	0,23	0,24	0,35	0,22	

та можно управлять, изменяя степень его измельчения при доводке.

Результаты фазового анализа забалансовых руд месторождения Мурунтау по формам нахождения золота показывают возможность их переработки на ГМЗ-2 с достаточно высокими технологическими показателями. Лабораторные исследования (табл. 9.2) показывают, что при переработке забалансовых руд по существующей технологии, с измельчением до 80% класса – 0,071 мм, общее извлечение будет составлять около 89,5%.

Как известно, в последние годы на ряде месторождений золотокварцевой формации, локализованных в терригенных углеродсодержащих комплексах (Магаданская и Иркутская области, Россия), используется чисто гравитационная технология обогащения, реализуемая на центробежных аппаратах. Извлечение золота не превышает при этом 80ч85%, но увеличение потерь золота в сравнении с извлечением, достигаемым при работе по гравитационно-флотационной схеме, компенсируется исключением затрат на флотацию и удешевлением цианирования. Последнее объясняется не только резким (в 10 раз и более) сокращением выхода концентрата, но и тем, что в гравитационном концентрате, в отличие от флотационного, практически отсутствует сорбционно-активный углерод.

Таблица 9.2

Гравитационно-сорбционные свойства забалансовых руд карьера Мурунтау

Период Опробования	Наименование пробы	Извлечение золота на гравитации, %	Извлечение золота в про- цессе сорбци- онного циани- рования, %	Общее извлечение золота, %	Цианопо- ведение, г/т
2005 г.	Внешний склад №3 (южный зруе)	23,2	83,3	87,2	266,0
	111 рудная залежь (забалансовая руда)	37,9	82,1	88,9	272,0
	111 рудная залежь (балансовая руда)	24,9	92,4	94,3	272,0
2006 г.	Внешний склад 3Б+4Б	26,4	84,5	88,6	279,0
	Внешний склад 3Д+4Д	27,2	82,7	87,4	261,0
	1 рудная залежь (2006 г.)	31,7	85,1	89,8	277,0
2007 г.	Внешний склад 3+4	34,9	86,3	91,1	278,0
	1 рудная залежь (2007 г.)	30,9	86,4	90,6	268,0
	11 рудная залежь	31,2	82,0	87,6	275,0

Поэтому была проведена оценка возможностей обогащения забалансовых руд с использованием интенсивной гравитации на центробежных аппаратах. Эксперименты по гравитационному извлечению золота из забалансовых руд месторождения Мурунтау проводились на лабораторном концентрате КС-МДЗ в замкнутом цикле с доизмельчением хвостов до – 0,1 мм (рис. 9.1).



Рис. 9.1. Лабораторный концентратор КС-МДЗ

Извлечение золота в концентрат, в зависимости от минерального состава руд, изменялось в диапазоне от 62 до 88 % содержание золота в хвостах от 0,38 до 0,1 г/т. Однако для большей части забалансовых руд извлечение золота в гравитационный концентрат не ниже 80 % при содержании золота в хвостах 0,10ч 0,18 г/т.

Извлечение золота обнаруживает обратную корреляцию с содержанием мышьяка. Исключение составляют руды со значительным (3:4%) содержанием несulfидного железа (магнетита), из которых не удалось извлечь более 62% золота.

Выход концентрата во всех опытах составлял 3,0ч3,5%. При гравитационной доводке концентрата в головку удаётся извлечь до 67% от исходного. Целесообразность этой операции должна быть определена экономическими расчётами.

Сорбционное цианирование гравитационных концентратов, полученных из забалансовых руд, позволяет извлечь в цианистый раствор около 98% золота.

Исходя из вышеприведенных исследований, можно констатировать следующее:

- при переработке основной массы забалансовых руд месторождения Мурунтау показана принципиальная возможность использования центробежной концентрации с получением отвальных по золоту хвостов гравитации при извлечении золота в концентрат не ниже 80% с выходом концентрата 3,0ч3,5%;
- сорбционное цианирование гравитационных концентратов, полученных из забалансовых руд, позволяет извлечь в цианистый раствор около 98% золота, а при гравитационной доводке концентрата в головку – не более 67% золота.

9.2. Оценка возможности извлечения золота из вторичного сырья Марджанбулакского золотоизвлекательного участка

Современное развитие методов извлечения благородных металлов позволяет рассмотреть возможность их извлечения из вторичного сырья, т.е. из отходов золотоизвлекательных фабрик и заводов.

Научно-исследовательские работы по оценке возможности извлечения золота из вторичных твердых и жидких отходов производства являются актуальной задачей гидрометаллургического производства с целью увеличения сырьевой базы горнорудной промышленности Узбекистана

В течение длительного времени на фабрике перерабатывали смешанные руды из двух месторождений (Марджанбулак и Зармитан), с исходным содержанием золота в руде 4-12 г/т. Хвостохранилища Марджанбулакского золотоизвлекательного участка (МЗИУ) Южного рудоуправления (ЮРУ) комбината занимают площадь 30 га, и на нём находятся переработанные отходы массой порядка 7 млн.т. Анализ существующих данных показывает отсутствие информации о пространственном и объемном распределении золота в твердой фазе хвостохранилища.

С целью изучения распределения золота, серебра и элементов платиновой группы в твердой фазе хвостохранилища МЗИУ ЮРУ комбината и оценки возможности извлечения золота по действующей схеме сорбционного цианирования МЗИУ ЮРУ сотрудниками ЦНИЛ НГМК были отобраны пробы по сети 40x40 м (210 точек) и 10x10 м (300 точек). Глубина отбора – 1-2-3-5 м. Из более 50 точек отобраны усредненные пробы (шагом по 3 м) до глубины 25 м. Общее количество проанализированных проб составляет более 1500.

Содержание золота определяли методом пробирного анализа из трех определений. Содержание серебра определяли методом атомно-абсорбционного анализа, железа методом рентгеноспектрального анализа по методике ЦНИЛ НГМК. Методом нейтронно-активационного анализа с использованием реактора сотрудниками Института ядерной физики АН РУз определялись содержание железа, серебро (150 проб) платины и палладия (50 проб). Предел обнаружения палладия и платины мето-

дом нейтронно-активационного анализа составляет 0,001 и 0,01мкг соответственно. Среднеквадратичная погрешность анализа (Sr) составляет для Pd 0,2-0,3 %, Pt – 0,3-0,4 %.

Изучено пространственное распределение золота на различных глубинах хвостохранилища. Карты распределения золота в глубинах 1-3 м (разрез А, В и С) приведены на рис. 9.2. Найдено неоднородное распределение золота по глубинам залегания продукта хвостохранилища. Низкое содержание золота (0,4ч0,8 г/т) приурочено к приповерхностной зоне хвостохранилища и к участкам недавнего складирования отходов. Найдены локальные объемные участки хвостохранилища с повышенным содержанием золота (1,2ч1,6 г/т).

Общий объем проб с содержанием золота 1,0 -2,5 г/т по глубинам 1, 2, 3, 4, 5 м составляет 3, 15, 30, 50, 60 % соответственно, среднее содержание золота по хвостохранилищу составляет 0,9 г/т.

Содержание платины и палладия в твердой фазе хвостохранилища в пробах отобранных из различной глубины показывают, что содержание платины больше чем палладия в 2-3 раза и находится на уровне их кларкового содержания, что не является основанием для их дополнительного извлечения из вторичного сырья.

Из данных результатов анализов (600 проб) рассчитывали средние арифметические значения: для золота - 0,92 г\т, серебра- 4,52 г\т, мышьяка - 0,11 %, железа 0,4%. Коэффициенты корреляции золота с серебром, мышьяком и железом составляют: 0,3; 0,4; 0,2 соответственно, при этом коэффициент регрессии (r_{xy}) принимает максимальное значение на поверхности хвостохранилища (1-3 м).

Изучение форм нахождения металлов в хвостовых растворах МЗИУ показывают, что все примеси (металлов) находятся в виде цианистых комплексов: $[Au(CN)_2]^-$; $[Ag(CN)_2]^-$; $[Zn(CN)_4]^{2-}$; $[Ni(CN)_4]^{2-}$; $[Co(CN)_4]^{2-}$; $[Cu(CN)_3]^-$; $2[Fe(CN)_6]^{4-}$ и др, которые устойчивы в щелочных растворах.

В связи с этим концентрирование малых количеств золота (ниже 0,08 мг/л) из растворов хвостохранилища путем сорбции анионитами невозможно, так как все выше перечисленные цианидные комплексы примесных металлов будут сорбироваться ионообменной смолой и тем самым снижать емкость анионита по отношению к золоту.

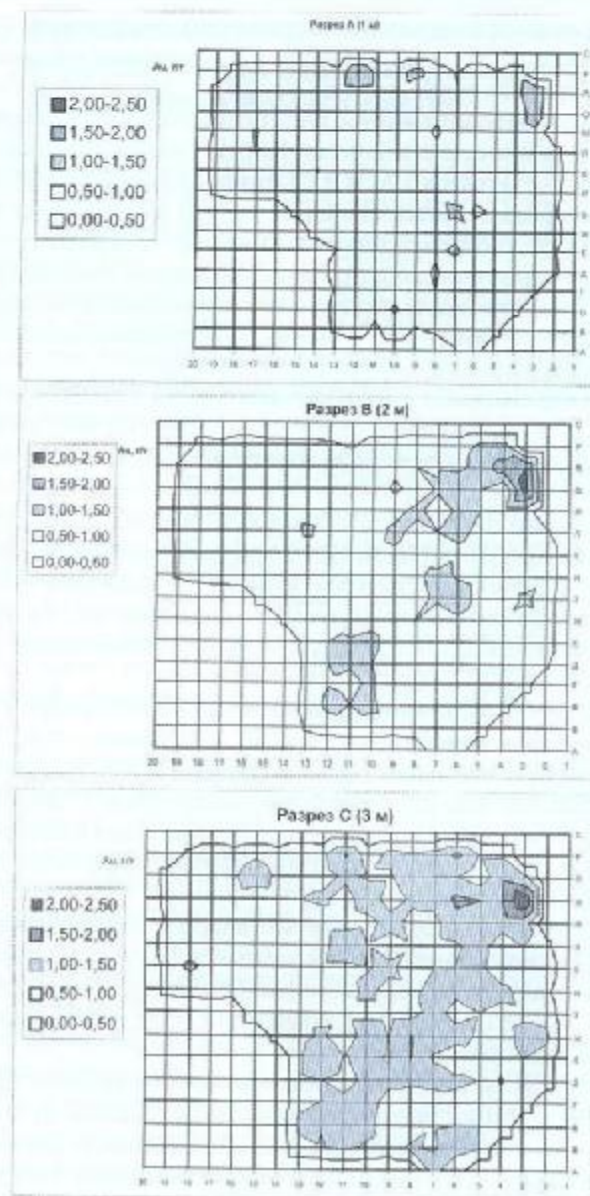


Рис. 9.2. Пространственное распределение золота в хвостохранилище МЗИУ (глубина отбора 1, 2, 3 м соответственно)

В виду низкого содержания золота (не более 0,1 мг/л) в жидкой фазе хвостовой пульпы и вследствие больших затрат энергии и материалов при его извлечении требуется разработка новых высокоэффективных способов извлечения. Наиболее целесообразным является использование растворов прудка в оборотном цикле.

Для определения степени извлечения золота из проб сорбционным цианированием было произведено объединение проб по каждому разрезу с содержанием, равным среднему содержанию по разрезу. Подготовлены к исследованию 2 пробы методом объединения исследуемых проб. Проба № 1 - объединенная проба (разрез В, глубина - 2м) с содержанием 0,93 г/т. Проба №2 - объединенная проба (разрез С, глубина 3 м.) с содержанием золота 1,07 г/т.

Сорбционное цианирование проводили в следующих условиях: pH=10,5ч10,8; Т:Ж=1:1,5; исходная концентрация NaCN=0,25 г/л; время предварительного цианирования - 6 ч, время сорбционного цианирования - по 12 ч. Загрузка ионита АМ-2Б в процессе сорбционного цианирования составляет 3% от объема пульпы.

Таблица 9.3

Спектральный состав исходной пробы хвостовых сбросов

Элементы	Содержание, г/т	№п/п	Элементы	Содержание, г/т
V	200	11	Be	5
Ti	2000	12	Mo	20
Mn	200	13	Ag	2
P	< 1000	14	Y	10
Pb	50	15	Yb	1
Co	10	16	Ga	10
Ni	50	17	Sc	20
Cr	50	18	Zr	100
Cu	20	19	Ba	1500
Sr	200			

Примечание: Удельный вес руды - 2,7 г/см³.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 9.3, извлечение золота по объединенной пробе 1 (глубина 2м) составило 37,6%, при содержании золота в хвостах сорбции 0,58г/т и по объединенной пробе 2 (глубина 3м) – 39,0%, при содержании в хвостах сорбции – 0,68г/т.

Для более детального исследования возможности извлечения золота методом сорбционного цианирования было произведено объединение проб по каждому разрезу с приемлемым для извлечения содержанием 0,5-1,5 г/т (8 проб):

- а) объединенная проба разреза А с содержанием 0,5-1,0 г/т;
- б) объединенная проба разреза В с содержанием 0,5-1,0 г/т;
- в) объединенная проба разреза С с содержанием 1,0-1,5 г/т;
- г) объединенная проба разреза D с содержанием 1,0-1,5 г/т;
- д) объединенная проба разреза Е с содержанием 1,0-1,5 г/т;
- е) объединенная проба по всем разрезам с содержанием 0,5-1,0 г/т (проба №1);
- ж) объединенная проба по всем разрезам с содержанием 1,0-1,5 г/т (пробы №2);
- з) объединенная проба (2) с доизмельчением 100% класса - 0,074 мм.

Таблица 9.4

Цианирование проб хвостохранилища в режимах переработки руд

Характеристика пробы	Сыс. ост., г/т	рН кон	Расход 100%, кг/т		Содержание Au в твердом состоянии		Извлечение, %
			NaCN	CaO	В исходном	В хвостах	
Проба 1 (глубина 2 м)	0,08	10,8	0,33	2,1	0,93	0,58	37,6
Проба 2 (глубина 3 м)	0,08	10,8	0,56	2,2	1,07	0,68	39,0

Из результатов табл.9.4 видно, что золото в основном (85-88 %) находится во фракции проб менее 0,074 мм. Проведен анализ объединенных проб разрезов А, В и С на гранулометрический состав с распределением золота по классам крупности (табл.9.5).

Таблица 9.5

Гранулометрический состав проб хвостохранилища МЗНУ
(объединенные пробы разрезов А, В, и С)

Классы крупности, мм	Проба А		Проба В		Проба С	
	выход классов, %	содержание Au в классе крупности, г/т	распределение золота по классам, %	содержание Au в классе крупности, г/т	распределение золота по классам, %	содержание Au в классе крупности, г/т
+0,4	0,02	1,9	0,04	1,4	0,02	2,9
-0,4+0,16	1,12		2,33		1,71	
-0,16+0,1	6,54	0,66	11,47	1,0	10,02	1,0
-0,1+0,074	8,05	0,65	10,00	0,94	10,63	0,75
-0,074	84,27	0,80	76,16	1,1	77,62	1,1
Итого	100,0	0,79	100,0	1,07	100,0	1,08

Формы нахождения золота в объединенной пробе (2), найденные рациональным анализом, приведены в табл. 9.6.

Таблица 9.6

Рациональный анализ объединенной пробы по всем разрезам А-Е (глубина отбора 1-5 м) хвостохранилища МЗИУ

Формы нахождения золота	Объединенная проба (№2) с содержанием Au, г/т	Распределение Au, %
Золото, извлекаемое цианированием (свободное и в сростках)	0,49	35,3
Золото, покрытое пленками, разрушаемыми щелочью (мышьяковистые минералы) (трудноцианируемое золото)	0,33	23,7
Золото, покрытое пленками окисленных минералов железа (трудноцианируемое золото)	0,07	5,0
Золото, заключенное в пирите и арсенопирите (не извлекаемое цианированием)	0,26	18,7
Золото, тонковкрапленное в породообразующие минералы (не извлекаемое цианированием)	0,24	17,3
Итого	1,39	100,0

Рациональным анализом проб, отобранных с глубин 1+5 м, установлены следующие формы нахождения золота (отн.%):

- золото, свободное и в сростках (цианируемое) – 30+45;
- золото, покрытое пленками, разрушаемыми щелочью (трудноцианируемое золото) – 20+25;
- золото, покрытое пленками окисленных минералов железа (трудноцианируемое золото) – 5+7;
- золото, заключенное в пирите и арсенопирите (не извлекаемое цианированием) – 15+25;
- золото, тонко-вкрапленное в породообразующие минералы (не извлекаемое цианированием) – 10+20.

Таблица 9.7

Показатели сорбционного цианирования объединенных проб

Характеристика пробы	С _{мисс} ост., г/л	рН кон	Расход (100%), кг/т		Содержание Au в твердом состоянии, г/т			Извлечение, %
			NaCN	CaO	в исходном	питание сорбции	в хвостах	
Проба А (глубина 1 м)	0,070	10,65	0,51	1,63	0,70	0,61	0,52	25,7
Проба В (глубина 2 м)	0,090	10,70	0,51	1,92	0,91	0,74	0,71	22,0
Проба С (глубина 3 м)	0,085	10,70	0,49	1,92	1,02	0,75	0,65	36,3
Проба Д (глубина 4 м)	0,100	10,60	0,78	1,70	1,07	0,80	0,70	34,6
Проба Е (глубина 5 м)	0,085	10,40	0,83	1,57	1,15	0,81	0,78	32,2
Объединенная проба (1)	0,080	10,50	1,1	0,80	0,96	0,89	0,83	18,5
Объединенная проба (2)	0,100	10,55	0,86	1,80	1,39	1,10	1,00	28,1
Объединенная проба (2) с доизмельчением (100% -0,074мм)	0,075	10,60	0,60	2,00	1,39	1,1	0,79	43,2
Объединенная проба (К-642) 5-7м.	0,10	10,45	0,61	1,23	1,1	0,82	0,41	62,7
Объединенная проба (К-643) 8-10м.	0,10	10,60	0,63	1,35	1,1	0,64	0,49	55,5
Объединенная проба (К-644) 11-13м.	0,09	10,65	0,39	1,17	0,93	0,54	0,42	54,8
Объединенная проба (К-645) 14-16м.	0,09	10,60	0,64	1,22	0,93	0,51	0,48	48,4
Объединенная проба (К-646) 17-20м.	0,10	10,55	0,66	1,00	1,0	0,57	0,35	65,0

Содержание золота в твердой фазе после сорбционного цианирования высокое (0,52÷1,0 г/т), что объясняется наличием нецианируемого золота, заключенного в пирите, арсенопирите и тонковкрапленного в породообразующие минералы.

Сорбционное цианирование проб (с содержанием золота 0,7-1,2 г/т), отобранных из разреза А-Е хвостохранилища МЗИУ (глубина отбора 1-5 м), проводили в стандартных условиях: рН=10,5+10,8; Т:Ж=1:1,5; исходная концентрация. NaCN=0,25

г/л; время предварительного цианирования - 6 ч, время сорбционного цианирования - по 12 ч. Загрузка ионита АМ-2Б в процессе сорбционного цианирования составляет 3% от объема пульпы. Результаты представлены в табл.9.7.

Методом цианирования из проб, отобранных из глубины 1-2 м, можно извлекать золото относительно на 22-26 % от содержания золота в исходной пробе. Степень извлечения золота методом сорбционного цианирования составляет 32-35 % из проб, отобранных из глубины 3-5 м., при содержании золота 1,0- 1,2 г/т.

Таблица 9.8

Содержание золота и примесных элементов в растворе (питание сорбции)

Характеристика пробы	Содержание в жидкой фазе, мг/л						
	Au	Ag	Cu	Co	Ni	Zn	Fe
Проба А (глубина 1 м)	0,09	1,20	2,85	0,46	0,74	2,50	11,6
Проба В (глубина 2 м)	0,10	1,53	4,35	0,56	1,09	2,95	11,8
Проба С (глубина 3 м)	0,19	1,95	5,3	0,47	0,97	2,30	11,6
Проба D (глубина 4 м)	0,17	1,26	4,35	0,36	0,66	2,50	7,55
Проба E (глубина 5 м)	0,21	1,64	4,90	0,34	0,61	4,40	7,85
Объединенная проба (1)	0,12	1,76	4,10	0,51	1,00	2,62	10,50
Объединенная проба (2)	0,25	1,55	3,90	0,37	1,08	2,52	7,20
Объединенная проба (2) с доизмельчением (100% -0,074мм)	0,16	2,15	24,0	0,45	4,5	11,0	5,33
Объединенная проба (К-642) 5-7м.	0,31	2,27	9,35	0,29	0,60	1,5	3,33
Объединенная проба (К-643) 8-10м.	0,35	2,70	9,25	0,30	0,55	2,5	2,98
Объединенная проба (К-644) 11-13м.	0,34	2,00	13,05	0,33	1,28	1,8	2,56
Объединенная проба (К-645) 14-16м.	0,32	1,97	22,45	0,33	0,63	2,0	2,34
Объединенная проба (К-646) 17-20м.	0,34	1,52	8,95	0,20	0,89	2,6	2,27

Доизмельчение пробы №2 до 100% класса - 0,074 мм (исходная величина 85%) при содержании золота 1,39 г/т дает возможность извлечь золото на 43 % (взамен 28,1%).

Содержание золота в жидкой фазе питания сорбции составляет 0,09-0,25 мг/л и в жидкой фазе сбросной пульпы составляет менее 0,02 мг/л (табл.9.8).

Для изучения степени сорбционного извлечения золота из больших глубин формировали усредненные пробы, отобранные из глубины 5-7; 8-10; 11-13; 14-16; 17-20 м. Среднее содержание золота в усредненных пробах составляет 0,9- 1,1 г/т.

Сорбционное цианирование проводили в стандартных условиях: рН=10,5+10,8; т:ж=1:1,5; исходная концентрация. NaCN=0,25 г/л; время предварительного цианирования - 6 ч, время сорбционного цианирования - по 12 ч. Загрузка ионита АМ-2Б в процессе сорбционного цианирования составляет 3% от объема пульпы.

Методом рационального анализа изучены формы нахождения золота. Чем больше глубина, тем больше свободного золота, извлекаемого методом прямого цианирования, что подтверждается показателями сорбционного цианирования обедненных проб, отобранных из глубины 5-20 м.

Методом цианирования из проб, отобранных из глубины 5-20 м, можно извлекать золото относительно на 48-65 % при содержании золота в исходной пробе 0,9-1,0 г/т. Содержание золота в жидкой фазе питания сорбции составляет 0,09-0,25 мг/л, а в жидкой фазе сбросной пульпы - менее 0,02 мг/л.

Флотационное обогащение вторичного сырья. Для изучения возможности флотационного обогащения вторичного сырья (отходов МЗИУ) проводили цикл работ по схеме флотации ГМЗ-3. Химический состав пробы, отобранной из глубины 1-3 м, приведен в табл. 9.9.

Таблица 9.9

Химический состав пробы отобранной из хвостохранилища

Содержание компонентов, %						
Au, г/т	S _{об}	S _к	Fe _{обн}	As	CO ₂	C _{орг}
1,47	0,66	0,34	5,0	0,2	0,39	0,71

Результаты рационального анализа (табл. 9.10) показывают, что цианируемая форма золота составляет 20,4 %.

Таблица 9.10

Результаты рационального анализа вторичного сырья

Формы нахождения золота	Содержание Au, г/т	Распределение Au, %
Золото, извлекаемое цианированием (свободное и в сростках)	0,30	20,4
Золото, покрытое пленками, разрушаемыми щелочью (мышьяковидные минералы, трудноцианируемое золото)	0,30	20,4
Золото, покрытое пленками окисленных минералов железа (трудноцианируемое золото)	0,34	23,1
Золото, заключенное в пирите и арсенопирите (не извлекаемое цианированием)	0,20	15,7
Золото, тонковкрапленное в породообразующие минералы (не извлекаемое цианированием)	0,3	20,4
Итого	1,47	100,0

Доизмельчение вторичного сырья перед предварительным цианированием до 85% класса -0,074 мм (табл. 9.11) позволяет увеличить концентрации золота в жидкой фазе до 0,36 мг/л по сравнению с цианированием проб без измельчения (75% класса -0,074 мм). Сорбционное цианирование золота с использованием ионита АМ-2Б позволяет снизить содержание золота в хвостах сорбции до 0,02 мг/л.

Показатели флотационного обогащения вторичного сырья (при Т:Ж = 1:1,5), сорбционного цианирования исходной пробы и хвостов флотации, основные технологические показатели переработки вторичного сырья по схеме прямого цианирования и флотационно-сорбционной схеме приведены в табл. 9.12 - 9.14.

На основании проведенных исследований найдены основные технологические показатели процесса флотационного обогащения вторичного сырья:

Таблица 9.11

Химический состав жидкой фазы пульпы

Наименование продуктов	Стадии обработки пульпы	Содержание элементов, мг/л						
		Au	Ag	Ni	Co	Ca	Fe	Zn
Исходная руда без измельчения	Предварительное цианирование, 6 ч	0,31	2,39	2,9	0,45	8,8	0,25	6,8
	Сорбционное цианирование, 12 ч	<0,02	<0,1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1
	Сорбционное цианирование, 18 ч	<0,02	<0,1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1
Исходная руда с измельчением	Предварительное цианирование, 6 ч	0,36	2,56	1,05	0,35	9,0	0,24	7,8
	Сорбционное цианирование, 12 ч	<0,02	<0,1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1
	Сорбционное цианирование, 18 ч	<0,02	<0,1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1
Хвосты флотации	Предварительное цианирование, 6 ч	0,07	1,93	0,94	0,26	27,2	0,21	6,9
	Сорбционное цианирование, 12 ч	<0,02	<0,1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1

Таблица 9.12

Показатели флотационного обогащения вторичного сырья Т:Ж = 1:1,5

Наименование продукта	Выход, %	Содержание, %						
		Au, г/т	S ₀₆	S _s	As	Fe	CO ₂	C _{орг}
Концентрат	8,1	7,26	2,88	2,61	0,31	7,27	0,22	2,4
Хвосты	91,9	0,96	0,46	0,14	0,19	4,80	0,40	0,5
Исходная руда	100	1,47	0,66	0,34	0,20	5,00	0,39	0,7
		Извлечение, %						
		Au	S ₀₆	S _s	As	Fe ₀₆	CO ₂	C _{орг}
Концентрат		40	35	62,2	12,7	11,8	4,6	27,5
Хвосты		60	65	37,8	87,3	88,2	95,6	72,5
Исходная руда		100	100	100	100	100	100	100

- выход флотоконцентрата – 8,1%;
- содержание золота во флотоконцентрате – 7,26 г/т;
- содержание сульфидной серы в флотоконцентрате – 2,61%;
- извлечение золота в концентрат флотации – 40,0 %;
- извлечение сульфидной серы в концентрат флотации – 62,2%;
- доизвлечение золота из хвостов флотации – 27,2 %.

Концентрат не пригоден к переработке по схеме ВЮХ (ГМЗ-3) из-за низкого содержания серы сульфидной. Необходимо исследовать процесс шихтования с более богатым по сере сульфидной концентратами для получения концентрата по схеме ВЮХ (ГМЗ-3).

Извлечение золота по схемам: прямого сорбционного цианирования – 40,0%, флотационно-сорбционной – 39,2% (при прямом цианировании концентрата флотации без разрушения сульфидов).

Таблица 9.13

Показатели сорбционного цианирования исходной пробы и хвостов флотации

Наименование продуктов	Показатели цианирования				Результаты цианирования						
	время, ч		рН	концентрация NaCN, мг/л	содержание Au, г/т			извлечение Au, %	расход реагентов, кг/т (100%)		
	предварительное цианирование	сорбция			Исходная руда	после предварительного цианирования	хвосты		NaCN	CaO	
Исходная руда (73%-0,074 мм) без измельчения	6	12	10,5	80,0	1,47	1,0	0,90	38,8	0,53	1,6	
Исходная руда (80%-0,074 мм) с измельчением	6	12	10,5	80,0	1,47	0,93	0,87	40,8	0,54	1,65	
Хвосты флотации	6	12	10,5	80,0	0,96	0,85	0,70	27,1	0,40	1,9	

Таблица 9.14

Основные технологические показатели переработки вторичного сырья по различным схемам

Наименование показателей	Ед. изм.	Схема переработки	
		прямое сорбционное цианирование	флотационно-сорбционное цианирование
Содержание золота в исходной пробе руды	г/т	1,47	1,47
Выход концентрата флотации	-	-	8,1
Извлечение золота в флотоконцентрат	%	-	40,0
Содержание золота в хвостах цианирования	г/т	0,87	-
Исходная руда	г/т	-	3,1
Концентрат	г/т	-	0,7
Хвосты флотации	г/т	-	-
Извлечение золота из флотоконцентрата	%	-	57,3
Извлечение золота из хвостов флотации	%	-	27,1
Общее извлечение золота из руды	%	40,8	39,2
Расход реагентов, (100%):	кг/т	0,54	0,40
NaCN	кг/т	1,65	1,90

Проведенные обширные исследования возможности извлечения золота из вторичного сырья МЗИУ показывают:

- золото, по площади и глубинам хвостохранилища МЗИУ распределено неравномерно, концентрации варьируют в диапазоне =0,4-3,0 г/т;

- среднее содержание золота по всему объему составляет 0,97 г/т и среднее сквозное извлечение составляет 48%;

- в режиме сорбционного цианирования на МЗИУ извлекается 15-30 % золота из проб, отобранных с глубин 1-2 м, 40-45% золота из проб, отобранных с глубин 3-5 м, 50-60% золота из проб, отобранных с глубин более 5 м,

- отсутствуют корреляции золота с серебром, мышьяком и железом в пробах, отобранных ниже 2 м.

В настоящее время ведутся исследования по поиску способов увеличения степени извлечения золота из отходов МЗИУ.

9.3. Кучное выщелачивание золота из забалансовых руд месторождения Мурунтау

Лабораторные тестовые исследования. С точки зрения кучного выщелачивания золота минеральный состав и технологические свойства забалансовых руд месторождения Мурунтау представляют особый интерес. В руде преобладают весьма тонкие выделения золота в кварце, реже – в трещинах и на поверхности сульфидов. Крупность частиц золота более 0,05 мм составляет около 97%. На 90-95% руды месторождения представляют собой в различной степени метасоматические измененные метитерригенные породы с переменным количеством жильного кварца и имеют алюмосиликатный состав. В значительно меньшей степени руды представлены только жильным кварцем и имеют существенно силикатный состав. В работах [1-2] подробно описаны геотехнологические условия и даны теоретические обоснования возможности извлечения золота из забалансовых руд месторождения Мурунтау методом КВ.

Лабораторные исследования (тестовые испытания) перколяционного выщелачивания золота проводили по методике [152], разработанной в научно-исследовательском центре компании «Newmont Mining», которая до настоящего успешно используется в лаборатории Цеха кучного выщелачивания золота НГМК.

Тестовые испытания руд на выщелачивание перколяционным методом (методом просачивания) проводятся в малых

колоннах. Внешний вид лабораторных колонн для перколяционного выщелачивания представлен на рис. 9.3.

В рассматриваемом случае колонны изготовлены из толстостенного прозрачного оргстекла внутренним диаметром 200 мм и высотой 1,4. В перколятор колонного типа загружают руду определённого веса с заданной крупно-



Рис. 9.3. Общий вид лабораторных колонн

стью. Плотность орошения руды выщелачивающим раствором ($10 \text{ л/м}^2/\text{ч}$) задают с помощью насоса. Продуктивный раствор собирают в ёмкость. Объём (вес) продуктивного раствора, остаточную концентрацию в нём цианида натрия, pH, концентрацию золота измеряют каждые сутки. Собранный объём продуктивного раствора пропускают через колонку с активированным углём. Маточники сорбции собирают ёмкости, где при необходимости доукрепляют цианидом натрия и щёлочью. Расход цианида натрия и щёлочи измеряют и заносят в журнал.

В начале заполняют паспорт колонны, в котором включаются такие показатели, как:

- характеристика руды; - место и дата отбора пробы; - № колонны.

Порядок проведения исследований включает следующие операции:

- подготовка пробы;
- мониторинг процесса выщелачивания в колонне;
- пробирный анализ золота в исходной руде и хвостах выщелачивания по классам крупности;
- спектральный анализ золота в растворах (по ежедневным измерениям);
- вычисления и расчёты;
- дополнительное тестирование выщелачивания золота методом вращающихся бутылей.

Константы теста. Перед началом проведения исследований устанавливают константы теста (постоянные условия проведения исследований). В качестве примера в табл.9.15 приведены константы теста для исследований, проведённых в одной из колонн.

Начальная характеристика руды. Под начальной характеристикой руды принимается гранулометрический состав и содержание золота в начальной пробе по классам крупности. В табл.9.16 приведены результаты анализа начальной пробы руды перед проведением тестовых испытаний в колонне. Ситовая характеристика руды является постоянной величиной для всех опытов.

Выщелачивание в колоннах. В табл.9.18 в качестве примера приведены данные выщелачивания руды по времени (мониторинг процесса выщелачивания в колонне). Как видно из табл.9.17, при проведении процесса выщелачивания контроли-

Таблица 9.15

Константы теста

Скорость выщелачивающего раствора, мл/мин	7,125
Постоянное содержание NaCN в выщелачивающем растворе, г/л	0,150
Количество воды добавленной при агломерации пробы, г	2500
Количество добавленной извести, г	45,0
Количество добавленного цемента, г	135,0
Вес угля, г	130,0
Агломерация пробы в миксере (время, мин)	30
Начальная (до орошения) высота столба руды, см	124,8
Нахождение руды в колонне до орошения (время, ч)	72
Цикл выщелачивания (время, сутки)	30
Цикл рециркуляции (время, ч)	72
Цикл промывки водой (время, ч)	72
Дренаж раствора (время, ч)	24
Дренаж воды (время, ч)	24
Равная промывка остатка руды в колонне водой, л	15

Таблица 9.16

Гранулометрический состав и содержание золота в начальной пробе

Гранулометрический состав	Пробирный анализ							
	вес, кг	вес, %	+0,074 мм (+200меш)		+0,074 мм (+200меш)		Au, г/т	Au, г/т
			вес, г	содержание, г/т	вес, г	содержание, г/т		
фракции крупности								
+3,35 мм (+ 6 меш)	1,3	2,9	12,70	10,15	487,8	0,75	0,99	1,31
+1,7 мм (+ 12 меш)	12,6	27,3	12,63	16,22	487,7	0,86	1,25	15,68
+1,18 мм (+ 16 меш)	6,6	14,4	13,21	20,86	486,9	1,16	1,68	11,14
+0,6 мм (+ 30 меш)	8,0	17,3	4,47	43,74	494,4	1,48	1,85	14,78
+0,30 мм (+ 50 меш)	5,1	11,1	9,23	22,19	489,7	1,66	2,04	10,44
-0,30 мм (- 50 меш)	12,4	27,0	6,91	46,79	488,3	1,40	2,01	24,98
Сумма	46,0	100,0					1,70	78,34

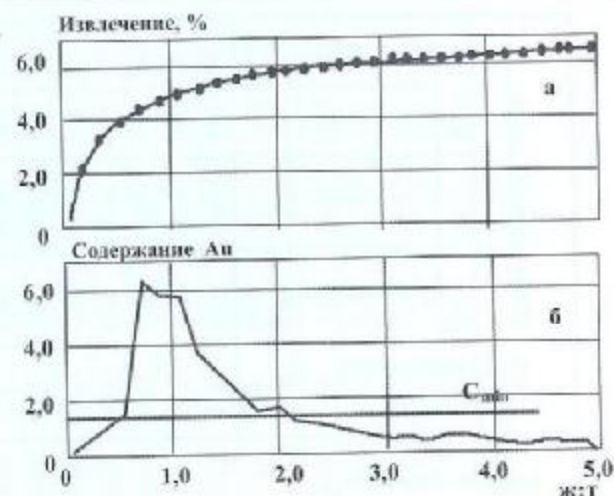


Рис. 9.4. Зависимость степени извлечения (а) и концентрации (б) золота в растворе (мг/л) от Ж:Т в процессе выщелачивания (C_{мин} - минимально допустимая концентрация золота в растворе, мг/л)

Таблица 9.17

Гранулометрический состав и содержание золота в остатке

Гранулометрический состав	Пробирный анализ							
	вес, кг	вес, %	+0,074 мм (+200меш)		+0,074 мм (+200меш)		Au, г/т	Au, г/т
			вес, г	содержание, г/т	вес, г	содержание, г/т		
фракции крупности								
+3,35 мм (+ 6 меш)	2,6	5,9	26,22	2,81	473,4	0,44	0,56	1,48
+1,7 мм (+ 12 меш)	13,8	30,9	23,54	5,68	474,8	0,29	0,54	7,51
+1,18 мм (+ 16 меш)	7,2	16,0	8,57	9,12	489,8	0,43	0,58	4,14
+0,6 мм (+ 30 меш)	7,0	15,6	8,04	7,98	487,6	0,29	0,41	2,87
+0,30 мм (+ 50 меш)	4,0	8,9	17,54	1,37	480,6	0,35	0,38	1,53
-0,30 мм (- 50 меш)	10,2	22,8	15,46	2,13	480,7	0,17	0,23	2,34
Сумма	44,8	100,0					0,44	19,87

Данные выщелачивания

Дата тестирования	Дни выщелачивания	Вес раствора, кг	Значение pH	Содержание NaCN , мг	Насыщенный раствор Au , г/л	Отрабо танный раствор Au , г/л	Добавленные реагенты		Сумма расхода NaCN , кг/т	Отношение раствора (Ж:Т)	Выщелачивание золота		
							NaCN , г	NaOH , г			ежедневно	сумма	%
	Начальный раствор	14,000	10,22	0,182	0,07					0,00	0,95		0,00
7.03.01г	1	6,228	11,62	0,075	1,34	0,00	0,47		0,01	0,14	8,35	8,35	10,7
	2	9,831	11,59	0,132	1,31	0,00	0,18		0,00	0,22	12,91	21,25	16,5
	3	10,441	11,54	0,125	0,71	0,00	0,26		0,01	0,45	7,38	28,64	9,4
	4	9,031	11,54	0,131	0,48	0,00	0,17		0,01	0,65	4,33	32,97	5,53
	5	9,412	11,62	0,117	0,35	0,00	0,31		0,02	0,86	3,28	36,25	4,18
	6	10,021	11,51	0,132	0,28	0,00	0,18		0,02	1,08	2,85	39,09	3,63
	7	9,152	11,57	0,155	0,25	0,00			0,02	1,29	2,29	41,38	2,92
	8	9,940	11,60	0,136	0,19	0,00	0,14		0,03	1,51	1,92	43,30	2,45
	9	9,982	11,50	0,126	0,16	0,00	0,24		0,03	1,73	1,57	44,87	2,00
	10	8,954	11,50	0,128	0,15	0,00	0,20		0,04	1,93	1,32	46,18	1,68
	11	9,085	11,49	0,131	0,13	0,00	0,17		0,04	2,13	1,13	47,31	1,45
	12	9,227	11,35	0,151	0,10	0,00			0,01	2,33	0,94	48,25	1,20
	13	9,722	11,47	0,138	0,11	0,00	0,12		0,04	2,55	1,08	49,33	1,38
	14	10,400	11,53	0,142	0,09	0,00	0,08		0,05	2,78	0,96	50,29	1,22
	15	9,079	11,39	0,128	0,09	0,00	0,20		0,05	2,98	0,77	51,06	0,99
	16	9,477	11,30	0,146	0,08	0,00	0,04		0,05	3,19	0,80	51,86	1,02
	17	7,225	11,32	0,154	0,07	0,00			0,05	3,35	0,51	52,37	0,65
	18	9,211	11,26	0,139	0,07	0,00	0,10		0,05	3,56	0,64	53,01	0,82
	19	9,182	11,19	0,134	0,07	0,00	0,15		0,06	3,76	0,64	53,65	0,82
	20	8,574	11,16	0,114	0,07	0,00	0,31		0,06	3,95	0,57	54,22	0,72
	21	8,401	10,66	0,116	0,06	0,00	0,29		0,07	4,14	0,47	54,69	0,60
	22	9,432	11,19	0,144	0,05	0,00	0,06		0,07	4,35	0,47	55,16	0,60
	23	8,867	11,10	0,112	0,05	0,00	0,34		0,08	4,55	0,45	55,61	0,58
	24	8,748	10,94	0,137	0,05	0,00	0,11		0,08	4,74	0,39	56,01	0,50
	25	6,745	11,21	0,116	0,04	0,00	0,23		0,09	4,89	0,30	56,30	0,38
	26	7,505	11,13	0,121	0,05	0,00	0,22		0,09	5,06	0,35	56,66	0,45
	27	4,837	10,52	0,119	0,04	0,00	0,15		0,09	5,17	0,21	56,87	0,27
	28	9,088	11,02	0,110	0,04	0,00	0,36		0,10	5,37	0,40	57,27	0,51
	29	8,117	11,11	0,092	0,03	0,00	0,47		0,11	5,55	0,27	57,54	0,34
	30	9,391	11,28	0,125	0,03	0,00	0,23		0,12	5,76	0,25	57,79	0,32
	31								0,12				
	32								0,12				

руются следующие параметры: - плотность орошения, которая находилась в пределах 6,4 – 13,9 л/м²/ч; - значение рН (в пределах 10,5–11,6); - концентрация NaCN (в пределах 0,075–0,155 г/л). Насыщенные и оборотные растворы анализируются на содержание золота в растворе. Рассчитывается расход цианида натрия и гидроксида натрия. На основании полученных данных рассчитывается выщелачивание золота ежедневно и суммарно (по жидкой фазе). Отношение Ж:Т определяется ежедневно и фиксируется по нарастающей. Строятся зависимости (рис.9.4): извлечение, % = f (Ж:Т) и концентрация золота, мг/л = f (Ж:Т).

Характеристика руды после выщелачивания. Под характеристикой руды после выщелачивания принимается гранулометрический состав и содержание золота в хвостовой пробе по классам крупности. В табл.9.17 приведены результаты анализа гранулометрического состава и содержания золота в хвостовой пробе руды после проведения тестовых испытаний в колонне. В табл.9.18 в качестве примера приведены данные выщелачивания руды по времени (мониторинг процесса выщелачивания в колонне).

Основные результаты теста. Результаты теста сводятся в таблицу, пример которой для типичной колонны представлен в табл.9.19

Таблица 9.19

Основные результаты теста

№ колонны	Содержание Au в исходном пробе (пробирный анализ), г/т	Содержание Au в хвостовой пробе (пробирный анализ), г/т	Степень выщелачивания (пробирный анализ),%	Степень выщелачивания по жидкой фазе (спектральный анализ),%	Средняя степень выщелачивания, %
07-01	1,7	0,44	73,9	73,8	73,9

Расчёт баланса. Расчёт баланса проводится с учётом массы золота во всех продуктах, участвующих в процессе. В качестве примера в табл. 9.20 приведен баланс процесса выщелачивания золота для исследований, проведённых в рассматриваемой колонне.

Дополнительное тестирование. Проводится дополнительное тестирование исследуемой пробы руды выщелачиванием из неё золота в статическом режиме методом вращающихся

бутылей. Установка, на которой проводится тест вращающихся бутылей, представлена на рис.9.5.

Таблица 9.20

Расчет баланса

Наименование	Ед. измерения	Значения
Количество Au в остатке (руде после выщелачивания)	мг	19,87
Количество Au в угле	мг	57,55
Количество Au в выщелоченном (продуктивном) растворе	мг	57,79
Количество Au в промывной воде	мг	0,23
Сумма золота (уголь+вода+остаток)	мг	77,65
Сумма золота (раствор+вода+остаток)	мг	77,89
Расчёт начального содержания (баланс уголь/остаток)	г/т	1,69
Расчёт начального содержания (баланс раствор/остаток)	г/т	1,69
Расчётная средняя сумма	мг	77,77

Целью тестирования является определение максимально возможного извлечения золота из пробы данной крупности в течение 96 ч при концентрации NaCN в растворе 630 мг/л. Методом атомной абсорбции определяется содержание золота в жидкой фазе, что позволяет выявить кинетику выщелачивания золота. По окончании выщелачивания руда промывается, сушится, измельчается и поступает на пробирный анализ золо-



Рис. 9.5. Установка для проведения бутылочного теста

та. Извлечение золота рассчитывают по жидкой и твердой фазам, в итоге принимают среднее значение. В качестве примера в табл. 9.21 приведены данные дополнительного теста выщелачивания золота методом «вращающихся» бутылей.

Таблица 9.21

Выщелачивание методом вращающихся бутылей

Наименование	Ед. изм.	Значения			
		24	48	72	96
Содержание Au в пробе исходной руды	г/т	1,26			
Время выщелачивания	ч	24	48	72	96
Концентрация золота в растворе выщелачивания (спектральный анализ)	мг/л	0,677	0,722	0,777	0,810
Концентрация NaCN в растворе	мг/л	630	636	603	611
Значение pH	ед.	11,95	11,53	10,65	10,72
Степень извлечения Au по водной фазе	%	59,66	63,62	68,47	71,4
		+ 200 меш.		- 200 меш.	
Расчет содержания золота в остатке (приблизительный анализ)	г/т	16,89	4,80	483,9	0,40
		Вес, г		Au, г/т	
Содержание золота в остатке	г/т	0,55			
Степень выщелачивания Au по твердой фазе	%	67,7			
Средняя степень выщелачивания Au (по твердой и жидкой фазам)	%	69,6			

Таким образом, с применением описанной методики определили оптимальные технологические параметры (ж.т, концентрация цианида, плотность орошения, крупность руды и др.), которые заложены в технологический регламент осуществления процесса КВ.

Опыт промышленного освоения кучного выщелачивания золота Рассмотрим опыт промышленного освоения процесса кучного выщелачивания золота из забалансовых руд месторождения Мурунтау в цехе кучного выщелачивания золота Центрального РУ НГМК (бывшее СП «Зарафшан – Ньюмонт») [152].

Упрощенная схема ЦКВЗ представлена на рис. 9.6.

Производственные операции осуществляется следующим образом. Три Бульдозера D10L подают руду в зону работы трех фронтальных погрузчиков D992, которыми она доставляется



Рис. 9.6. Упрощенная схема цеха ЦКВЗ [152]

в приемный бункер щековой дробилки Нордберг 160, установленной на самоходном шасси «Локотрак», где дробится до крупности – 150 мм. Вибрационный колосниковый грохот, размещенный перед дробилкой, направляет рудную массу кондиционного размера непосредственно на конвейер. Наличие самоходного шасси позволяет размещать дробилку в непосредственной близости от забоя, что повышает эффективность работы оборудования. После I стадии дробления рудную массу системой конвейеров подают на буферный склад, из которого ее направляют сначала в дробилку II стадии (стандартная конусная дробилка Нордберг MP-1000), а затем в дробилки III стадии (две короткоконусные дробилки Нордберг MP-1000), где она последовательно доводится до крупности -50 и -13мм соответственно. Дробилки работают в открытом цикле. Для предварительного удаления мелкого материала перед ними установлены грохоты типа «банан» фирмы «Нордберг». Четвертая стадия дробления включает 16 дробилок роторного типа с вертикальным валом, работающих в замкнутом цикле с 14 грохотами типа «банан» фирмы «Нордберг». Конечная номинальная крупность руды (-3,35 мм) является экономически оптимальной для процесса КВ.

Дробленую руду системой конвейеров подают на участок КВ, где ее при помощи 34 передвижных конвейеров и одного отвалообразователя (стакера) заходками шириной 85м и высотой

10м укладывают на подушку выщелачивания. После отсыпки очередного слоя руды систему конвейеров и отвалообразователя перемещают для укладки следующего слоя. Проектная высота штабеля составляет 80м (8 слоев высотой по 10м каждый).

При выщелачивании руды крупностью -4мм обычно сталкиваются с проблемой плохой фильтрации растворов, поскольку наличие глинистых частиц и мелкой фракции руды обуславливает низкую проницаемость штабеля руды [152].

В связи с этим на конвейер, соединяющий IV стадию дробления с участком выщелачивания, к дробленой руде добавляют цемент, известь и воду с целью ее агломерации. При этом в ходе отсыпки нижних ярусов многоярусного штабеля добавляется большее количество цемента. Это связано с увеличением давления на нижние слои штабеля выщелачивающих слоев и, как следствие, с ухудшением фильтрационных свойств руды, уложенной в основание штабеля. Так, при увеличении высоты



Рис. 9.7. Изменение скорости фильтрации раствора по глубине штабеля

штабеля до 70 – 80 м (7-8-й слои), скорость фильтрации в нижнем слое руды уменьшается в 2-2,5 раза от первоначальных показателей (рис. 9.7).

При эксплуатации многоярусного штабеля большое значение имеет конструкция его основания, на которое размещают руду. На предварительно подготовленное грунтовое основание укладывают слой глины толщиной 300 мм и уплотняют его. Затем сверху расстилают полиэтиленовую плёнку высокой плотности. Для предохранения от механических повреждений плёнку покрывают слоем мелкодробленой руды высотой в несколько десятков сантиметров.

Он является основанием для укладки перфорированных дренажных труб диаметром 100 мм. Концы труб стыкуют с основным дренажным коллектором диаметром 450 мм, проходящим вдоль всего основания штабеля. Последний, верхний слой основания штабеля выполнен из хорошо сортированной породы крупностью не более 50 мм. Этот слой защищает всю дренажную систему от динамического воздействия работающих механизмов при формировании штабеля. Его мощность достигает 600 мм, что позволяет успешно распределить нагрузку от конвейеров – перегружателей и отвалообразователя, предотвращая повреждение дренажных труб (рис. 9.8).

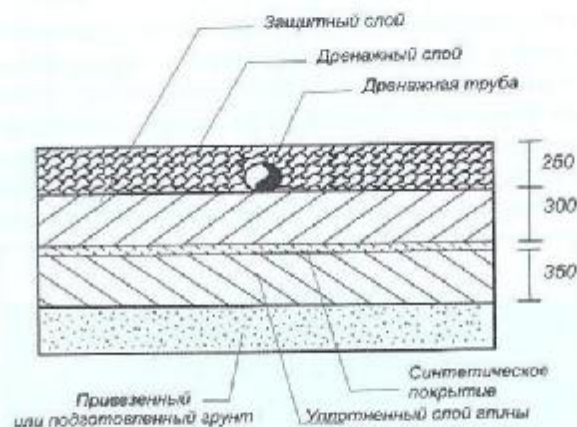


Рис. 9.8. Разрез подушки выщелачивания

Выщелачивающий раствор через систему трубопроводов и капельные эмиттеры подают на поверхность рудной массы. Капельные эмиттеры распределены на поверхности штабеля по сетке 600х600 мм. Применение капельного орошения снижает потери выщелачивающего раствора на испарение и обес-

печивает его равномерное распределение по всей поверхности штабеля. Одновременно под выщелачиванием находится более 500 тыс. м² поверхности (рис.9.9). Существенное влияние на процесс выщелачивания оказывает плотность орошения. При её увеличении концентрация золота в продуктивном растворе снижается. На основе многочисленных промышленных испытаний установлено, что для достижения оптимального соотношения между содержанием золота в продуктивном растворе и существующими мощностями по его переработке необходимо дифференцировать плотность орошения во времени. Приведём оптимальный режим орошения рудного штабеля:

Продолжительность орошения, сутки	Плотность орошения, л/м ² ·ч	Выщелачивание выщележащих ярусов
АВ (0-23)	15	
БВ (24-50)	12	
ВГ (51-70)	10	
ГД (71-100)	8	
ДЕ (>100)		

При использовании указанного режима орошения концентрация золота в продуктивном растворе поддерживается на уровне не ниже 1,2 мг/л, что обеспечивает последующее эффективное извлечение золота из раствора. Последняя операция осуществляется методом цинкового осаждения на установке «Меррилл-Кроу». Продуктивный раствор пропускают через фильтрующие элементы для улавливания механических



Рис. 9.9 Общий вид процесса кучного выщелачивания золота

Таблица 9.22

Динамика выпуска золота в ЦКВЗ НГМК

Показатель	Год										
	1995 г.	1996 г.	1997 г.	1998 г.	1999 г.	2000 г.	2001 г.	2002 г.	2003 г.	2004 г.	2005 г.
Количество руды, уложенной на подушку выщелачивания, тыс.т	4205	11222	13285	13542	13602	14095	13929	14274	14659	14323	13927
Содержание Au, г/т	1,78	1,81	1,72	1,76	1,93	1,59	1,51	1,81	1,47	1,43	1,18
Количество Au в руде, кг	7485	20312	22850	23834	26252	22409	21013	25814	21617	20532	16479
Выпуск Au, кг	761	9535	13683	11724	17029	15434	13486	15912	13995	12960	7569
Извлечение Au, %		47,0	58,0	49,0	65,0	68,9	64,2	61,6	64,5	63,1	45,9
Переработка руды, тыс.т	4205	15427	28712	42254	55856	69951	83880	98129	112788	127110	141037
Выпуск Au, кг	761	10296	23979	35703	52732	68168	81653	97561	111506	124466	132035

взвесей, а затем подвергают вакуумной деаэрации с целью удаления кислорода и углекислого газа. После этого в раствор добавляют цинковую пыль и нитрат свинца. Образовавшийся осадок отделяют в пяти фильтр-прессах, а отработанный раствор возвращают в процесс выщелачивания.

Полученный осадок прокаливают в двух печах при температуре 650°С для окисления основных металлов. Прокалённый осадок смешивают с флюсом (смесь буры, селитры и кремнезёма), а затем плавят в дуговой печи. Сплав золота, полученный после плавки, содержит (%): Ag – до 10; Cu – до 5; Pb – 2-3; других примесей – до 2. Аффинаж этого сплава и получение готовой продукции, содержащей 99,99 % золота, осуществляется на ГМЗ-2. Динамика выпуска золота в ЦКВЗ НГМК представлена в табл. 9.22 [152].

Анализ работы ЦКВЗ показывает, что кучное выщелачивание золота из забалансовых руд месторождения Мурунтау представляет собой экономически и экологически приемлемую технологию с замкнутым производственным циклом без сброса отходов за пределы площадки.

9.4. Бактериальное выщелачивание сульфидных золотосодержащих руд кучным способом

Кучное биовыщелачивание сульфидных руд месторождения Кокпатас. Технология кучного выщелачивания рассчитана на переработку больших объёмов руды и сущность её очень проста. А применение микроорганизмов в этом процессе для переработки сульфидных руд незначительно удорожает процесс, так как не требует больших капиталовложений и высококвалифицированного персонала.

В настоящее время в Узбекистане существенную долю в общем балансе золоторудной минерально-сырьевой базы составляют упорные золотомышьяковые сульфидные руды. Упорный характер этих руд определяется тонкой вкрапленностью золота в сульфидах, что делает малоэффективным применение традиционного способа извлечения – цианирования. В мировой практике подобные руды перерабатываются с применением технологий на основе окислительного обжига, автоклавного и бактериального выщелачивания. В последние годы все большее предпочтение отдается биогидрометаллургической технологии, включающей бактериальное окисление в активном ре-

жиме (в чанах) с последующим цианированием. Следует отметить, что биоокислительную переработку в чанах целесообразно применять для флотоконцентрата. Биоокисление сырьевой руды таким методом неоправданно из-за высоких затрат. В этом плане представляет интерес бактериальная обработка сульфидного золотосодержащего сырья кучным способом, которая более выгодна за счёт исключения энергоёмких переделов.

В связи с этим широкий круг исследователей в последние годы занимается изучением процессов предварительного биоокисления сульфидных руд кучным методом. Наиболее удачным экспериментом в этом направлении являются исследования, проведенные фирмой Newmont Corporation, завершившиеся созданием промышленных куч до 1 млн т руды. Проведенный анализ проблем кучного выщелачивания с применением микроорганизмов показывает, что необходимо строгое апробирование метода, так как региональный состав руд и вмещающих пород требует индивидуальных подходов к технологии ведения процесса.

Для изучения возможности биоокисления сульфидных руд месторождения Кокпатас кучным способом на НГМК совместно с Институтом микробиологии АН РУз проведены лабораторные и полупромышленные испытания [153-156].

Для определения пригодности к биоокислению сульфидных руд месторождения Кокпатас проводили лабораторные исследования чанового выщелачивания. Для исследований использована культура бактерий *A. ferrooxidans* и термофильные микроорганизмы *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, которые способны окислять серу, железо и сульфидные минералы в интервале температур от 20 до 60°С с концентрацией в исходном рабочем растворе 10^7 - 10^8 кл./мл. Ассоциация К-1 и штамм КСБ составлена из микроорганизмов выделенных из сульфидной руды месторождения Кокпатас, которые обладали природной устойчивостью к элементам, переходящим в раствор при выщелачивании руды. Адаптация осуществлялась при культивировании бактерий в жидкой среде с внесением в нее измельченной руды и постепенном увеличении веса последних в этой гетерогенной системе.

Анализ развития использования микроорганизмов в условиях кучного выщелачивания золотосульфидной руды месторождения Кокпатас показал, что они все обладают различной окислительной активностью. Максимальная окислительная актив-

ность была показана при использовании в бактериальном орошении ассоциации бактерии К-1. Наименьший вынос окисленного железа наблюдался в средах культивирования *A.ferrooxidans* штамм 3-9М.

Изучен химический, рациональный состав проб руды. Эффективность окисления определена цианированием. Опыты по прямому цианированию, биоокислению и цианированию после биоокисления проводили на измельченной до 80% фракций класса - 0,074 мм пробе. Для цианирования принята стандартная методика ($C_{NaCN} = 0,3 \text{ г/дм}^3$, Т:Ж=1:2, рН=10,5-11,5). Процесс биоокисления проводили в реакторах ($V = 5 \text{ л}$) с механическим перемешиванием и воздушной аэрацией.

Результаты лабораторных опытов в активном режиме показали пригодность сульфидных руд месторождения Кокпатас к биоокислению. После чанового биоокисления в течение 10-12 суток получено извлечение золота 60-80 %. Извлечение при прямом цианировании составило 25,7 %.

Для определения принципиальной возможности биоокисления сульфидных руд месторождения Кокпатас в перколяционном режиме проводили лабораторные опыты в колоннах высотой 1,5 м и диаметром 219 мм при различной крупности рудного материала, и получены положительные результаты. Извлечение золота за 150 сут. бактериального окисления составило в различных вариантах лабораторных опытов от 45 до 52 % против 25,7 % при прямом цианировании. Результаты исследований показали, что наличие карбонатов в рудах месторождения Кокпатас требует предварительного закисления (декарбонизация) для обеспечения заданного значения рН при биоокислении.

Процесс окисления сульфидов наиболее интенсивно протекает при использовании микроорганизмов после 30 суток бактериального орошения. Установлено, что в первую очередь при бактериальном воздействии разрушается арсенопирит, что сопровождается выносом элементов спутников в выщелачивающий раствор.

Для подтверждения результатов, полученных при лабораторных исследованиях, была создана опытно-промышленная установка (ОПУ) по кучному биоокислению (на базе ГМЗ-3, г. Учкудук) [156].

Площадка 30x15 м была обнесена с трех сторон бортами высотой 1,0 м, днище, имеющее уклон 3°, покрыли изоляцион-

ным кислотостойким покрытием (ПСТ) в два слоя. Для предотвращения механических повреждений изоляционного покрытия поверх него был уложен слой 100 мм гранитного щебня фракцией 3,0 мм. Далее следовал дренажный слой гранитного щебня фракцией 25 мм, внутри которого была смонтирована система аэрации.

Дробленую руду до класса крупности 20мм укладывали в основание кучи послойно, высотой каждого слоя 0,5 м. С каждого слоя после его укладки отбирали пробы для выполнения анализов. Для этого рудный слой разбивали на квадраты размером 3x3 м и из центра каждого квадрата методом вычерпывания отбирали пробу массой 3 кг. После завершения укладки дробленого материала в кучу (штабель) из всех проб квартованием формировали среднюю пробу для выполнения granulометрического (табл.9.23), рационального и химического анализа.

Химический состав пробы следующий (%): 5,9 Fe_{общ}; 2,55 Fe²⁺; 0,91 As; 2,3 S_{общ}; 2,1 S_{сульф}; 4,4 CO₂; 3,4 г/т Au.

Таблица 9.23

Гранулометрическая характеристика пробы

Класс крупности, мм	+20	-20+10	-10+5,0	-5,0+2,0	-2,0+1,0	-1,0+0,4	-0,4+0,074	-0,074
Выкол, %	10,7	35,4	17,0	17,9	5,9	3,1	5,5	4,5

На этой же пробе определяли извлечение золота цианированием.

Выщелачивание проводили в следующем режиме: предварительное выщелачивание - 6 ч; время сорбции - 12 ч; $[NaCN]_{конеч} = 80,0 \text{ мг/л}$. В результате сорбционного цианирования пробы исходной руды были получены следующие показатели: после предварительного выщелачивания руды содержание в ней золота составило 2,9 г/т, извлечение золота - 26,5 %; содержание золота в хвостах выщелачивания - 2,5 г/т.

Масса руды, заложенной в куче, составила 1200 т, высота кучи - 2 м, площадь основания - 450 м², площадь кровли - 298 м².

На поверхности рудной массы была смонтирована оросительная система из нержавеющей трубопровода, П-образной

формы, опоясывающего кучу, и полиэтиленовых патрубков с эмиттерами (капиллярами). Полиэтиленовые патрубки укладывали по длине кучи через каждые 0,6 м. По периметру кучи смонтировали дополнительные ряды полиэтиленовых труб с эмиттерами для орошения нижней части кучи. Общее число эмиттеров составило 707.

По завершении формирования опытной установки был проведен процесс декарбонизации материала кучи путём орошения её растворами серной кислоты концентрацией 2; 10; 30 г/л последовательно с целью уменьшения коагуляции продуктами закисления. Плотность орошения 0,12-0,15 л/(мин/м²). Орошение кучи кислыми растворами продолжалось до установления стабильных значений pH=2,0-2,5. Продолжительность процесса декарбонизации составила 52 дня, расход кислоты – 21 кг/т.

По окончании процесса закисления было начато орошение кучи бактериальными растворами с той же плотностью орошения. Использовались ацидофильные железooksисляющие культуры бактерий, имеющиеся в коллекции Института микробиологии АН РУз, выделенные из сульфидной руды месторождения Кокпатас и адаптированные к исходной руде, из которой формировали кучу. Вытекающие в приямок (рис.9.10) бактериальные растворы анализировали на содержание Fe³⁺, Fe²⁺, As⁵⁺, As³⁺, количество микроорганизмов, pH и Eh растворов, по которым осуществляли контроль процесса биоокисления в период эксплуатации ОПУ.

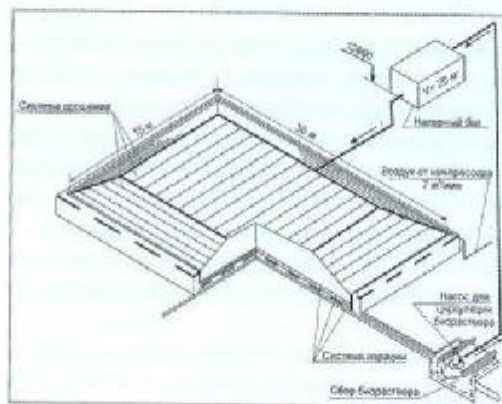


Рис.9.10. Опытно-промышленная установка кучного биоокисления. Материал кучи – сульфидная руда месторождения Кокпатас; габаритные размеры, м: длина - 30; ширина - 15; высота - 2; объем руды - 720 м³ (1200 т)

В течение первых двух месяцев наблюдали постепенное увеличение концентрации Fe²⁺ и As⁵⁺ в жидкой фазе. Самая высокая их концентрация – 3,0-4,0 г/л Fe²⁺ и 1,0-2,0 г/л As⁵⁺ отмечалась в конце второго месяца эксплуатации. При этом температура внутри кучи увеличилась с 17-19 до 23-25°С, несмотря на понижение температуры окружающей среды. Анализ развития микроорганизмов показал, что наибольшую активность бактерии имели именно в этот период. Затем в течение 15-20 суток их активность держалась стабильно, после чего наблюдалась постепенная её убыль. На 150-е сутки работа установки была приостановлена.

По окончании эксплуатации для изучения изменения химического состава твердой фазы было проведено опробование. Пробу отбирали методом шурфования. Шурфы имели размеры в верхней части 1,0x1,0 и в глубину 1,70-1,80 м. Опробование проводили со стенок шурфа на всю его глубину. При отборе проб в шурфах на стенках последних были отмечены замет-

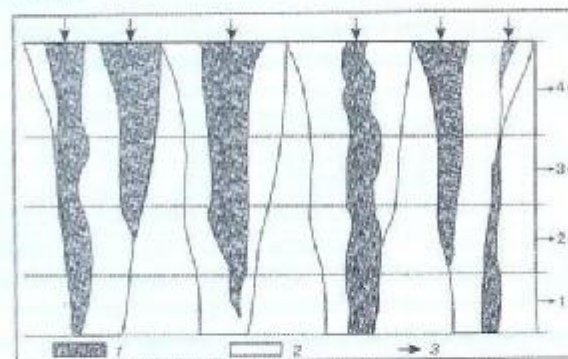


Рис.9.11. Развертка стенок шурфа: 1-зона окисления; 2-неокисленная зона; 3-эмиттер (капельница) для орошения руды

ные зоны окисления, выделяющиеся бурой и красно-бурой окраской, с довольно четкими границами, вытянутые на глубину неровных столбообразных тел диаметром 10-30 см (рис. 9.11). По краям зон окисления встречены кусочки элементарной серы диаметром 1,0-3,5 см. Материал между зонами окисления имеет первично серую и темно-серую окраску. С целью подтверждения различной степени окисления бурых и серых руд были отобраны отдельные пробы по этим зонам (пробы КВ – кучная бу-

рая и КС – кучная серая) и проведено их цианирование. Получено извлечение золота из пробы КБ при исходном содержании золота - 3,2 г/т, хвостах сорбции - 1,47 г/т, из пробы КС - 36,7 % при исходном содержании золота - 3,2 г/т, хвостах сорбции - 1,47 г/т.

Важным фактором, определяющим бактериально – химические процессы, проходящие в условиях фильтрации, является объем орошающего раствора. Известно, что продвижение раствора внутри кучи зависит от скорости потоков на единицу поверхности. При малых скоростях потоков распределение является неустойчивым, при больших объемах и высоких скоростях потока распределение более стабильное и полное. Очевидно, трудно изменить условия раздробленной массы, однако их можно улучшить, удаляя железо и мышьяк из раствора, частично заменяя богатые растворы железом и мышьяком раствором водой и, наконец, регулируя pH раствора.

Таблица 9.24

Результаты химического анализа растворов бактериального выщелачивания

Объем орошения, %	Концентрация элементов, мг/л			
	Ni	Co	Cu	Zn
10	76,75	26,0	34,4	66,6
15	69,0	22,35	24,75	51,0
8 (75 суток)	74,5	32,0	21,5	60,5
8 (120 суток)	58,1	1,0	19,9	52

Используя различные объемы орошающих бактериальных растворов (8,10,15 % от веса руды) удастся выявить, что различные объемы орошающих растворов способствовали неравномерному выносу элементов в раствор. При этом наблюдается различие в окислительной активности бактериальных растворов (табл. 9.24).

Смена орошающего раствора не снизила окислительной активности, а даже в какой-то степени способствовала интенсификации процесса. При этом отмечается значительный вынос ионов никеля и кобальта уже на 75-е сутки бактериального орошения при объеме орошающего раствора 8%. Как отмечалось, это является косвенным подтверждением деструкции сульфидов в рудной массе.

На основании проведенных исследований по бактериальному выщелачиванию руд месторождения Кокпатас кучным способом отобрана ассоциация микроорганизмов К-1, составленная из *Acidithiobacillus ferrooxidans* и термофильных микроорганизмов *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, способная развиваться в широком диапазоне температур, что актуально для развития биотехнологических способов в климатических условиях нашего региона, а также определен оптимальный объем орошающего раствора, который не должен превышать 8% от объема рудной массы.

Таким образом, в НГМК совместно с Институтом микробиологии АН РУз проведен комплекс исследований по биоокислению сульфидных руд месторождения Кокпатас.

При этом получены следующие результаты:

- лабораторные опыты по биоокислению в активном режиме показали пригодность сульфидных руд к биоокислению. За 10-12 суток чанового биоокисления достигнуто извлечение золота 60-80 %. Извлечение при прямом цианировании составило 25,7 %;

- в условиях лаборатории установлена принципиальная возможность ведения биоокисления в перколяционном режиме. За 150 суток бактериального окисления извлечение золота составило от 45 до 52 % в различных вариантах лабораторных опытов. Выявлено, что наличие карбонатов в рудах Кокпатас требует предварительного их закисления;

- показана техническая возможность проведения процесса на упорных рудах в крупном масштабе. Наличие элементной серы свидетельствует о прохождении в опытной куче реакций биоокисления. Последнее подтверждается рациональным анализом материала до и после биоокисления, который показал снижение доли золота, ассоциированного с сульфидами на 20-22 %;

- выявлено, что в больших масштабах декарбонизацию необходимо проводить в режиме последовательной отмывки карбонатов растворами серной кислоты концентрацией 2, 10, 30 г/л с целью уменьшения коагуляции продуктами закисления;

- проведенный анализ извлечения золота по пробам, отобраным из опытной кучи по завершении эксперимента, показывает разброс в значениях от 36,67 до 53,76%. Это объясняется недостатками конструкции оросительной системы опытно-промышленной кучи и неравномерностью орошения. Однако этот

недостаток не уменьшает достоинств первого крупномасштабного опыта бактериального окисления золотосодержащих сульфидных руд месторождения Кокпатас.

Кучное биовыщелачивание руд месторождения Марджанбулак [157-158]. Проведены исследования по биоокислению сульфидов руды месторождения Марджанбулак – отвалы шахты Сарык-Бель. Представленная для испытаний руда характеризовалась относительно низким содержанием золота – 1,68г/т, относительно невысокой карбонатностью и низкой сульфидностью руды на уровне 0,96%, содержание $S_{орг}$ было довольно высоким – 5%. Результаты химического, гранулометрического анализов пробы МБ-38 представлены в табл. 10.25-10.27. Как установлено, проба МБ-38 характеризуется относительно низкой карбонатностью, при этом, наибольшее количество карбонатов находится в классах – 10 + 5 мм; -5+2 мм, в которых сосредоточено и максимальное содержание золота и серебра. Следует отметить высокие концентрации этих металлов, а также серы сульфидной в классе -0,074 мм. Результаты рационального анализа свидетельствуют о том, что более 20% золота ассоциировано с сульфидными минералами и углистым веществом.

Таблица 9.25

Результаты полного химического анализа пробы МБ-38 руды месторождения Марджанбулак

№ п/п	Элементы	Содержание, %	Элементы	Содержание, %
9	SiO ₂	56,5	Fe _{общ}	6,06
10	Al ₂ O ₃	14,4	CuO	0,025
11	CaO	1,0	H ₂ O	0,66
12	M O	0,5	п.л.п.	9,0
13	TiO ₂	0,61	CO ₂	2,46
14	P ₂ O ₅	0,31	As	0,031
15	Na ₂ O	1,5	S ₁₀ /S ₅	1,46/0,96
16	K ₂ O	2,5	Au, г/т	1,68

Изучение бактериального окисления сульфидов руды МБ-38 месторождения Марджанбулак в перколяционном режиме

проводилось как в режиме проточного орошения бактериальными растворами, так и при агломерации руды микроорганизмами. Были поставлены опыты в лабораторных колонках, вес каждой пробы составлял от 6 до 15 кг. Колонны были построены по разъемному принципу для анализа процессов биоокисления по всей длине колонны.

Для проведения биоокисления сульфидных минералов в режиме бактериального орошения осуществлено предварительное закисление руды. При достижении pH 2,6-2,7 в выходящих растворах было начато орошение бактериальными растворами ассоциаций микроорганизмов.

Таблица 9.26

Гранулометрические характеристики пробы МБ-38 руды, дробленной до – 10 мм, с распределением элементов по классам крупности

Классы крупности, мм	Выход классов крупности, %	Распределение элементов по классам крупности, %					
		S _{общ}	S ₁₀	Fe _{общ}	CO ₂	C _{орг}	As
-10,0+5,0	33,3	27,8	36,7	29,6	47,4	27,0	46,2
-5,0+2,0	24,9	20,4	24,6	22,0	24,3	23,4	14,5
-2,0+1,0	11,7	10,4	10,6	11,2	9,0	13,0	8,7
-1,0+0,4	6,2	6,4	5,6	6,5	4,0	7,1	5,5
-0,4+0,2	6,8	8,8	6,0	7,7	4,1	7,7	6,1
-0,2+0,16	1,7	2,3	1,7	1,9	1,3	1,9	1,6
-0,16+0,10	2,1	3,5	2,1	2,7	1,5	2,6	2,3
-0,010+0,074	1,5	2,6	1,7	1,9	1,2	1,8	1,6
-0,074	11,8	17,8	11,0	16,6	7,2	15,5	13,5
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

В настоящих исследованиях использовались 2 ассоциации микроорганизмов:

1. 3-9М., выделена из руды месторождения Марджанбулак и состоящая из мезофильных железо- и сероокисляющих бактерий, исходное количество клеток – $2,5 \cdot 10^7$ кл/мл.

2. К-1, выделена из руды месторождения Кокпатас и состоящая из мезофильных железо – и сероокисляющих бактерий, а также термофильных микроорганизмов, исходное количество клеток – $2,5 \cdot 10^7$ кл/мл.

Таблица 9.27

Гранулометрическая характеристика сульфидной руды

Классы крупности, мм	Выход классов крупности, %	Содержание, г/т		Распределение, %	
		золото	серебро	золото	серебро
-10,0+5,0	33,3	2,40	34,8	47,6	39,1
-5,0+2,0	24,9	0,80	19,9	11,9	16,7
-2,0+1,0	11,7	0,90	22,5	6,2	8,8
-1,0+0,4	6,2	1,40	29,6	5,1	6,2
-0,4+0,2	6,8	2,20	34,9	8,9	8,0
-0,2+0,16	1,7	1,90	29,1	1,9	1,6
-0,16+0,10	2,1	2,10	37,7	2,6	2,6
-0,10+0,074	1,5	2,00	41,4	1,8	2,0
- 0,074	11,8	2,00	37,7	14,0	15,0
Итого:	100,0	1,68	29,6	100,0	100,0

В отдельные варианты в бактериальный раствор, используемый при орошении, вносили полимер Д-10 и ПВП.

Орошение ассоциацией бактерий К-1 в объеме 8-10 % от веса руды происходило в течение 150 суток. За этот период 5 раз было отмечено снижение выхода рециркулирующих растворов на 30-50 %.

В течение опытных исследований в рециркулирующих растворах контролировались такие параметры, как рН, ОВП, температура, концентрации двух- и трехвалентного железа, трех- и пятивалентного мышьяка, а также количество клеток микроорганизмов.

Анализ окислительной активности микроорганизмов в процессе бактериального выщелачивания руды месторождения Марджанбулак показывает, что применение различных штаммов бактерий и водорастворимых полимеров способствует тому, что максимальные показатели окисленного железа (18-14 г/л) достигаются в период 45-80 суток процесса бактериального выщелачивания, причем применение водорастворимых полимеров в значительной мере способствует повышению железокисляющей активности. Максимальная концентрация пяти-

валентного мышьяка составляла от 0,558 до 0,594 г/л. Показатели ОВП, характеризующие окислительную способность бактериальных растворов, достигают пика 710-723 мВ в временной период 45-80 суток процесса бактериального выщелачивания.

Впоследствии начинается спад окислительной активности, которая достигает своих минимальных значений к концу опыта. Следует отметить, что добавки полимеров в орошающий раствор показали неоднозначные результаты. Так, добавка полимера ПВП в орошающий раствор простимулировала геохимическую активность микроорганизмов на всем протяжении опыта и, особенно, в первые 40 суток. Однако применение полимера Д-10 не привело к значительному увеличению геохимической активности микроорганизмов и не стимулировало повышенную адгезию последних к поверхности минералов.

Известно, что такие металлы, как никель, кобальт и др., являются спутниками сульфидных золотосодержащих минералов. Анализ выходящих растворов показывает, что уже на 60-е сутки концентрация никеля в растворе может достигать в некоторых вариантах опыта 63,28 мг/л, а цинка - 288 мг/л, причем введение в орошающий раствор водорастворимого полимера стимулирует процесс выхода этих элементов на 20-30%. Повышение концентрации кобальта, никеля, цинка и меди в растворе фильтрации свидетельствует об интенсивности протекающих процессов биоокисления сульфидных минералов и, в частности, пирита, который является для данного типа руды основным золотосодержащим минералом.

Анализ кеков бактериального выщелачивания показывает, что в процессе длительного бактериального орошения происходят изменения гранулометрических характеристик в сравнении с исходной пробой (табл. 9.28), отмечается уменьшение выхода классов крупности - 10,0+5,0 мм с 33,3 до 21,2 - 28,5 мм и однозначное увеличение во всех вариантах опыта начинается с класса крупности - 0,4+0,2 мм.

Проведенное исследование кеков бактериального выщелачивания показывает, что за время бактериального орошения произошли значительные изменения в содержании различных элементов. Так, содержание серы сульфидной уменьшилось на 44,8 - 54,2%, мышьяка - на 16,1% (табл. 9.29). Декарбонизация руды прошла достаточно полно, в некоторых вариантах сви-

ше 90%. Однако минеральные формы ассоциации золота с углеродистым веществом остались мало затронутыми процессом биоокисления.

Таблица 9.28

Гранулометрическая характеристика пробы МВ-38 руды до и после биоокисления

Классы крупности, мм	Выход классов крупности, %		
	исходная руда	после биоокисления	
		колонна № 1	колонна №2
-10,0+5,0	33,3	21,2	28,5
-5,0+2,0	24,9	37,9	23,1
-2,0+1,0	11,7	9,2	12,7
-1,0+0,4	6,2	3,7	7,3
-0,4+0,2	6,8	8,5	7,7
-0,2+0,16	1,7	1,8	2,0
-0,16+0,10	2,1	2,1	2,5
-0,10+0,074	1,5	1,6	1,8
-0,074	11,8	14,0	14,4
Итого	100,0	100,0	100,0

Результаты рационального анализа кеков БВ показывают, что во всех вариантах опыта происходит увеличение свободного золота за счёт произошедшего в результате бактериального выщелачивания окисления сульфидных минералов, представленных в этой пробе в основном пиритом, содержание которого в исходной пробе составляет 1,78%. Также отмечается уменьшение золота, связанного с гидроокислами и сульфатами железа. Золото, тонко вкрапленное в породообразующие минералы, мало затронуто процессом биоокисления. Применение водорастворимых полимеров (ПВП и Д-10) позволило повысить количество свободного золота от 4 до 10 %.

Проведенные исследования по биоокислению сульфидных минералов в фильтрационных опытах показали, что применение различных штаммов бактерий и водорастворимых полимеров способствует максимальному выносу окисленного железа (18-14 г/л), причем применение водорастворимых полимеров в значительной мере способствует повышению железоокисляющей активности. Максимальные концентрации пятивалентного мышьяка от 0,558 до 0,594 г/л и показатели окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), характеризующие

Таблица 9.29

Результаты химического анализа пробы МВ-38 руды месторождения Марджанбулак до и после перколяционного биоокисления

Наименование продукта	Содержание, %						
	Au	S _{общ}	S _S	As	Fe _{св}	CO ₂	C _{орг}
Исходная руда	1,68	1,46	0,96	0,031	6,06	2,46	5,4
№ 1 Кек после биоокисления при орошении бактериальными растворами К-1	1,70	1,30	0,45	0,02	5,3	0,33	4,6
№ 2 Кек после биоокисления при орошении бактериальными растворами К-1 с полимером ПВП	1,70	1,30	0,50	0,03	5,8	0,33	4,4
№ 3 Кек после биоокисления при орошении бактериальными растворами 3-9М с полимером	1,70	1,20	0,44	0,02	5,6	0,22	4,4

окислительную способность бактериальных растворов, достигают пика 710-723 мВ, также в период 45-80 суток процесса бактериального выщелачивания. Проведенное исследование кеков бактериального выщелачивания показывает, что за время бактериального орошения произошли значительные изменения в содержании различных элементов. Так, содержание серы сульфидной уменьшилось на 44,8-54,2% (руда - 19 мм) и 46,7-67,7% (руда - 5 мм). Декарбонизация руды прошла достаточно полно, в некоторых вариантах свыше 90%. Однако минеральные формы ассоциации золота с углеродистым веществом остались мало затронутыми процессом биоокисления.

Цианирование руды после биоокисления выполнялось по стандартной методике и ввиду высокого содержания в руде органического вещества - 5,4%, являющегося сорбентом золото-цианистого комплекса, сорбционное цианирование осуще-

ствлялось при подаче смолы в «голову» процесса. Отмена этапа предварительного цианирования позволяла увеличить степень извлечения золота.

Результаты проведенных исследований позволяют нам определить применение ассоциации мезофильных бактерий 3-9М с преимущественным содержанием *A. ferrooxidans*, выделенной из месторождения Марджанбулак, для переработки данного типа руды как наиболее эффективной, что позволило интенсифицировать окислительные процессы и получить извлечение золота 59,4% с учётом потери веса за 150 суток бактериального орошения по сравнению с исходным 31,5%.

9.5. Утилизация магнитной фракции – промежуточного отхода производства

В процессе измельчения золотосодержащих руд в шаровой мельнице образуется магнитная фракция. Магнитная фракция (МФ) – это продукт, который получается в процессе измельчения руды в мельнице, где частицы свободного золота и серебра за счёт механических сил (нажима, втирания, вдавливания) переходят из руды в кристаллическую решетку металла. МФ представляет собой мелкодисперсное, в значительной степени окисленное железо. Основное поступление магнитного железа в МФ происходит за счет износа шаров (сталь 65г) частично из руды. Железо, представляющее продукт износа футеровки (сталь 110Г13А) при магнитной сепарации, практически не выводится, так как является немагнитным.

Содержание общего железа в МФ – 70-80%, золота – 9-20 г/т. Необходимость вывода из процесса МФ связана с тем, что возврат ее в процесс уменьшает производительность по руде, ведет к увеличению расхода электроэнергии в цикле измельчения и химических реагентов на операциях «сорбция-десорбция».

Пирометаллургический способ утилизации магнитной фракции. Для переработки магнитной фракции предложен ряд методов: гидрометаллургические, пирометаллургические и комплексные, сочетающие эти процессы. Вопросы переработки МФ пирометаллургическими методами были проработаны в 1997 г. на ПО НМЗ и ГМЗ-2, в 2004 г. в ПО НМЗ. В 1997 г. плавки в ПО НМЗ были проведены в печи ИСТ 016. Переплавить магнитную фракцию самостоятельно не представлялось возмож-

ным из-за низкой электропроводности, поэтому плавки проводились со сталью. Магнитная фракция содержала 7,5г/т золота. После плавки золото перешло в металл с неравномерным распределением. Содержание золота колебалось от 0,40 до 13,0г/т. В шлаках распределение золота было равномерным при содержании 0,20-0,30 г/т.

В 2004 г. в ПО НМЗ плавки магнитной фракции осуществлялись в высокочастотной печи ИСТ-04. МФ порционно была введена сталь (плавки 1, 2) и чугун (плавка 3) [159]. При добавлении в сталь МФ не переплавлялась, так как требуемая для плавки температура 1550°C не была достигнута. Кроме того, используемая кварцевая футеровка печи разрушилась. Для проведения третьей плавки печь была зафутерована магниезитом, загружена чугуном ломом, температура плавления которого 1300°C, т.е. на 250°C ниже, чем у стали. МФ подавалась порциями с добавлением раскислителей. Плавка длилась 4 ч.

МФ содержала железа 78%, золота – 26г/т, серы сульфидной – 1,8%, мышьяка – 0,3%. Состав шихты на плавку: МФ-81 кг, Fe 78%, Au 26г/т, чугуновый лом 132 кг, раскислитель (FeMn, FeSi, известь) 6,7 кг.

После плавки получено 73,6% чугуна, 96% Fe, золото в металле распределено неравномерно с содержанием 7-35 г/т, 26,4% шлака, 50% Fe, 3,6г/т золота (распределение равномерное).

Угар составил 3%. Чугун был разлит в слитки и использован для производства стали, идущей на футеровку мельниц.

Извлечь золото из шлака по схеме сорбционного цианирования даже с предварительной подготовкой (магнитная сепарация, обработка серной кислотой, и т.д.) не представилось возможным. Извлечение составило 48%.

Вышеизложенное показывает, что даже использование современных методов плавки, таких как магнитное перемешивание, не позволяет отнести пирометаллургические методы утилизации магнитной фракции плавкой на слитки к эффективным.

Метод получения из МФ сернокислого закисного железа является достаточно эффективным, позволяющим извлечь железо и золото, и возможен для освоения на площадке Зарафшан.

Технология получения соли сернокислого железа. Самая оптимальная гидрометаллургическая схема утилизации магнитной фракции, заключающаяся в обработке МФ серной

кислотой, была проведена в лабораторных условиях и реализована в опытно промышленном цехе №1 ГМЗ-1 [160-163]. По схеме с 1т МФ получается 2,4т сернокислого закисного железа и золотосодержащий кек 80-120 г/т против 9-20г/т в исходной МФ. Золотосодержащий кек перерабатывается в технологической схеме ГМЗ-1 и ГМЗ-2

Сернокислое закисное железо используется для обезвреживания цианистых стоков ГМЗ-1 и очистки питьевой воды на ОЭС. Следует отметить, что цех №1 ГМЗ-1 получает сернокислое железо, соответствующее ГОСТу-6891-94, представляющее собой кристаллы зеленовато-голубого цвета. Содержание железа – 47%, содержание свободной серной кислоты – не более 1%, содержание нерастворимого остатка – не более 1%.

Области применения сернокислого закисного железа достаточно обширны: очистка промышленных сточных вод от цианидов, хромовых солей, изготовление пигментов; приготовление минеральных красок (берлинская лазурь); изготовление чернил, крашение шерсти, окраска кожи в кожевенной промышленности; обогащение многосернистых улей; средство для борьбы с вредителями сельского хозяйства и др.

При выделении магнитной фракции из процесса методом магнитной сепарации вместе с магнитными частицами железа механически захватываются и частицы золота, сульфидов, кварца и других немагнитных минералов. Кроме того, помимо механического захвата, имеет место наклеп золота на поверхности магнитных частиц. Фракционный, вещественный состав магнитной фракции изменяется в широком интервале (табл.

Таблица 9.30

Фракционный состав магнитной фракции

Классы крупности, мм	Выход классов крупности, %	Классы крупности, мм	Выход классов крупности, %
+10,0	2,9	-0,4+0,16	33,7
-10,0+7,0	4,0	-0,16 +0,10	8,2
-7,0+5,0	5,2	-0,10+0,074	3,9
-5,0+2,0	11,6	- 0,074+0,05	1,2
-2,0+1,0	5,5	-0,05	1,4
-1,0+0,4	22,4	Итого	100,0

9.30-9.31) и зависит от технологического режима магнитного сепаратора и характеристики руды.

Вещественный состав магнитной фракции:

- Арсенопирит, пирит и другие сульфиды - (3,0 - 24,3%); кварц, кальцит, доломит и обломки пород -(1,0 - 5,0%); металлический магнитный скрап -(75 - 97%); немагнитный скрап -(1,0 - 3,0%); золото (10 – 21) г/т. Все минералы покрыты окисленными пленками.

Таблица 9.31

Изменение состава магнитной фракции

Характеристика пробы	FeS ₂	FeAsS	FeO+Fe ₂ O ₃	Св. окис Fe ₂ C	Si в окис FeSi	Fe	Mn	S _{карб.}	S _{окис.}	Ав. г/т
Крупновесовая буря, порция с кристаллами впитана раствором (окисления на воздухе)	0,23	0,16	4,27	0,24	0,93	92,3	0,98	Н.а	Н.а	10,5
Мелковесовая буря, без шиховых разрушений руды (по окислению на воздухе)	0,26	0,12	0,01	0,26	0,97	97,6	0,97	Н.а	Н.а	11,1
Среднее из партии 100г	0,46	0,13	Н.а	Н.а	Н.а	84,2	1,0	1,2	0,4	11,8
Среднее из партии 60г	Н.а	Н.а	Н.а	Н.а	Н.а	79,0	0,8	0,97	0,6	12,0

Примечание: Н.а - не проанализирован.

Спектральный анализ магнитной фракции показывают, что содержание меди, марганца, никеля, хрома, ванадия титана и молибдена составляет 0,0015; 0,02; 0,005; 0,01; 0,001.0,002; 0,0005 % соответственно. Выход золотосодержащего кека после выщелачивания магнитной фракции 10-15% (табл.9.32).

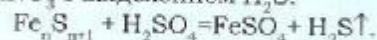
Таблица 9.32

Химический состав магнитной фракции и кека после выщелачивания

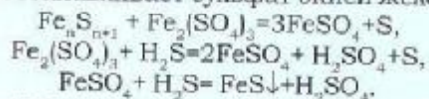
Наименование проб	Содержание, %								
	Ав, г/т	S _{карб.}	S _{окис.}	As	Fe	Cu	Zn	Ni	Co
Магнитная фракция	12,0	1,2	0,4	0,16	84,2	0,0015	0,0006	0,005	0,001
Кек после биоокисления	120,0	11,3	11,0	2,04	12,1	0,98	0,01	0,1	0,1

Сернокислотное растворение магнитной фракции осуществляется при параметрах: т:ж = 1:6-7, температура 80-85°C, концентрация серной кислоты 230-250 г/л. Минералы, содержащиеся в магнитной фракции, в процессе сернокислотного растворения ведут себя не идентично. Химизм процесса растворения приведен ниже.

Пирротин $Fe_n S_{n+1}$ легко растворим в разбавленных растворах HCl , H_2SO_4 , HNO_3 с выделением H_2S :

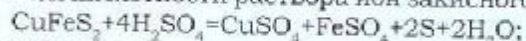


Наряду с этим образующийся при разложении сульфидов сероводород восстанавливает сульфат окиси железа до $FeSO_4$:

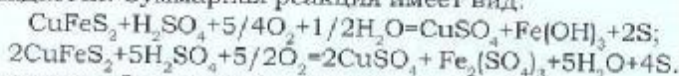


Халькопирит $CuFeS_2$ при растворении в серной кислоте образует:

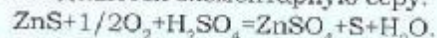
- при высокой кислотности раствора ион закисного железа:



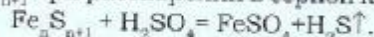
- при низкой кислотности железо окисляется, гидролизуется и осаждается. Суммарная реакция имеет вид:



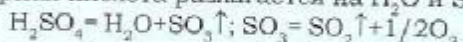
Цинковая обманка ZnS при растворении ZnS в растворах серной кислоты выделяется элементарную серу:



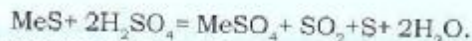
Пирротин $Fe_n S_{n+1}$ при растворении в серной кислоте образует



Горячая серная кислота разлагается на H_2O и SO_3 :



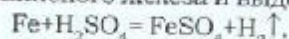
Большинство сульфидов окисляется серной кислотой до сульфатов



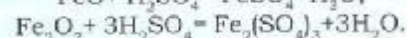
При высокой температуре образующаяся элементарная сера окисляется до сернистого газа:



При растворении металлического железа в растворах кислот образуется сульфат закисного железа и выделяется водород:



Окисленные формы железа (Fe_2O_3 , FeO и т.д.) при растворении в растворах серной кислоты образуют сульфат закисного и окисного железа:



При разложении кальцита серной кислотой выделяется углекислый газ:



В отсутствие окислителей арсенопирит, пирит и марказит практически нерастворимы в серной и соляной кислотах. Для кислотного разложения сульфидных минералов серной кислотой необходимо присутствие таких окислителей, как $KMnO_4$, HNO_3 или царская водка. Все сульфидные минералы железа разлагаются азотной кислотой.

Технологической схемой предусматривается получение готовой продукции в виде раствора сернокислого железа с концентрацией $FeSO_4$ 80-100 г/л, используемого для обезвреживания цианосодержащих хвостовых пульп, и соли сернокислого железа ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$).

Технологическая схема переработки магнитной фракции включает в себя следующие операции:

- 1) сернокислотное выщелачивание железа;
- 2) фильтрацию раствора после выщелачивания;
- 3) разбавление раствора сернокислого железа до концентрации $FeSO_4$ 80-100г/л для обезвреживания цианосодержащих пульп;
- 4) охлаждение фильтрата до температуры 20-25°C;
- 5) фильтрацию раствора после охлаждения с получением соли $FeSO_4 \cdot xH_2O$ и отправки ее потребителю;
- 6) отмывку золотосодержащего кека от серной кислоты, и соли $FeSO_4 \cdot xH_2O$.
- 7) фильтрацию пульпы кека после отмывки;
- 8) приготовление раствора для выщелачивания;
- 9) очистку сбросных газов.

Перед загрузкой магнитной фракции в реакторах готовится раствор для выщелачивания с содержанием серной кислоты 230-250 г/л. Для подготовки раствора в реакторы подается техническая вода и насосом закачивается концентрированная серная кислота из емкости. Выщелачивание железа из магнитной фракции производится при соотношении Т:Ж 1:6-7, механическом перемешивании, подогрете раствора "глухим" паром до температуры 80-85°C, в течение 1-го часа после загрузки всей порции магнитной фракции (100 кг). После проведения операции выщелачивания раствор из реактора сливается на 2

нутч-фильтра для фильтрации раствора сернокислого железа и отделения кека. Фильтрат из нутч-фильтров самотеком подается в емкость для разбавления горячей водой. Раствор сернокислого железа из емкости после перемешивания и получения результатов анализа насосом откачивается в буферные емкости, затем на обезвреживание цианосодержащих пульп.

Кек из нутч-фильтров перегружается в контактный чан для отмывки от серной кислоты. После отмывки пульпа кека сливается на нутч-фильтр. Фильтрат из нутч-фильтра закачивается насосом в буферные емкости. Кек опробуется ОТК, затаривается в полиэтиленовый мешок, пломбируется контролером ОТК и направляется на дальнейшую переработку.

Перед загрузкой магнитной фракции в реакторах готовится раствор для выщелачивания с содержанием серной кислоты 230-250 г/л. Для подготовки раствора в реакторы из емкости закачивается насосом фильтрат после фильтрации соли, промышленная вода после отмывки кека и концентрированная серная кислота.

Выщелачивание железа из магнитной фракции производится при соотношении Т:Ж=1:6-7, механическом перемешивании, подогреве раствора "глухим" паром до температуры 80-85°C, в течение 1-го часа после загрузки порции магнитной фракции весом 100 кг.

Затем раствор из реакторов сливается на фильтры для фильтрации раствора сернокислого железа и отделения кека. Фильтрат из нутч-фильтров самотеком подается в охладитель с механическим перемешиванием. В "рубашку" охладителя подается техническая вода. Раствор сернокислого железа в охладителе охлаждается до температуры 20-25°C и происходит кристаллизация соли сернокислого железа $FeSO_4 \cdot xH_2O$. Соль сернокислого железа фильтруется на нутч-фильтрах, затем затаривается в нержавеющие контейнеры или полиэтиленовые мешки, опробуется ОТК и отправляется потребителю.

Фильтрат после фильтрации соли насосом закачивается в емкость. Отмывка и фильтрация кека после выщелачивания производится в том же порядке, как и при получении растворов сернокислого железа для обезвреживания.

При проведении выщелачивания железа из магнитной фракции растворами серной кислоты возможно выделение в атмосферу производственного помещения водорода, сероводорода, сернистого ангидрида.

Для исключения загазованности в помещении переработки магнитной фракции предусмотрена приточная, вытяжная, общеобменная и местная вентиляция. Для обеспечения допустимых концентраций сероводорода и сернистого ангидрида в выбрасываемом вытяжной вентиляцией воздухе предусмотрена очистка сбросных газов. Установка по очистке сбросных газов состоит из скруббера (первая стадия очистки), каплеуловителя, в котором совмещены вторая стадия очистки и улавливание капель жидкости, вентиляторов, буферной емкости для орошающей жидкости, насосов орошения. Скруббер заполнен насадкой в виде тарелок без сливных устройств. В качестве орошающей жидкости применяется известковое молоко $Ca(OH)_2$ с плотностью 1050-1070 г/л. На второй стадии очистки сбросных газов в качестве орошающей жидкости применяется техническая вода.

Получение железосодержащих пигментов методом биовыщелачивания магнитной фракции. Микробиологическое выщелачивание в сочетании с применением физико-химических, обогатительных методов и методов биогидрометаллургии является перспективным направлением, которое способствует уменьшению потерь рудных и нерудных компонентов в отходах, оптимизации технологических схем переработки различных отходов горно-металлургической промышленности, тем самым существенно снижая техногенную нагрузку на окружающую среду. Применение такого комплекса подхода к решению проблемы утилизации отходов позволит расширить сырьевую базу, сохранив при этом запасы рудного сырья.

В данном разделе приводятся результаты исследований по утилизации магнитной фракции золотосодержащей руды месторождения Мурунтау методом биовыщелачивания проб [164-166].

Вещественный состав магнитной фракции представляет: арсенипирит, пирит – 0,59%; кварц, кальцит, доломит, обломки пород – 1,71 %; металлический скрап – 97,70 % золото – 17,70 г/т. Все минералы покрыты окисными пленками.

В результате наклепа в ходе измельчения золото весьма прочно связано с железом, и механическим путем выделить его невозможно. Химический анализ исходной магнитной фракции (МФ) представлен в табл.9.33. В работе использовались тионовые железooksисляющие бактерии: *Acidithiobacillus ferrooxidans* КСБ. Бактерии выращивали на питательной сре-

Таблица 9.33

Результаты химического анализа магнитной фракции, подвергаемой биоокислению

Проба	Fe	Mn	FeO Fe ₂ O ₃	FeS ₂	FeAsS	Au, г/т
Ср.проба МФ	93,4	0,99	4,52	0,46	0,13	17,7

де 9К следующего состава (г/л): FeSO₄ -44,2; (NH₄)₂SO₄ -3,0; KCl -0,1; K₂HPO₄ -0,5; MgSO₄ -0,5. Культивирование осуществлялось в качалочных условиях (180 об/мин) при температуре 28-30°C. Количество жизнеспособных клеток определяли методом серийных разведений с высевом на жидкие питательные среды. Концентрацию Fe²⁺ и Fe³⁺ определяли трилометрическим методом, окислительно-восстановительный потенциал и изменение кислотности среды – на универсальном иономере ЭВ-74.

Биотехнологические исследования проводили в литровых пачуках при механическом перемешивании и подаче воздуха от компрессора в отливно-доливном режиме. Термин «периодическая культура с добавлением источников питания» ввели Йошида и др. для обозначения периодической культуры, в которую непрерывно добавляется питательная среда. Если часть культуры время от времени удаляется, система становится «отливно-доливной» (repeated fed batch culture), которую можно поддерживать бесконечно.

Изменения в объеме культуры с добавлением источников питания отличают ее от хемостата, в котором важно поддерживать постоянный объем культуры. В отъемно-доливной культуре часть культуры время от времени удаляется при постоянном поступлении свежей среды. Это означает, что объем культуры и соответственно скорость разбавления и зависящие от нее параметры метаболизма, как, например, удельная скорость роста, будут испытывать периодические изменения.

Исходя из этих положений, нами были поставлены эксперименты по биовыщелачиванию магнитной фракции в отливно-доливном режиме с учётом того, что период цикла (t_w) для каждого эксперимента принимается за постоянную величину, т.е. не меняющуюся в процессе и культура микроорганизмов находится в квазистационарном состоянии. Период цикла в на-

шем варианте – это определенное время цикла обработки магнитной фракции бактериальным раствором. При достижении в опытном варианте культурой бактерий определенного объема V_w , часть раствора удаляется, и объем оставшейся части соответствует $V_o = y^v V_w$. Учитывая это, были поставлены следующие опыты по биовыщелачиванию магнитной фракции при соотношении Т:Ж = 1:10; 1:7 $t_w = 3, 4, 8, 12$ ч; $V_w = 1/8, 1/6, 1/3, 1/2, 2/3$.

Полученные результаты по выщелачиванию исходной магнитной фракции свидетельствуют, что применение отливно-доливного режима способствует во всех вариантах опыта обогащению исходного продукта по золоту. Максимальное содержание золота наблюдается при применении варианта № 3 ($t_w = 8$ ч, $V_w = 2/3$ от исходного) и варианта № 4 ($t_w = 4$ ч, $V_w = 1/6$ от исходного) переработки магнитной фракции в отливно-доливном режиме.

Следует отметить, что увеличение количества циклов обработки и применение перемешивания с использованием импеллера способствуют обогащению исходного продукта по золоту до 100-127 г/т. Количество микроорганизмов, вносимых в гетерогенную среду, колебалось от $6,0 \cdot 10^7$ до $2,5 \cdot 10^8$ кл/мл. В оборотных растворах бактериального выщелачивания их количество снижалось до $2,5 \cdot 10^2$ кл/мл.

Для определения возможности переработки магнитной фракции и увеличения содержания золота в кеке БВ нами было проведено фракционирование исходного продукта на 2 фракции. Переработка в режиме непрерывного культивирования в режиме отливно-доливного варианта осуществлялась с использованием в качестве объекта исследований более мелкой фракции (-1,6+0,074 мм), где содержание золота составляло 19,8 г/т - 20,5 г/т *A. ferrooxidans*.

Переработка мелкой фракции осуществлялась в пачуках при перемешивании при постоянном периоде цикла $t_w = 8$ ч во всех вариантах опыта, а объем сливаемого и добавляемого бактериального раствора V_w варьировал от 1/3 до 2/3 от исходного.

Полученные результаты исследований по выщелачиванию фракции -1,6+0,074 мм показывают, что из трех испытанных вариантов переработки магнитной фракции лучшее обогащение отмечается в третьем варианте лабораторных опытов, где период цикла составил 8 ч, а продолжительность культивирования – 48 ч.

Результаты исследований по биовыщелачиванию фракции (-5+1,6 мм), представленные в табл.9.34, показывают, что процесс выщелачивания проходил равномерно во всех вариантах опыта. Следует отметить относительно низкое значение pH среды по сравнению с результатами, полученными при обработке исходной и мелкой магнитной фракции, что, очевидно, свидетельствует о концентрировании пирита в более крупных частях магнитной фракции.

Сравнительный анализ результатов выщелачивания показывает, что наиболее эффективно процесс выщелачивания прошел при использовании третьего варианта, где мы отмечаем максимальное обогащение продукта по золоту, концентрация которого достигает 34,6 г/т за 48 ч культивирования.

Таблица 9.34

Результаты выщелачивания магнитной фракции (-5+1,6 мм), Т:Ж=1:7

Время, час	pH	Fe ²⁺ , г/л	Fe ³⁺ , г/л	Сухой вес пигмента, г	Сухой вес осадка, г	Концентрация золота, г/т
1-й вариант						
8	3.00	10.0	0.10	1.45		
16	3.05	8.20	0.10	2.35		
24	3.10	7.20	0.10	3.38		
32	3.21	8.00	-	3.40		
40	3.90	11.30	Следы	2.90		
48	3.80	10.50	Следы	2.70	51.20	31.40
2-й вариант						
8	3.03	11.0	0.10	1.35		
16	3.30	6.10	0.10	2.15		
24	3.45	7.20	0.10	3.28		
32	3.10	11.00	-	3.40		
40	3.32	12.40	Следы	2.40		
48	3.45	10.00	Следы	2.60	57.10	30.50
3-й вариант						
8	3.18	11.0	0.10	1.45		
16	3.15	7.10	0.10	2.35		
24	3.20	9.20	0.10	3.38		
32	3.20	12.00	-	3.40		
40	3.40	12.30	Следы	2.90		
48	3.70	13.50	Следы	2.70	59.40	34.60

Как было показано нами ранее, оборотная вода является источником железа для культивирования микроорганизмов *A.ferrooxidans*. Концентрация трехвалентного железа в этих растворах колебалась от 8 до 14 г/л. Во всех наших описанных опытах мы использовали оборотную воду, полученную после фильтрации выпавших в осадок гидроокислов железа.

Окисление железа наиболее эффективно протекало именно в оборотной воде в сравнении с классической средой 9К. За время проведения лабораторных опытов нами было наработано 125 л культуральной жидкости *A.ferrooxidans*.

Проведенные исследования позволяли решить в полной мере те цели и задачи, поставленные для расширенного представления о микробиологических процессах, протекающих в техногенном сырье – магнитной фракции золотосодержащих руд Мурунтау. В результате проведенных исследований определены оптимальные параметры биовыщелачивания магнитной фракции для проведения укрупненных лабораторных испытаний.

Таким образом, из рассмотренных технологий переработки магнитных фракций наиболее перспективна гидрометаллургическая схема с получением в качестве готовой продукции железного купороса и кека сернокислотного выщелачивания с содержанием золота 80-200 г/т. Кек сернокислотного выщелачивания направляется на извлечение золота в цикл измельчения золотосодержащих руд.

9.6. Оценка перспективы переработки отходов горно-металлургических производств

Эффективное прогнозирование развития экономики страны невозможно без учета возможности вовлечения в переработку отходов горно-металлургических производств, в которых содержание ценных компонентов соизмеримо с содержаниями в добываемом первичном сырье.

Такая ситуация объясняется тем, что даже использование передовых технологий добычи и переработки полезных ископаемых не является безотходным. При этом отходы делятся на следующие виды:

- заскладированные забалансовые руды;
- вскрышные породы;
- промежуточные отходы процесса рудоподготовки и гидрометаллургии;

- отвальные хвосты процессов флотации и сорбции;
- шлаки процесса пирометаллургии.

В настоящее время в ОАО «Алмаалыкский горно-металлургический комбинат» (АГМК) в результате многолетней переработки медных руд скопились следующие виды отходов:

- отвальные хвосты флотации в количестве 960,5 млн. т с содержанием меди 0,17% (1632,8 тыс. т меди);
- отвальные шлаки пирометаллургического процесса в количестве 12,4 млн. т с содержанием меди 0,7%, (86,8 тыс. т меди);
- медный клинкер цинкового завода в количестве 533 тыс. т с концентрацией меди 1,4% (7,45 тыс. т меди).

В табл. 9.35, 9.36 представлены характеристики отходов производства АГМК по состоянию на 1 января 2007 г.

Традиционная технология переработки текущих и лежалых хвостов флотационного обогащения сульфидных медно-молибденовых руд характеризуется низкой эффективностью. Поэтому потребовалось проведение дополнительных исследований, в результате которых показана высокая эффективность разработанной биооксидной технологии, которая прошла апробации в лабораторных и промышленных условиях и рекомендована к внедрению.

Таблица 9.35

Отходы переработки медно-молибденовых руд

Наименование	Руда, тыс.т	Медь		Молибден		Перспектива переработки
		%	тыс.т	%	тыс.т	
Забалансовые руды	165797,3	0,27	450,0	0,0065	10,8	Рекомендовано к переработке по заводской технологии
Отвальные хвосты флотации	960500,0	0,17	1632,8	0,003	28,8	Рекомендована технология КБВ
Шлаки отражательной и кислородно-факельной плавки	12380,0	0,7	86,7			Рекомендовано флотационное обогащение

Промышленная реализация предложенной технологии позволит выщелачивать медь за 30 дней из текущих, лежалых хвостов флотации с извлечением 68 и 80% соответственно. При

промывке кислых кеков после бактериального выщелачивания меди водой и 2%-ным аммиачным раствором с последующим выщелачиванием кеков тиосульфатным раствором в капельном режиме орошения в течение 10-15 суток дополнительно извлекают 85-92% золота и 58-60% серебра (исходное содержание золота 0,4-0,5 г/т и серебра 1,7-2,0 г/т).

Таблица 9.36

Отходы переработки свинцово-цинковых руд

Наименование	Руда, тыс.т	Свинец		Цинк		Медь		Перспектива переработки
		%	тыс.т	%	тыс.т	%	тыс.т	
Забалансовые руды	40029,1	0,42	169,9	0,42	169,1			Рекомендовано к переработке по заводской технологии
Клинкер медный	532,730	0,32	1,70	1,94	10,3	1,4	7,45	Рекомендовано к дальнейшим исследованиям
Свинцовый кек	39,533	41,3	16,0	9,5	3,7	0,26	0,102	Проводятся исследования

Ежегодно в ОАО «Алмаалыкский ГМК» складированы около 400 тыс. т отвальных шлаков с содержанием железа до 35-40%, меди – до 0,7%, золота – 0,2-0,4 г/т [28, 29]. Под отвалы заняты десятки гектаров земли, в том числе плодородной. На содержание отвальных хозяйств ежегодно расходуются большие средства.

Большой объем шлаков с ценными компонентами, образовавшийся при переработке медных руд, определяет актуальность их рационального использования. На протяжении многих лет исследованиями технологии комплексной переработки таких отходов занимались не только отечественные ученые. Однако к настоящему времени ни одна технология комплексной переработки шлаков не была реализована.

На опытно-обогатительной фабрике проведен ряд лабораторных и полупромышленных испытаний, по результатам которых разработаны технологический режим, схема флотации смеси конверторных, отвальных шлаков медеплавильного завода и медной руды Сары-Чекинского месторождения. При переработке шлаков и руд в соотношении 1:3 были получены положительные результаты. Эта схема с небольшими коррек-

тировками успешно прошла промышленные испытания в укрупненном масштабе на свинцовой обогатительной фабрике. По разработанной схеме переработаны отвальные шлаки в объеме 421,9 тыс. т совместно с медной рудой. При этом извлечение меди из сырья составило 82,1%, золота – 62,5% и серебра – 63,0% [180].

Промышленное испытание разработанной технологии раздельного обогащения шлаков методом флотации в количестве 3152 тыс. т показало, что извлечение меди в концентрат составило 80-82%. Общее извлечения из сырья золота составляет 62,0% и серебра – 61,6%. Разработанная технология принята к внедрению в промышленном масштабе.

На основе изучения химического и вещественного состава, а также форм нахождения цветных и благородных металлов в клинкере цинкового производства были проведены исследования и опытно-промышленные испытания по флотационному обогащению клинкера. Установлено, что наилучшие показатели по извлечению меди составили 55,3%, по извлечению золота и серебра – 49,3%. Для получения более высоких показателей флотационного обогащения необходимы выбор и испытания наиболее эффективных флотореагентов.

Количество меди и благородных металлов, содержащихся в техногенных месторождениях, может обеспечить работу АГМК без вовлечения в переработку руды на много лет вперед. Несомненную ценность представляют также содержащиеся в нем оксиды железа, кремния, алюминия, которые вполне могут быть использованы для получения дополнительной продукции.

Имеющаяся сырьевая база месторождений Мурунтау, Даугызтау, Кокпатас, Каракутан, Зармитан позволяет удержать достигнутые показатели извлечения золота на Навоийском ГМК на уровне не менее показателей 2008 г. в ближайшие 10 лет (рис. 9.12) [180, 181].

В перспективе возможно вовлечение в переработку более десяти месторождений, находящихся в районе Мурунтау. Перевозка руды из этих месторождений на ГМЗ-2 затруднительна из-за отсутствия автомобильных и железных дорог. Кроме того, автомобильная перевозка руды на расстояние 20-70 км резко увеличивают себестоимость получаемого золота. Переработка руды непосредственно на месте нахождения месторождений по традиционной технологии требует больших капитальных вложений, особенно связанных со строительством во-



Рис. 9.12. Действующая структура переработки золотосодержащих руд [181]

дочков. Поэтому разработка и внедрение экспрессных методов сортировки и мобильных подвижных сухих методов обогащения руд малых месторождений с получением концентратов и полуфабрикатов является наиболее приемлемым и перспективным направлением освоения таких месторождений.

Научные исследования, нацеленные на переработку отходов действующих добывающих предприятий, хвостов кучного выщелачивания и гидрометаллургических заводов на основе современных технологий для добычи благородных металлов, являются актуальным направлением горно - перерабатывающей промышленности, которые частично решаются в Навоийском ГМК.

Сведения о техногенном сырье НГМК приведены в табл. 9.37, а предлагаемая принципиальная схема управления техническими сырьевыми ресурсами (отходами) горно-металлургических производств НГМК - на рис. 9.12. В частности, объектами переработки будущих периодов могут служить склады отвалов вскрышных пород карьеров Мурунтау, Кокпатас, Даугызтау, Марджанбулак, Зармитан, Аджибугут, в которых накоплено 2,12 млрд. т техногенного сырья с содержанием золота 0,22-0,35 г/т (~700 т золота) [180, 181].

Технология переработки бедного (0,2-0,3 г/т) золотосодержащего минерального сырья к настоящему времени полностью не разработана. В этом направлении ведутся целенаправ-

ленные исследования по совершенствованию технологических процессов рудосортировки и обогащению техногенных руд с целью извлечения золота с удовлетворительными показателями. Проводится паспортизация отвалов минерализованной массы, обогащение техногенных руд с применением различных методов сортировки, извлечение золота по технологии глубокой гравитации, кучного выщелачивания, биовыщелачивания золотосодержащих руд и других методов.

Исследованиями подтверждена целесообразность переработки забалансовых руд забойной крупности (1825 тыс. т) месторождения Аджибугут методом кучного выщелачивания.

На ГМЗ-2 в настоящее время накоплено около 20 тыс. т магнитной фракции с содержанием золота 10-20 г/т, которые содержат более 300 кг золота. Для ее переработки на ГМЗ-1 налажено производство железного купороса. При этом золотосодержащий кек возвращается в технологический процесс извлечения золота, а железный купорос используется для очистки воды г. Навои и утилизации цианидов. Объемы производства купороса ограничены спросом этой продукции [159].

Переработка более 10 млн. т хвостов Марджанбулакской ЗИФ с содержанием золота около 0,8 г/т по действующей технологии МЗИФ (совместно с исходной рудой или в отдельности) позволит продлить срок службы фабрики на 8-10 лет.

В настоящее время имеются отходы ЦКВЗ НГМК в количестве 157 млн. т со средним содержанием 0,6 г/т (94,2 т золота). Проблему извлечения золота предлагается решить в два этапа: на первом этапе поверхностные и боковые части кучи с неполным выщелачиванием золота обогащают методом глубокой гравитации, а на втором этапе - сортировка оставшейся части отходов для последующей переработки по заводской технологии.

Для решения экологической проблемы хвосты переработки золотосодержащей руды на ГМЗ-1 используются для экранирования радиоактивных отходов производства урана.

В хвостохранилищах ГМЗ-2 и ГМЗ-3 находится 768,2 млн. т отработанной руды с содержанием около 0,2 г/т (108,5 т золота). В перспективе она так же может оказаться техногенным сырьем для получения продукции.

Таким образом, в настоящее время заскладированные забалансовые руды, вскрышные породы (минерализованные массы), промежуточные отходы процесса рудоподготовки и гидрометаллургии, отвальные хвосты процесса кучного выще-

Таблица 9.37

Техногенная сырьевая база Навоийского ГМК по состоянию на 01.01.2009 г. [181]

Месторождение	Запасы, тыс.т	Содержание Au, г/т	Технология переработки
Забалансовые руды			
Аджибугут - окисл.+сметан.	1825,0	0,82	Проводится исследование по КВ золота
Зармитак, свл. №1, 14	72,4	0,75	Рекомендована рудосортировка
Итого	1897,4		
Отвалы добычи руд			
Мурунтау	1973679,1	0,23	Рекомендована к рудосортировке и переработке гидрометаллургическим способом
Коклягао (уч. "Восточный")	60200	0,23	Технология отсутствуют
Даугыстау	12320,0	0,22	То же
Аджибугут	5740,0	0,22	«-»
Марджанбулак	35000,0	0,35	«-»
Зармитак	36540,0	0,30	«-»
Каракутан	400,4	0,3	«-»
Итого:	2123879,0		
Промежуточные отходы			
Магнитная фракция ГМЗ-2	54,9	14,76	Сервокислотное выщелачивание магнитной фракции, получение сульфата железа, извлечение золота из кек сорбционными извешиванием
Итого:	54,9	14,76	
Отвалы процесса сорбции и кучного выщелачивания			
ГМЗ-1			Используются для экранирования радиоактивных отходов производства урана
ГМЗ-2, хвостохранилища	716662,0	0,14	Технология отсутствует
Отходы КВ золота, ЦКВЗ ЦРУ	157000,0	0,6	Предложено обогащение бортовой и верхней части кучи методом глубокой гравитации
ГМЗ-3, хвостохранилища	51500,0	0,16	Технология отсутствует
Марджанбулакская ЗИФ, хвостохранилища	10000,0	0,8	Рекомендована сорбционная технология извлечения золота в смеси с рудой
Итого:	778162,0		

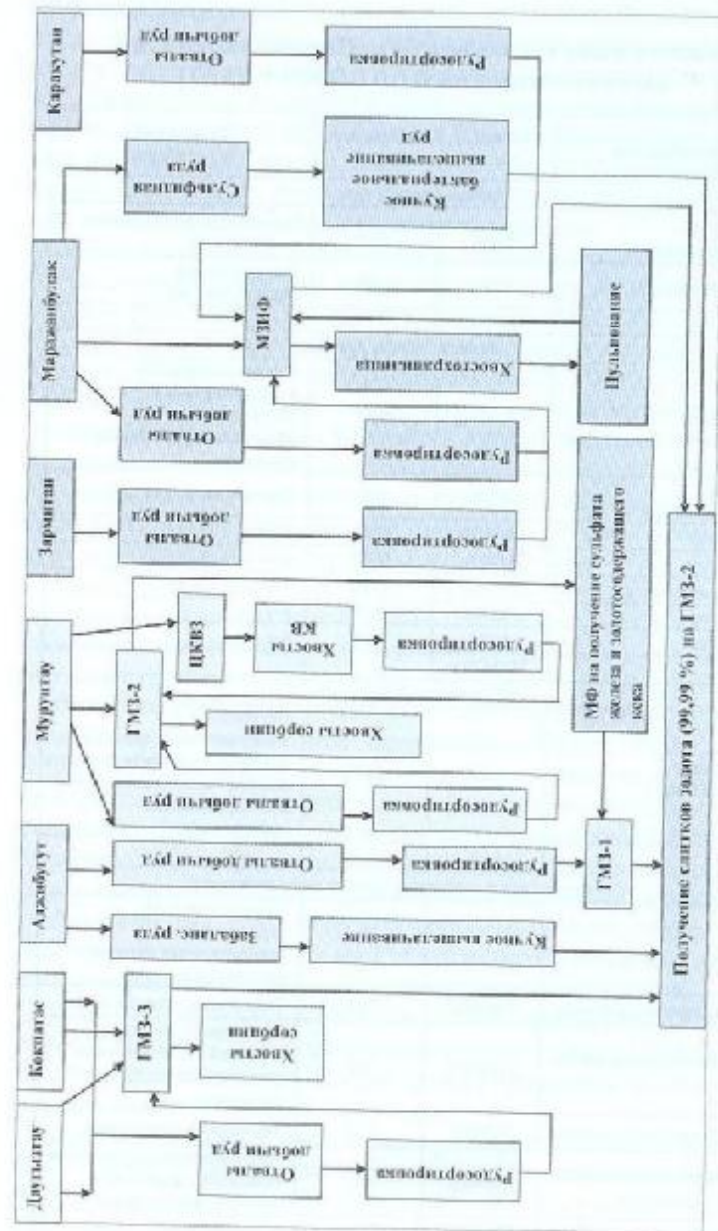


Рис. 9.13. Предлагаемая схема переработки отходов горно-металлургических производств [181]

Таблица 9.38

Оценка экономической эффективности разработанных технологий переработки отходов горно-металлургических производств

Источник образования ресурсов и постановка задач	Пути и приемы решения задач	Достигнутый результат
Отходы переработки мармо-магнетитовых руд: 1.1. Отвальные хвосты флотации 1.2. Шлаки отражательной и кислородно-факельной плавки <i>Получение товарной руды из отходов производства</i>	Вовлечение в переработку отходов горно-металлургических производств близкислородом хвостов флотации с последующим выщелачиванием меди, золота и серебра	1.1. Рекомендована технология КБВ 1.2. Рекомендовано флотационное обогащение Расширение сырьевой базы на 972,9 млн.т и увеличение выпуска меди на 1719,6 тыс.т Получено из отходов производства Cu 11206 т/год, Au – 350 кг/год Экономический эффект составляет 46,9 млн. \$/год
Отходы переработки свинцово-цинковых руд: 2.1. Клинкер медный 2.2. Свинцовый концентрат <i>Получение товарной руды из отходов производства</i>	Вовлечение в переработку отходов горно-металлургических производств флотационным обогащением шлаков	Расширение сырьевой базы на 572,3 тыс.т и увеличение выпуска свинца на 17,7 тыс.т, цинка – на 19,8 тыс.т, меди – на 7,6 тыс.т
Отходы переработки золотосодержащих руд: 3.1. Отвалы дробленой руды карьера Мургулай 3.2. Магнитная фракция ГМЗ-2 3.3. Отходы научного выщелачивания золота МЗНУ <i>Получение товарной руды из отходов производства</i>	3. Вовлечение в переработку отходов горного производства 3.1. Рудосортировка и переработка гидрометаллургическим способом 3.2. Сорбционное выщелачивание, получение сульфата железа, извлечение золота из хвоста сорбционным центрифугам 3.3. Предложено обогащение бортовой и верхней части хвоста методом глубокой гравитации 3.4. Рекомендована сорбционная технология извлечения золота и смеси с рудой	- Увеличение и поддержание на заданном уровне выпуска золота. - Расширение сырьевой базы золота на ~1,0 млрд.т
Решение научно-технической проблемы обоснования и разработки технологии переработки отходов горно-металлургических производств расширяет сырьевую базу и продлевает срок эффективной работы: АГМК - МОФ и цинкового завода – на 50 лет; НГМК - ГМЗ-2 – на 28 лет, МЗНУ – на 10 лет [180].		

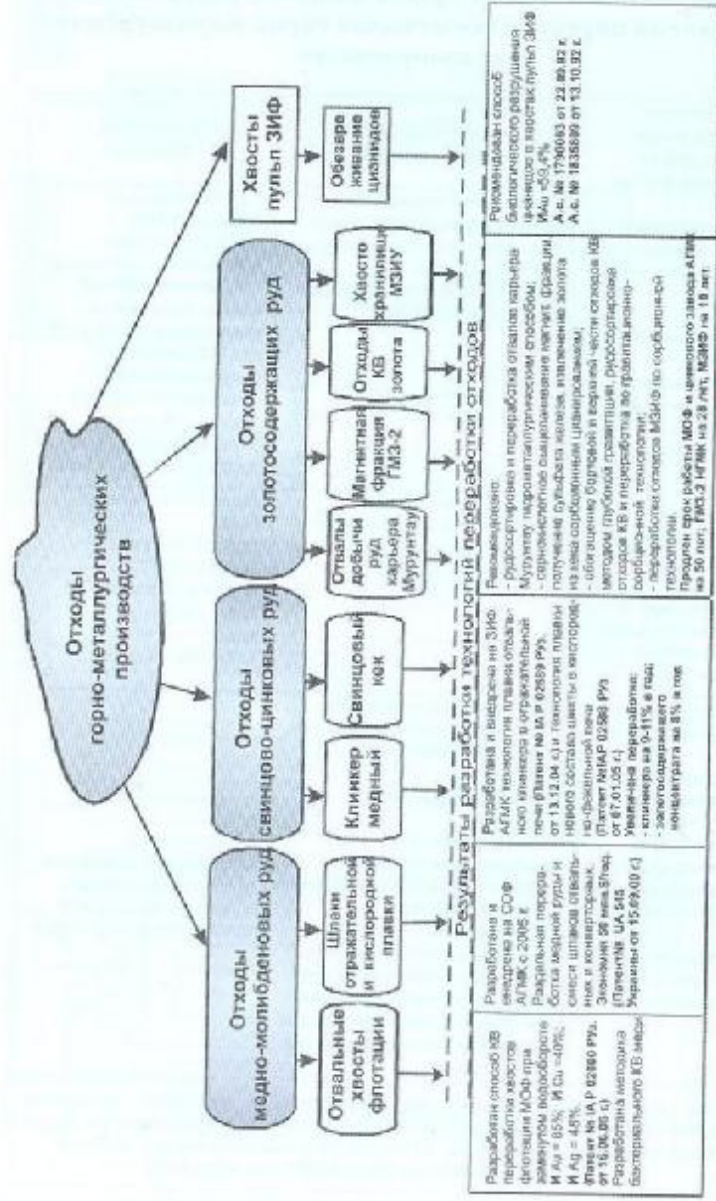


Рис. 9.14. Результаты разработки технологий переработки отходов горно-металлургических производств

лачивания, флотации и сорбции, шлаков процесса пирометаллургии можно рассматривать как техногенные месторождения. Оценка экономической эффективности разработанных технологий переработки отходов горно-металлургических производств приведена в табл. 9.38.

Результаты разработанной технологии переработки отходов горно-металлургических производств представлены на рис. 9.14.

Создание производств для комплексной переработки техногенных месторождений позволит решить ряд проблем городов и районов с монопроизводством: уменьшить нагрузку на местные рынки труда, увеличить объемы средств, поступающих в местные бюджеты, снизить экологическое загрязнение окружающей среды, вернуть в оборот земли, находящиеся в настоящий момент под отвалами и хвостохранилищами, получить ценную продукцию, востребованную на рынке.

Разработка техногенных месторождений позволит перейти к рациональному природопользованию с обеспечением взаимосвязей разных экологических и социально-экономических факторов, для снижения негативного влияния последствий деятельности горных предприятий на окружающую среду с учетом социально-экономических интересов региона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии на основе выполненных исследований дано решение научно-технической проблемы обоснования и разработка технологии переработки отходов горно-металлургических производств, внедрение результатов которой увеличит производство высоколиквидной на мировом рынке продукции, обеспечит приток валюты и имеет большое народнохозяйственное значение для Республики Узбекистан.

Основные научные результаты монографии, практические выводы и рекомендации заключаются в следующем.

1. Применение рекомендаций обеспечивает дальнейшее развитие в Республике Узбекистан комбинированных производственно-хозяйственных систем с единой технологической цепью переработки минерального сырья и образующихся отходов горно-металлургических производств.

При разработке и подборе технологий рекомендован подход комплексного извлечения всех ценных составляющих, обеспечивающий экономическую эффективность и целесообразность их переработки.

2. Установлено, что традиционные технологии переработки хвостов обогащения сульфидных седно-молибденовых руд экономически неэффективны и поэтому перспективной считается биотехнология. Установлено, что на обследованных объектах широко распространены различные группы рудных микроорганизмов, окисляющие серу, восстановленные соединения серы и железо в широком диапазоне pH среды. Выделено в отвалах и карьерах месторождения Кальмакыр несколько культур тионовых бактерий, обладающих высокой активностью к ионам тяжелых металлов. Исследованиями установлено, что тионовые железоокисляющие бактерии принимают непосредственное участие в окислении сульфидных минералов.

3. Разработан способ КВ переработки хвостов флотации МОФ при замкнутом водообороте, на основе которого разработана методика бактериального выщелачивания меди. Реализация разработки кучного бактериального выщелачивания меди из текущих и лежалых отходов, а также кека после тиосульфатного выщелачивания благородных металлов позволяет при низких содержаниях ценных компонентов получить извлечения: золота – до 85 %, меди – до 40 %, серебра – до 48 %, получить медь при себестоимости извлечения на 7 % ниже, чем при по-

лучении ее в основном процессе пирометаллургии. Новизна разработки защищена патентами Республики Узбекистан № IAP 02566 от 07.01.2005 г. и № IAP 02566 от 07.01.2005 г. и № IAP 02800 от 16.06.2005 г.

4. Установлено, что хвосты флотации представляют собой рудный материал, который может быть использован для кучного бактериального выщелачивания меди. Впервые установлены кинетические зависимости изменения pH продуктивных растворов в процессе бактериального выщелачивания, изменения концентрации железа и меди, содержания оксидного железа в продуктивных растворах, численности жизнеспособных клеток тионовых бактерий в КВ и окисления первичных сульфидных минералов меди во времени. Извлечение меди составляет 70 %. Разработана методика по бактериальному выщелачиванию меди способом КВ из хвостов флотации.

5. Установлено, что экономическая эффективность извлечения меди зависит от массы перерабатываемой руды: чем больше масса руды, заложенной в КВ, тем выше экономические показатели процесса в целом.

6. Установлено, что одним из главных принципов малообъемного технологического опробования и картирования при разработке технологии переработки отвальных шлаков медеплавильного производства является получение данных об эффективности применения технологических схем и режимов для обогащения руд конкретного типа, что позволяет выделить технологические сорта в пределах каждого из них.

Разработана методика технологического картирования, на основе которой изучены минералого-химические параметры каждой частной пробы, химической и полный минеральный состав, поведение главных компонентов в процессе подготовки руды, характер ассоциации главных компонентов в процессе подготовки руды, характер ассоциации главных компонентов, которые положены в основу типизации руды.

В результате микроскопических, электронно-микроскопических, микрозондовых и других видов исследований в шлаках установлено, что кремний, кальций, магний, железо, алюминий, натрий, калий, медь, серебро, золото, платиноиды, кобальт, никель, рений, молибден, селен, теллур связаны с серой. Основная масса благородных и редких элементов (олово, селен, теллур, висмут, индий) изоморфно входит в кристаллическую решетку сульфидных минералов. В результате обогащения

шлаков часть этих элементов вместе с сульфидами и оксидами извлекается в медный концентрат, а также теряется в хвостах обогащения.

7. В результате исследований разработаны основные параметры извлечения меди из шлаков в зависимости от тонины помола, водородного показателя, расхода сернистого натрия и собирателя для оперативного их инженерного расчета с использованием современной программы Delphi-7.0, новизна которой защищена патентом Республики Узбекистан. Установлено, что на долю основных извлекаемых форм меди (оксидная и сульфидная) приходится 0,69 % от общего количества, на сульфатную – 0,38%, самородную – 0,08. Подавляющая масса оксидной, сульфидной и самородной меди в структурном отношении является благоприятной для обогащения отвальных шлаков, так как большая часть этих минералов представлена хорошо раскристаллизованными индивидами. Установлена целесообразность раздельной переработки шлаков, извлечение меди составило 69-68%, золота – 66-65%, серебра – 52-49% при качестве концентрата по меди 21-26 %.

8. Разработанная технология флотационной переработки шлаков полностью была принята к внедрению в СОФ НГМК, которая согласно рекомендации перешла к раздельной переработке медной руды и шлаков медеплавильного производства. Извлечение меди в концентрат составило 80,09 %. Ежегодно при переработке 1446,0 тыс. т отвальных шлаков дополнительно извлекается 68452 т коллективного концентрата с содержанием меди – 16,37% и количеством меди – 11206 т.

9. Установлено, что лежалые отходы цинкового производства – клинкеры, являются новым сырьевым источником золота, серебра, платиноидов, свинца, цинка и комплекса леблется по меди от 1,4 до 4,4 %, а по золоту – от 1,4 до 4,0 г/т. Разработана методика опробования для внедренной технологии переработки отвальных клинкеров цинкового производства. В результате исследований разработаны основные параметры извлечения меди из клинкера цинкового производства в зависимости от тонины помола и водородного показателя для оперативного их инженерного расчета с использованием современной программы Delphi-7.0, новизна которых защищена патентом Республики Узбекистан.

10. Разработана технология, позволяющая из медного сульфидного концентрата, золотосодержащих концентратов ЗИФ,

клинкера цинкового производства, шламов отмывки кварцевой руды, флюсов и оборотов довести переработку клинкера до 20-30 тыс. т в год или 12-16% в шихта, а ранее неперерабатываемого шлама – до переработки 5-8 тыс. т в год или 3-5 % в шихте.

11. Разработана технология плавки нового состава шихты в кислородно – факельной печи, состоящей из медного сульфидного концентрата, золотосодержащих концентратов ЗИФ, клинкера цинкового производства, флюсов и оборотов, позволяющая довести ежегодную переработку золотосодержащего концентрата с 10 тыс. т до 50 тыс. т или с 2,5 до 10,5% в шихте, увеличить клинкер с 10 тыс. т до 15 тыс. т.

12. В результате испытания пирометаллургической переработки отвального клинкера разработаны технологии плавки в отражательной печи и автогенной плавки, позволившие увеличить ежегодную переработку клинкера на 9-11%, золотосодержащего концентрата – на 8 %. Новизна разработок защищена патентами Республики Узбекистан № IAP 02589 от 13.12.2004 г. и № IAP 02588 от 07.01.2005 г. Разработанная технология раздельной флотационной переработки шлаков и руды принята к внедрению в промышленном масштабе на АГМК.

13. Разработан технологический способ процесса биологического разрушения цианидов в обеззолоченных пульпах золотоизвлекательных фабрик. Специально подобран штамм *Pseudomonas fluorescens* В-5040, устойчивый к высоким концентрациям цианидов, способный к цианодеструкции в присутствии ионов тяжелых металлов и соединений мышьяка и не требующий специальных питательных сред. Штамм выделен из сточных вод Марджанбулакской ЗИФ Навоийского комбината. Разработана принципиальная технологическая схема процесса очистки цианидсодержащей хвостовой пульпы Марджанбулакской ЗИФ и получения дополнительного золота с помощью микроорганизмов в процессе иммобилизации бактериальных клеток на частицах ионообменной смолы и образования бактериально смешанных сорбентов, где совмещаются ионообменные свойства смолы и способность живых клеток включать CN⁻ ионы в свою питательную цепь и попутно восстанавливать цианураты до металла.

Разработанная биокolloидная технология обезвреживания цианидов хвостовых пульп ЗИФ позволяет дополнительно получить золото с извлечением 59,4 %. Новизна разработки за-

щищена авторскими свидетельствами № 1790063 от 22.09.92 г. и № 1835809 от 13.10.92 г.

14. Разработана и прошла опытно-промышленную проверку технология биоокисления сульфидных руд месторождения Кокпатав методом кучного выщелачивания. Установлено, что применение ассоциации мезофильных бактерий 3-9 М с преимущественным содержанием *A. ferrooxidans*, выделенной из месторождения Марджанбулак, позволяет интенсифицировать окислительные процессы и получить извлечение золота 59,4% (с учётом потери веса) за 150 суток бактериального орошения по прямым цианированием – 31,5%.

15. Установлена наиболее перспективная технология переработки магнитной фракции – гидрометаллургическая схема с получением в качестве готовой продукции железного купороса и кека сернокислотного выщелачивания с содержанием золота 80-200 г/т, направляемого на извлечение золота в цикл измельчения золотосодержащих руд.

Анализ технико-экономических показателей переработки отходов горно-металлургических производств обеспечивает повышение эффективности работы Навоийского и Алмалыкского ГМК, ориентирует проектировщиков на быстрее вовлечение в переработку отходов. Оценка инвестиций в производство по переработке отходов показала их эффективность и быструю окупаемость. Применение рекомендаций позволяет перейти к рациональному природопользованию с учетом социально-экономических интересов региона.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шоисматов Э.Р. К 80-летию геологической службы Узбекистана // Горный вестник Узбекистана. 2006. №3. С.3-4.
2. Справочник. Открытые горные работы /Трубецкой К.Н., Поталов М.Г., Винницкий К.Е. и др. М.: Горное бюро, 1994. - 590 с.
3. Снурников А.П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1986. -384с.
4. Бондарев А.Г. Ландшафты, металлы, человек. М.: Мысль, 1976. -71с.
5. Митрофанов С.И., Мещанинова В.И. и др. Комбинированные процессы переработки руд цветных металлов. М.: Недра, 1988.-230с.
6. Уорк К., Уоренер С. Загрязнение воздуха, источники и контроль / Пер. с англ. Лысак А.В. М.: Мир, 1980. - 540с.
7. Методы общей бактериологии / Под ред. Герхардта Ф. М.: Мир, 1983. - 229 с.
8. Вернадский В.И. Философские мысли натуралиста. М.: Наука, 1988.
9. Вернадский В.И. Избранные сочинение В 5 т. М., 1954. Т.5. Биосфера. -422 с.
10. Состояние, перспективы и технико-экономические показатели производства меди за рубежом. М.: ЦНИЦЭИ, 1988. - 140 с.
11. Адамов Э.В., Панин В.В. Бактериальное и химическое выщелачивание металлов из руд // Итоги науки и техники. Серия "Обогащение полезных ископаемых".1974. №8.-124 с.
12. Полкин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. М.: Наука, 1982.-267с.
13. Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голомзин А.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. М.: Наука, 1972.-372с.
14. Иванов М.В. Микробная биогеохимия как теоретическая основа биоготехнологии // Материалы 3 Московского международного конгресса "Биотехнология - состояние и перспективы развития". М., 14-18 окт., 2002. С. 457.
15. Каравайко Г.И., Кондратьева Т.Ф., Пивоваров Т.А., Мунтян А.Н. Физиологические и генетические характеристики некоторых штаммов *Thiobacillus ferrooxidans*, используемых в биогидрометаллургии // Прикладная биохимия и микробиология. 1997. Т. 33. №5, С.532-538.

16. Кузнецов С.И., Иванов В.В., Ляликова Н.Н. Введение в геологическую микробиологию. М., 1962. -239 с.
17. Пивоварова Т.А., Мунтян А., Кондратьева Т.Ф., Меламуд В.С., Каравайко Г.И. Сообщества хемолитотрофных микроорганизмов и их роль в биогидрометаллургии // Материалы 3 Московского международного конгресса "Биотехнология - состояние и перспективы развития". М., 14-18 марта, 2005. С. 242.
18. Адамов Э.В., Панин В.В., Каравайко Г.И. Электрохимические взаимодействия сульфидных минералов при бактериальном выщелачивании золотосодержащих концентратов // Материалы 3 Московского международного конгресса конгресс "Биотехнология - состояние и перспективы развития". М., 14-18 марта, 2005. С. 224.
19. Hector Jordan, Angel Saqhueza, Veronica Ganter. Electrochemical study of the catalytic influence of *Sulfolobus metallicus* in the bioleaching of chalcopyrite at 70°C // 16th International Biohydrometallurgy Symposium, Cape Town, South Africa 25-29 Sep., 2005. P. 17.
20. Bevilacqua D., Acciari H.A., Benedetti A.V., Fugivara C.S., Garciae Jr, O. Fremiliosi Filho G. Electrochemical noise analysis of bioleaching of bornite (Cu_5FeS_4) by *Acidithiobacillus ferrooxidans*// 16th International Biohydrometallurgy Symposium, Cape Town, South Africa 25-29 Sept., 2005. P. 22-24.
21. Jacques V., Wiertz Magda Mateo. Blance Escobar Mechanism of pyrite catalysis of As(III) oxidation in bioleaching solutions at 30°C and 70°C // 16th International Biohydrometallurgy Symposium, Cape Town, South Africa 25-29 Sep., 2005. P.25-27.
22. Petersen G., Dixon D.Y. Competitive bioleaching of pyrite and chalcopyrite // 16th International Biohydrometallurgy Symposium, Cape Town, South Africa 25-29 Sept., 2005. P.28-30.
23. Clark M.E., Batty J. van Buuren, Dew D., Eamon M. Biotechnology in Mineral Processing: Technological Breakthroughs creating value // Processings IBS-16, Cape Town, South Africa, 2005. P. xvii-xxiv.
24. Адамов Э.В., Панин В.В. Биотехнология металлов. М.: Учеба, 2003.-146с.
25. Фомченко Н.В., Славкин О.В., Вирюков и др. Двухстадийная рециркуляционная технология бактериального выщелачивания цветных металлов из сульфидного сырья// Материалы II Международного конгресса "Биотехнологии". М., 2003. С. 468.

26. Ehrlich H.L. Past, present and future of Biohydrometallurgy // 13th IBS-1999, Madrid, part A, P. 3-12.
27. Малинина Е.А. Использование бактериально-химического выщелачивания металлов из руд и концентратов// Цветные металлы. 1988. №3.С. 31-33.
28. Живаева А.Б. Исследования кучного бактериального выщелачивания меди из забалансовых руд АГМК (отчет по АГМК). Ташкент, 1984.-66 с.
29. Вологдин Н.Ф., Каширский С.А. Техногенные месторождения – резерв минерально-сырьевой базы действующих горнодобывающих предприятий. Алма-Ата, 1997. С. 5-7.
30. Юровская Е.М. Микробиологическая очистка промышленных сточных вод. Киев: Здоровье,1984.-136 с.
31. Кофман В.Я. Обезвреживание цианистых стоков на золотоизвлекательных фабриках Канады // Цветные металлы. 1886.№11. С. 91-94.
32. Перфильев О.Г., Чикин Ю.М., Милошунас С.П. Обратное водоснабжение на золотоизвлекательной фабрике с комбинированной системой переработки // Цветные металлы. 1980.№5. С.105-107.
33. Милованов А.В., Бонденюк А.И. Очистка сточных вод от цианидов на обогатительных фабриках цветной металлургии. М., 1976. -49с.
34. Озеров А.И. Некоторые аспекты очистки цианидсодержащих сточных вод активным хлором // Обогащение руд. 1983. №6. С.26-28.
35. Якимов А.С, Зинчук А.Н. и др. Технологические аспекты обезвреживания цианидсодержащих вод озоном // РЖХ. 1981.№ 9.9.С.500.
36. Марасанова А.В., Лоскина Т.К., Чибисов В.М. Испытания обратного водоснабжения при обогащении свинцово-цинковой руды // Цветные металлы. 1984. №9. С. 87-90.
37. А.С. 57-43318 Япония. С02 F 1/76. Очистка цианидсодержащих производственных сточных вод и сточных вод лабораторий // Цукуба дайгагуге. N 54.-8157. Заявл. 29.01.79. Оpubл. 14.09.82.
38. Гирзатович Р., Павловский З. и др. Обезвреживание цианидсодержащих сточных вод // Экспресс-информация. Серия Охрана окружающей среды на предприятиях цветной металлургии. 1986. № 15. -48с.
39. Патент 142469 Польша. С 02 F 1/76. Способ химического разложения цианидов в сточных водах // Politechnika Slavaska im Vinsento Pstrowtkieso. № 840718. Заявл. 28.01.86.

- Опубл. 30.11.88.
40. А.С. 2039874 Великобритания. С02 В 1/38. Способ обработки сточных вод, содержащих цианиды и цианаты // TP Corporation, США. № 8003687. Заявл. 27.07.79. Опубл. 20.08.80.
41. А.С. 62-62-11635 Япония. С08 F 1/78. Способ обработки сточных вод циансодержащими комплексными соединениями железа // Мицубиси денки К.К. № 57-72921 Заявл. 04.11.83. Опубл. 3.03.87.
42. А.С. 2091713 Великобритания С 02F 1/58. Способ удаления цианидов из водных растворов// INCO Ltd. Великобритания. № 8202444. Заявл. 28.01.82. Опубл. 04.07.82.
43. Тырина А.М., Морозова А.Ф. Электрохимическая очистка производственных сточных вод, содержащих комплексные цианиды и роданиды меди // Химия и технология воды. 1982. №4. С.462-464.
44. Васиљев Б.Ф. Сорбционно-электролизерная технология обезвреживания цианистых сточных вод // Цветная металлургия. 1991. №8. С.39-41.
45. Энкер П.Б., Илялетдинов А.Н., Якубовский С.Е., Власова З.Т. Изучение принципиальной возможности биохимической очистки промстоков в условиях отстойных прудов хвостохранилища // Труды НИИПроект по обогащению руд. М., 1978.
46. Knowles C.J. Microorganisms and cyanide // Bacteriological Reviews. 1976. V. 40. P. 652-680.
47. Тимофеева С.С. Краева В.З. Способ биологической очистки цианидсодержащих сточных вод // А.С. СССР. № 916439 МКИ С 02F 3/32.-3025161/23-26.- Заявл. 23.12.82. Опубл. 30.04.84.-ВН.-N 16.
48. Энкер П.Б., Илялетдинов А.Н., Чумичкина Т.Н., Власова З.Т., Золотарева А.Г. Способ очистки сточных вод от цианидов // А.С. СССР № 916439. МКИ С 02F 3/32. № 2833854/29-26. Заявл. 31.10.79. Опубл. 02.10.82. Вн. 1982. №2.
49. Sagdieva M.G., Kukanova S.I. Ecology and biological method of destructing cyanidation wasters of gold production// Abstracts of IUMS Congress: Bacteriology, Mycology, Osaka, Japan, 1990.-38 p.
50. Куканова С.И. Гетеротрофные микроорганизмы и их роль в извлечении золота из нестандартного сырья: Автореф. дис... биол. наук. Ташкент, 1992. -24с.
51. Сагдиева М.Г. Микроорганизмы золоторудных месторождений Узбекистана и их использование в извлечении благородных металлов: Автореф. дис... биол. наук. Ташкент, 1997. -38 с.
52. Илялетдинов А.Н., Энкер П.Б., Власова З.Г. Разрушение цианидов гетеротрофными микроорганизмами // Труды Ин-та микробиологии и вирусологии Каз. АН 1980. 29. С.9-19.
53. Mudder T.J., Whitlock J. L. The method of biological remove free and complex cyanides and thiocyanites // Patent №4440644. USA, 1983.
54. Podolska V. I., Wberg Z. R., Grishchenko N. I. Microbiological processes for cyanide purification in the waster water at the gold - extracting factories // Miner. Slov. 1996-28, №5 P.331-334.
55. Петров А.И., Пономарев П.С., Изотова Г.И. Штамм *Scenedesmus obliquus* 885, используемый для очистки промышленных сточных вод от цианистых соединений натрия и калия // А.С. СССР №947185. Заявл. 29.08.83/23-13, 24.01.80/ Бюл. 1982. №28.
56. Harden D., Jones D.D., Jauthier J.J. Adaptation of an Industrial Activated Sludge Process to the Removal of Cyanide / Paper in Proceedings of the 38th Industrial Waste Conference, Purdue University, 1983. P.289-298.
57. Harris R.E. Knowles C.J. FEMS Microbial. Lett // 1983.V.50. P. 652-680.
58. Способ получения цианид-гидратазы // А.С. 0233719 ЕВП. МКИ С 02F 3/00 . ICI PLC, Великобритания. Заявл. 87300840./30.01.87 Опубл. 26.08.87.
59. Тимофеева С.С. Способ биохимической очистки сточных вод от цианидов // А.С. СССР. №1468871. 1989.
60. Nasby N., Knowles C.J., Beardsmore A.J. et al. Детоксикация цианидов иммобилизованными грибами // Chem. Technol. and Biotechnol. 1983. №2. P.119-126/РЖ химия. 1984. №5. 5Н386.
61. Рубан Е.А. Физиология и биохимия представителей рода *Pseudomonas*. М.: Наука, 1985. -200с.
62. Экологическая биотехнология / Под ред. Форстера К.Ф. и Вейза Дж. А.: Химия, 1990. -383 с.
63. Металлургия благородных металлов / Под ред. Чугаева А.В. М.: Металлургия, 1987. -283 с.
64. Ульберг Э.Р., Подольская В.И., Санакулов К.С., Вембер В.Е. и др. Деграция цианидов культурой *Pseudomonas fluorescens* ВКМ В-5040 // Прикладная биохимия и микробиология, 1994. Т.30. Вып.2. С.260-265.
65. Звягинцев Д.Г. Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями. М.: МГУ, 1973. -76 с.
66. Курдиш И.К., Кисель Н.Ф. Влияние главнистого минерала

- пальгорскита на физиологическую активность и адгезию метанотрофных бактерий // *Микробиология*. 1992. Вып. 54. N1. С. 73-78.
67. Гринюс А.А. Транспорт макромолекул у бактерий. М.: Наука, 1986. 240 с.
68. Гузев В.С., Звягинцев Д.Г. Электрокинетические свойства клеток микроорганизмов и их систематика // *Микробиология*. 1973. Вып. 42. № 4. С.708-710.
69. Савлук О.С., Томашевская И.П., Корниевская А.П. Изменение электрокинетического потенциала *E.coli* 1257 под влиянием тяжелых металлов // *Электронная обр. материалов*. 1988. Вып. 144. №6. С.65-67.
70. Berg H. Basic application of electric fields on biological cells // *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 1992. V. 27. P. 89-93.
71. Berg H. Electrostimulation of cell metabolism try low frequency electric and electromagnetic fields // *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. 1993. V.31. P.1-25.
72. Astumian D., Berg H. Direct electric field effects and sequential processes in biosystems // *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. 1991.(25). P.455-462
73. Jaffe L.F. Electrophoresis along all membranes // *Nature*. 1976. V.265. P.602-605.
74. Podolskaya V.I., Vember V.E., Sanakulov K., Shpak V.E. Cyanide Biological Degrading and Extraction of Residual Iold. Paper in Proceedings of Min Chem'92 Conference. Kiev, Ukraine, 6-9 October, 1992. P.323-332.
75. Методы общей бактериологии / Под ред. Герхардта Ф. М.: Мир, 1983. -229 с.
76. Гасу К.К. Способ обработки содержащих циансточных вод // А.С 56-53432 Хиросима Япония. Заявл.52-139205. 19.11.77. Оpubл. 18.12.81.
77. Герасименко А.А. Способ биохимической очистки сточных вод // А.С. 895930 СССР. Заявл. 2885562/29-26, 21.12.79 Оpubл. 07.01.82. Бюл. 1982. N 1.
78. Алиева Р.М., Иялетдинов А.Н. Реализация экологического принципа в микробиологической очистке промышленных сточных вод // *Изв. РАН. Сер.биол.* 1986. №4. С.517-527.
79. Патент США. Метод биологического удаления свободных и сложных цианидов и тиоцианатов и их комплексов из воды / Homestake Mining Co. США Заявл. 486610 от 20.04.83. Оpubл.03.04.84.
80. Бадалов С.Т. Минералогия и геохимия эндогенных мес-

- торождений Аламаыкского рудного района. Ташкент: Наука, 1965. -275с.
81. Бадалов С.Т. Геохимические свойства главнейших породо- и рудообразующих элементов. Ташкент: Фан, 1987. -167с.
82. Бадалов С.Т. Геохимические особенности рудообразующих систем. Ташкент, Фан, 1991. -140с.
83. Массон М.Е. Ахангеран. Архолого-литографический очерк. Ташкент, 1953. -125с.
84. Буряков И.Ф. и др. Древняя и средневековая культура Чечы. Ташкент: Фан, 1979. -137с.
85. Голованов И.М. Медно-рудные формации Тянь-Шаня. Минералогия Аламаык. Ташкент: Фан, 1978. -262с.
86. Минералы Узбекистана / Авт. коллектив. Под ред. Бадалова С.Т. Ташкент: Фан, 1975. Т.1;2; 1977. Т.3,4.
87. Санакулов К.С., Дабига С.И. Аламаыкский горно-металлургический комбинат и его минерально-сырьевая база // Труды Международной научно-практической конференции «Проблемы рудных месторождений и повышения эффективности геологоразведочных работ. Ташкент, 2002. С.23-32.
88. Biogeotechnology of metals. Manual / Centre for International Projects GKNT, Moscow. 1988. P.350.
- 89 Рахимов В.Р., Санакулов К.С., Туресбеков А.Х., Уздеббаева А.К. Геолого-технологическая оценка отходов горно-металлургических предприятий Узбекистана // *Горный журнал*. 2005. №6. С.59-61.
90. Санакулов К.С., Халматов М.М., Варавин А.А., Ким К.Ф., Борминский С.И., Хегай Т.В., Рахматуллаева З.Э., Сагдиева М.Г. Проблемы утилизации хвостов флотации медно-обогащительной фабрики АГМК биотехнологическими методами // *Горный вестник Узбекистана*. 2003. №4. С. 11-17.
91. Санакулов К.С., Сагдиева М.Г., Борминский С.И., Варавин А.А., Василенок О.П. Бактериально-химическое выщелачивание меди из хвостов флотации медной обогащительной фабрики АГМК // *Горный журнал РФ*. 2002. Специальный выпуск. С.128-129.
92. Санакулов К.С., Сагдиева М.Г. Проблемы переработки техногенных образований ОАО «Аламаыкский АГМК» // Сборник «Документы и материалы Шестой международной деловой конференции «Российский рынок драгоценных металлов и драгоценных камней». М., 3-7 ноября 2003 г. С.104-106.
93. Прохоренко Г.А., Санакулов К.С., Халматов М.М. ОАО «Аламаыкский ГМК» с оптимизмом смотрит в будущее // *Горный журнал РФ*. Специальный выпуск. 2002. С.12-19.

94. Санакулов К.С. Особенности биохимической технологии при переработке отвальных хвостов медных обогатительных фабрик // *Материалы международного совещания «Плаксинские чтения 2006»*. Красноярск, 2006. С.146-147.
95. Санакулов К.С., Гуро В.П., Штырлев П.Ю., Атакузиев А.А. Извлечение меди из раствора бактериально-гидрометаллургического выщелачивания хвостов обогащения // *Горный вестник Узбекистана*. 2004. №2. С.34-37.
96. Санакулов К.С. ОАО «Алмадыкский ГМК» вчера, сегодня, завтра // *Горный вестник Узбекистана*. 2004. №4. С.9-14.
97. Санакулов К.С. Проблемы и практика комплексной переработки медно-молибденовых руд на АГМК на современном этапе // *Материалы Республиканского научно-технического семинара «Проблемы переработки минерального сырья Узбекистана»*. Ташкент, 2005. С.13-18.
98. Санакулов К.С. Перспективные направления биогидрометаллургии в Алмадыкском регионе // *Материалы Республиканского научно-технического семинара «Проблемы переработки минерального сырья Узбекистана»*. Ташкент, 2005. С.38-41.
99. Санакулов К.С., Халматов М.М., Рахманов К.А. Опыт эксплуатации участка бактериально кучного выщелачивания на АГМК и пути повышения эффективности его работы // *Материалы Республиканского научно-технического семинара «Проблемы переработки минерального сырья Узбекистана»*. Ташкент, 2005. С.46-52.
100. Санакулов К.С., Рахманов К.А. Расчет минимального промышленного коэффициента извлечения меди из хвостов медного производства способом кучного выщелачивания при комплексном их использовании // *Материалы Республиканского научно-технического семинара «Проблемы переработки минерального сырья Узбекистана»*. Ташкент, 2005. С.52-54.
101. Санакулов К.С., Сагдиева М.Г., Борминский С.И., Рахматуллаева З.Э. Биотехнология по переработке техногенных отходов ОАО АГМК // *Материалы Международной научно-технической конференции «Наука, образование, производство в решении экологических проблем» (Экология-2006)*. М., 2006. Т.2. С.51-54.
102. Санакулов К.С., Мирталипов Д.Я., Василенок О.П., Сагдиева М.Г. Биотехнология утилизации хвостов флотации медно-обогатительной фабрики АОА АГМК // *Материалы Четвертого московского международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития»*. М., 2007. С.333-334.
103. Санакулов К.С. Лукомская Г.А., Варавин А.А., Филип-

- пович В.Г. Закономерности кучного тиосульфатного выщелачивания меди, золота и серебра из хвостов обогащения медной руды // *Горный вестник Узбекистана*. 2003. №4. С.7-9.
104. Санакулов К.С., Рахманов К.А., Василенок О.П., Кудашева А.Г. и др. Разработка комбинированного бактериально-химического способа переработки хвостов флотации МОФ АГМК для извлечения меди и вскрытия золота и серебра // *III Съезд микробиологов Узбекистана. Тезисы докл.* Ташкент, 2005. С.125-126.
105. Сагдиева М.Г., Борминский С.И., Аранович В.А., Санакулов К.С. Способ переработки хвостов меднообогатительных фабрик // *Патент Республики Узбекистан № IAP 02800*, 2005.16.06.
111. Есин О.А., Гельц П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч.II. М.: *Металлургия*, 1966. -704 с.
112. Вольский А.Н., Сергиевская Е.М. Теория металлургических процессов. М.: *Металлургия*, 1968. -345с.
113. Тарасов А.В., Бельх В.А., Чахотин В.С. Кислородно-факельная плавка полиметаллического сырья. М.: *ЦНЦМЭМ*, 1982. -63с.
114. Пошкин С.И., Адамов Э.В. Обогащение руд цветных и редких металлов. М.: *Недра*, 1975. -460с.
115. Справочник по обогащению руд. М.: *Недра*, 1983. -380с.
116. Конев В.А. Флотация сульфидов. М.: *Недра*. 1985. -260с.
117. Санакулов К.С., Хасанов А.С. Переработка шлаков медного производства. Ташкент: *Фан*, 2007. -255 с.
118. Классен В.И., Мокроусов В.А. Введение в теорию флотации. М.: *Гостехиздат*, 1959. -636с.
119. Глембоцкий В.А. Основы физико-химии флотационных процессов. М.: *Недра*. 1987. -470 с.
120. Хан Г.А., Габриелова А.И., Власова Н.С. Флотационные реагенты и их применение. М.: *Недра*.1986. -370 с.
121. Мещеряков Н.Ф. Флотационные машины. М.: *Недра*. 1972. -248 с.
122. Гурин В.Д., Дудник А.А., Санакулов К.С., Шеров К.С. и др. Способ шихтовки медных концентратов для отражательной плавки // *Патент Р.Уз. №IAP 02589*. Заяв. 20.01.2003, №IAP 2003 0054. Приоритет 20.01.2003.
123. Гурин В.Д., Санакулов К.С., Когай И.С., Дудник А.А. и др. Способ шихтовки медных концентратов для автогенной плавки // *Патент Р.Уз. №IAP 02588*. Заяв. №IAP 2002 0832 от 16.12. 2002. Приоритет 12.08.2002.
124. Санакулов К.С., Акдасов А.К., Сейтов Д.А., Ташпула-

тов Н.Т. Устройство для азирования пульпы во флотационной машине // Патент РУз. №1AP 02566. Заяв. 16.12.2002 №1AP 2002 0835. Приоритет 10.05.2002.

125. Хасанов А.С. Физическая химия медного производства. Навои, 2003. -176с.

126. Лакерник Н.П. Металлургия цинка и кадмия. М.: Металлургия, 1988. -240с.

127. Шиврин Г.Н. Металлургия свинца и цинка. М.: Металлургия, 1998.- 190с.

128. Худяков И.Ф., Тихонов А.И. и др. Технология вторичных цветных металлов. М.: Металлургия, 1981. -280 с.

129. Смурников А.П. Гидрометаллургия цинка. М.: Металлургия, 1982. -383 с.

130. Куприянов Ю.П. Автогенная плавка медных концентратов во взвешенном состоянии М.: Металлургия, 1979.- 98с.

131. Куприянов Ю.П. Отражательная плавка медных концентратов. М.: Металлургия, 1976. -262с.

132. Шмонин Ю.Б. Пирометаллургическое обеднение шлаков цветной металлургии. М.: Металлургия, 1981. -180с.

133. Справочник по обогащению руд. М.: Недра, 1972. Т.1. -447с.

134. Худяков И.Ф., Тихонов А.И. и др. Металлургия меди, никеля и кобальта. М.: Металлургия, 1977. -256с.

135. Санакулов К.С., Ким К.Ф., Василенок О.П., Черевко С.И. Полупромышленное испытание флотореагентов фирм Saytec и Klarant // Горный журнал. Специальный выпуск, 2002. С.12-19.

136. Turtzbekov A.H., Koneev R.I., Sanakulov K.S., et al. PGE in the processing products and ores of goldbearing deposits of Uzbekistan // 10-th Internathional Platinum Symposium "Platinum-group elements from genesis to bcnetion and environmental impact", 2005. Oule, Finland. P.596-598.

137. Санакулов К.С., Лукомская Г.А., Мавлянов К.А., Халматов М.М., Мащенко О.Д. Переработка тонких конверторных пылей медеплавильного завода ОАО «Алмалыкский ГМК» // Горный вестник Узбекистана. 2006. №1. С.23-24.

138. Санакулов К.С., Хоаматов М.М., Ким К.Ф., Сагдеева М.Г., Борминский С.И. Комбинированная технология переработки хвостов меднообогатительной фабрики Алмалыкского ГМК // Горный журнал. 2002.Специальный выпуск. С.130-131.

139. Хасанов А.С., Санакулов К.С., Мамасидикова А.А., Аскарова Н.М. Переработка клинкера цинкового завода АГМК с получением меди и углеродосодержащего материала // Сбор-

ник научных трудов ТашГТУ. Ташкент, 2001. С.141-142.

140. Санакулов К.С., Калинин В.П., Хоаматов М.М. Анализ металлургического баланса драгоценных металлов // Горный вестник Узбекистана. 2003. №2. С.55-56.

141. Ульберг З.Р., Рудаков В.В., Подольская В.И., Санакулов К.С., Грабара С.В. и др. Способ очистки цианосодержащих сточных вод //Авторское свидетельство СССР. №1835809, 1992.

142. Ульберг З.Р., Подольская В.И., Санакулов К.С., Вембер В.Е., Грищенко Н.И. Детоксикация цианидов культурой *Pseudomonas fluoresces* в сточных водах предприятий цветной металлургии // Химия и технология воды. 1995. Т.17. №3.

143. Худойберганов У.Х., Эрнazarов М.Т., Санакулов К.С., Намазбаев Н. Способ извлечения благородных металлов из оборотных вод. //Авторское свидетельство СССР. №301294, 1987.

144. Болотова А.С., Санакулов К.С. Способ регенерации ионообменной смолы, насыщенной благородными металлами // Авторское свидетельство СССР. №1790093, 1992.

145. Санакулов К.С. Проблемы утилизации цианистых растворов золотодобывающих предприятий // Тез.докл. научно-технической конференции. «Новые неорганические материалы» МВ и ССО РУз. Ташкент, 2000. С.234-241.

146. Буриев С. Микроводоросли, как очистители сточных вод и объекты для разработки эффективных водоохраных биотехнологий: Автореф. дис... докт. биол. наук. Ташкент, 1993. -43 с.

147. Шеметов П.А. Повышение эффективности использования георесурсного потенциала при разработке крутопадающих месторождений сложного строения. Ташкент: Фан, 2005.-122с.

148. Шеметов П.А. Повышение эффективности использования георесурсного потенциала при разработке месторождений: Автореф. дис... докт. техн. наук. Навои, 2006. -43с.

149. Мавлягин О.Н., Рубцов С.К., Шеметов П.А., Шалыков А.Г. Совершенствование технологических процессов буровзрывных работ на открытых горных работах. Ташкент: Фан, 2003. -200с.

150. Кустова Л.А., Черкасов В.Ю. Минералогические предпосылки и предварительные результаты гравитационного обогащения забалансовых руд месторождения Мурунтау // Горный вестник Узбекистана. 2008. №3. С.90-93.

151. Михин О.А., Саттаров Г.С., Амалбек А.А., Аюпьян Ю.М., Басхин Н.Н. К вопросу извлечения золота из вторичного сырья Марджанбулакского золотоизвлекательного участка НГМК// Горный вестник Узбекистана. 2007. № 1. С. 77-81.

152. Никсон Г., Толстов Д.Е. Кучное выщелачивание золота из забалансовой руды карьера «Мурунтау» на совместном предприятии «Зарафшан – Ньюмонт» // Горный журнал. 2002. Специальный выпуск. С.125-128.
153. Толстов Е.А., Латышев В.Е., Алябков А.А., Куканова С.И., Зайнитдинова А.И. Применение биоготехнологии при выщелачивании бедных и упорных руд // Горный журнал. 2003. №8. С.63-65.
154. Куканова С.И., Латышев В.Е., Алябков А.А. и др. Биотехнологические аспекты переработки отходов горных предприятий // Горный вестник Узбекистана. 2003. №2. С.66-68.
155. Толстов Е.А., Куканова С.И., Эргашев У.А., Митраков О.Е. Лабораторные исследования по биоокислению сульфидных руд месторождения Кокпатас перколяционным способом // Горный вестник Узбекистана. 2005. №2. С.25-27.
156. Зинько Н.А., Морозов М.П., Митраков О.Е., Эргашев У.А., Куканова С.И. Полупромышленные испытания бактериального окисления сульфидных золотосодержащих руд кучным способом // Горный журнал. Цветные металлы (специальный выпуск), 2008. №3. С.79-82.
157. Зайнитдинова А.И., Куканова С.И., Алябков А.А., Колпакова Е.В., Саттаров Г.С. Оптимизация процесса бактериального окисления сульфидов в режиме кучного выщелачивания // Горный вестник Узбекистана. 2004. №2. С.66-68.
158. Куканова С.И., Зайнитдинова А.И., Саттаров Г.С., Алябков А.А. и др. Опыт биовыщелачивания бедных золотосодержащих руд // Горный вестник Узбекистана. 2006. №2. С.25-29.
159. Саттаров Г.С., Алябков А.А., Алябков В.Г., Акиншина Г.И. К вопросу утилизации магнитной фракции // Горный вестник Узбекистана. 2004. №4. С.18-19.
160. Алябков А.А., Петухов О.Ф., Михин О.А., Латышев В.Е. и др. Способ получения железного купороса // Предварительный патент Республики Узбекистан IDP 05038, приоритет от 13.07.2001 г.
161. Латышев В.Е., Алябков А.А., Петухов О.Ф., Михин О.А. и др. Способ извлечения золота из железосодержащих продуктов // Предварительный патент Республики Узбекистан IDP 05196, приоритет от 14.12.2001 г.
162. Михин О.А., Алябков А.А., Петухов О.Ф., Латышев В.Е., Черненко В.А. и др. Разработка и освоение технологии комплексной переработки магнитной фракции // Горный вестник Узбекистана. 2002. №3. С.18-20.

163. Латышев В.Е., Алябков А.А., Петухов О.Ф., Думбрава А.А., Иванов Е.Г. Разработка и освоение технологии комплексной переработки магнитной золотосодержащей фракции // Горный журнал. 2003. №8. С.67-68.
164. Борминский С.И., Куканова С.И., Кутанев Д.К., Хаамуратов А.Г., Алябков А.А., Латышев В.Е., Гурдзиев Т.Д., Саттаров Г.С. Способ переработки отходов гидрометаллургии // Предварительный патент № 4185 от 18.11.96г.
165. Борминский С.И., Куканова С.И., Зайнитдинова А.И., Алябков А.А., Латышев В.Е. Способ переработки отходов гидрометаллургии // Патент LAP № 02946 от 20.10.05 г., приоритет от 28.12.2001 г.
166. Куканова С.И., Зайнитдинова А.И., Борминский С.И., Айропетова Ж.С., Алябков А.А., Саттаров Г.С. Биовыщелачивание магнитной фракции золотосодержащих руд в отливно-доливном режиме // Горный вестник Узбекистана. 2005. №3. С.55-59.
167. Саттаров Г.С., Алябков А.А., Ларионов Е.Д., Колпакова Е.В. и др. Роль ЦНИА при создании и развитии золото-урановой промышленности Узбекистана. Навои, 2007. -260с.
168. Методика отбора проб и их подготовки к исследованиям // Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. Под. ред. Остроумова Г.В. М.: Недра, 1979. С.130-157.
169. Методы геологического контроля качества аналитических работ. М., ВИМС, 1973 (Методические указания НСАМ. №6).
170. Володин Н.Ф. Методика оценки и разведки техногенных руд, заскандированных в хвостохранилище №1 МОФ. Фонды геологоразведочной партии АГМК, 1997.
171. Методы лабораторного контроля качества геологических работ. М.: ВИМС, 1975 (Методические указания НСАМ. №9).
172. МВИ 298:2007 МВИ массовой доли молибдена в молибденосодержащих горных породах, рудах и продуктах их технологической переработки фотометрическим методом. Утверждена Агентством Узстандарт 31.11.2007 г.
173. МВИ № М 0338.58 -009-2001 МВИ объёмного йодометрического определения массовой доли меди. АГМК, 2001.
174. МВИ 181:2002 МВИ массовой доли оксида железа комплексометрическим методом в горных породах, рудах, технологических продуктах, концентратах. Утверждена Агентством Узстандарт, 2007 (новая редакция).
175. МВИ189:2002 Общие требования к методикам выполнения измерений массовой доли серы общей и растворимых

сульфатов. Утверждены Агентством Узстандарт, 2002.

176. МВИ 190: 2002 МВИ массовой доли серы общей йодометрическим объемным методом при сжигании проб в токе кислорода. Утверждены Агентством Узстандарт, 2002.

177. МВИ 210: 2003 МВИ массовой доли золота в минеральном сырье. Утверждены Агентством Узстандарт, 2003.

178. МВИ 211: 2003 МВИ массовой доли серебра в минеральном сырье атомно-абсорбционным методом. Утверждены Агентством Узстандарт, 2003.

179. МВИ 224: 2003 Горные породы, минералы, руды и продукты их переработки. Общие требования к методикам выполнения измерений. Утверждены Агентством Узстандарт, 2003.

180. Санакулов К. С. К вопросу обоснования и разработки технологии переработки отходов горно-металлургических производств // Горный вестник Узбекистана. 2009. №1. С. 27-38.

181. Санакулов К. С., Сатаров Г. С. Оценка перспективы переработки отходов горно-металлургических производств // Горный вестник Узбекистана. 2008. № 1. С. 38-42.

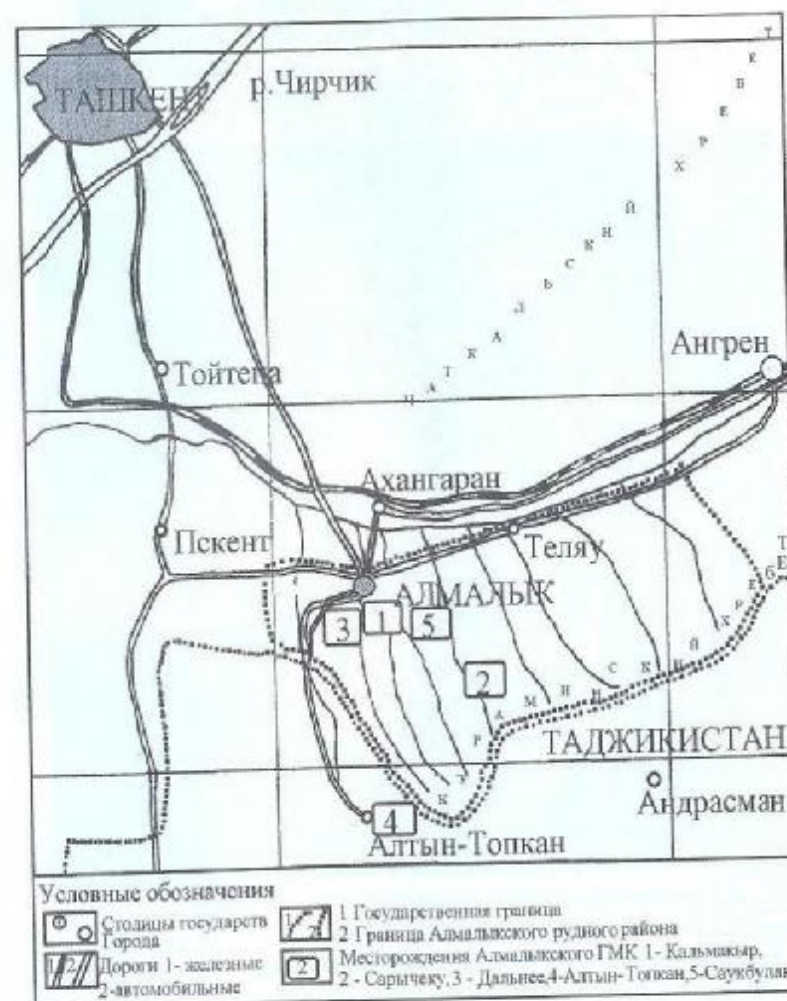


Рис. 1. Схема расположения месторождений Алмалыкского ГМК















-  Четвертичные отложения Q
-  Песчаники и известняки D₂gV₁
-  Известняки и доломиты D₁ft₁
-  Известняки и песчаники D₂
-  Кварцевые порфиры D₁²
-  Кварцевые порфириты D₁¹
-  Гранодиорит-порфиры лейкократовые алмалякского типа γδп, С, (4)
-  Гранодиорит-порфиры кукдинского типа γδп, С, (3)
-  Разломы альпийского возраста
-  Разломы региональные позднегерцинского возраста
-  Разломы региональные раннегерцинского возраста
-  Разломы местного значения

Рис. 2. Схематическая геологическая карта месторождения Сары-Чеку

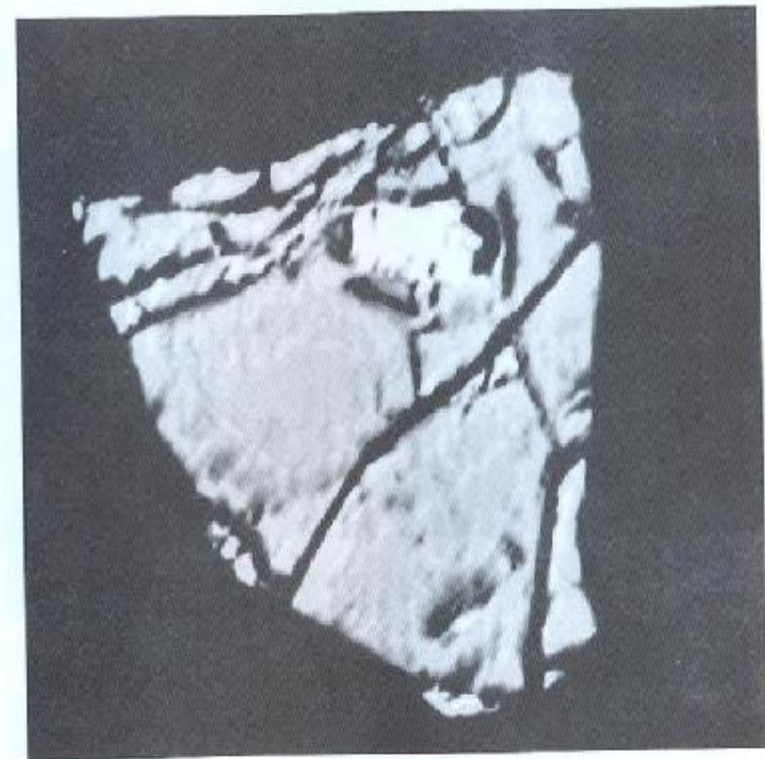


Рис. 1. Халькопирит (белый) в пирите (серый). Снимок в отраженных электронах (BSE). Брикет из пробы 7013, верхний слой до БВ, Мф. Увеличение 900^x. Размеры площадок 113^x93 мкм

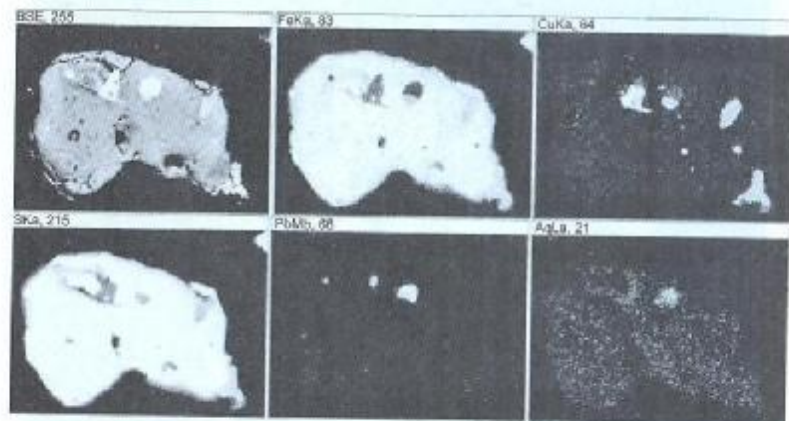


Рис. 2. Зерно пирита с включениями галенита (белое), ассоциирующего с халькопиритом и халькозином. Снимок в отраженных электронах (BSE) и растровые картины распределения Fe, Cu, S, Pb, Ag. Брикет из пробы 7010, нижний слой, после БВ, Тф. Увеличение 800^{*}. Размер площадки 128*105мкм

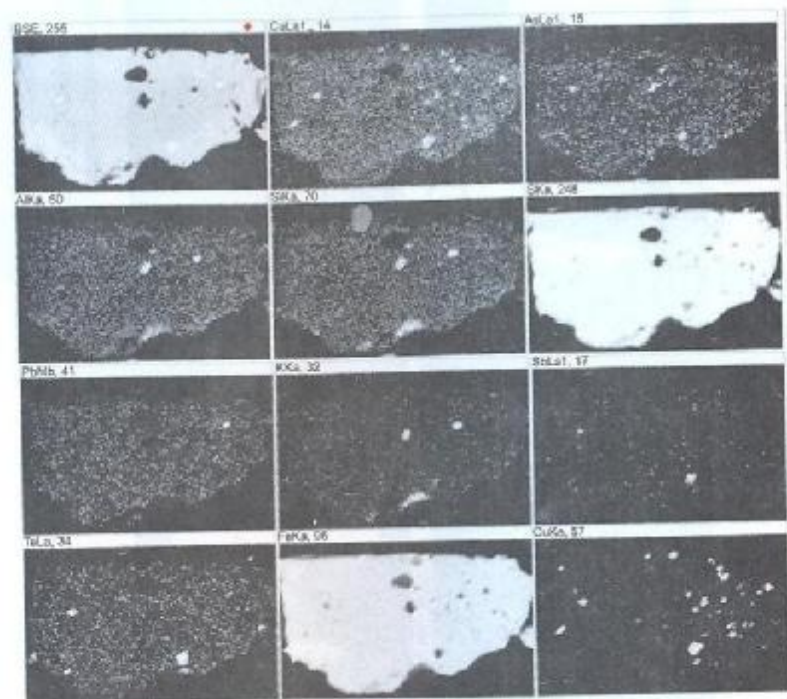


Рис. 3. Включения халькопирита, черной руды, галенита и нерудных минералов в пирите. Снимок в отраженных электронах (BSE) и растровые картины распределения As, Al, Si, S, Pb, K, Sb, Te, Fe, Cu (Ka и La1). Брикет из пробы 7006, верхний слой, после БВ, Тф. Увеличение 500^{*}. Размер площадки 204*167 мкм

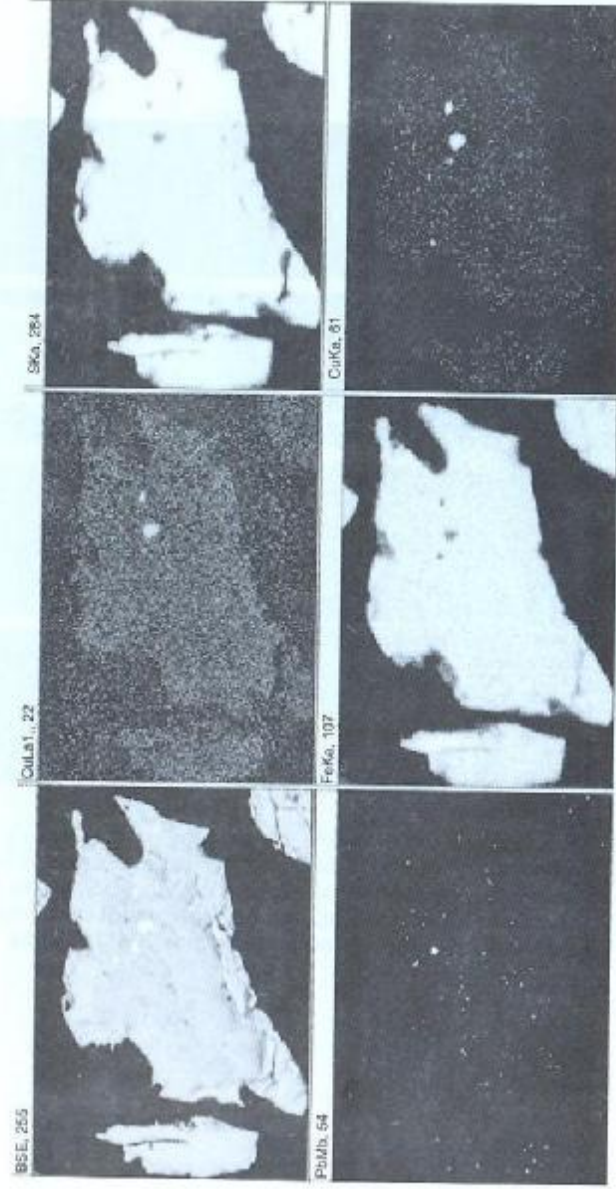


Рис. 4. Включения халькопирита и галенита в пирите. Снимок в отраженных электронах (BSE) и растровые картины распределения S, Pb, Fe, Cu (Ka и La1). Брикет из пробы 7006, верхние слои, после БВ, Тф. Увеличение 600*. Размер площадки 170*139 мкм



Рис. 5. Разнообразие включений в пирите. Снимки в отраженных электронах (BSE). Брикет из пробы 7010, нижние слои, после БВ, Тф. А. Включение халькопирита (светло-серый) и галенита (белый). Увеличение 1000*. Размеры площадки 102*84 мкм. Б. Включение халькопирита (светло-серый) и халькозина (белый). Увеличение 3000*. Размеры площадки 34*28 мкм

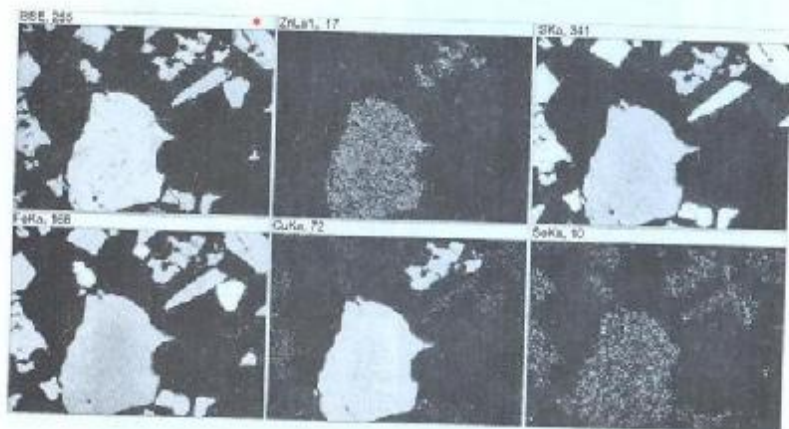


Рис. 6. Зерна халькопирита (верхнее более корродированное) в окружении зерен пирита. В крупном зерне халькопирита тонкая вкрапленность галеноклаусталита. Снимок в отраженных электронах (BSE) и растровые картины распределения Zn, S, Fe, Cu, Se. Брикет из пробы 7006, верхние слои, после БВ Т.ф. Увеличение 160[×]. Размер площадки 368*523 мкм

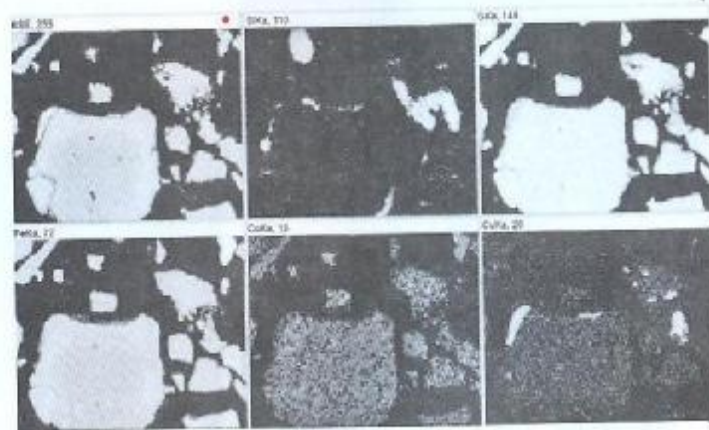
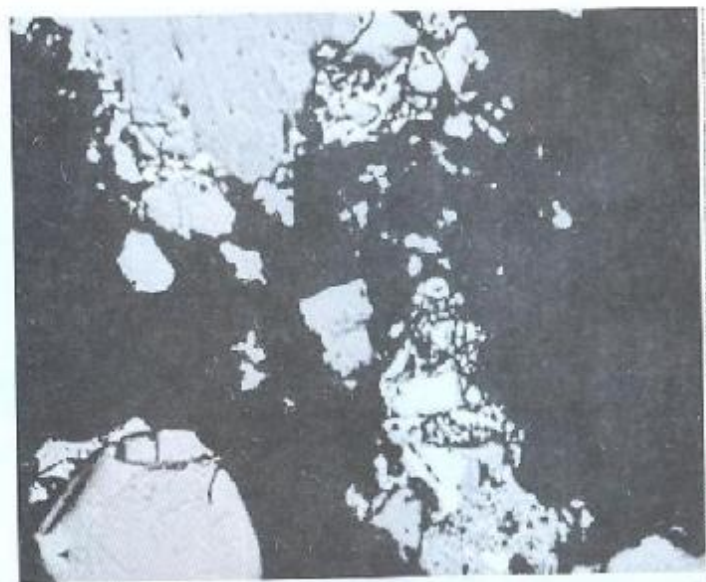


Рис. 7. Зерна пирита с каймой корродированного халькопирита. Снимок в отраженных электронах (BSE) и растровые картины распределения Si, S, Fe, Co, Cu. Брикет из пробы 7010, нижние слои, после БВ, Тф. Увеличение 150[×]. Размер площадки 680*557 мкм. Вверху фрагмент в отраженных электронах (BSE) с увеличением 500[×]. Размер площадки 204*167 мкм

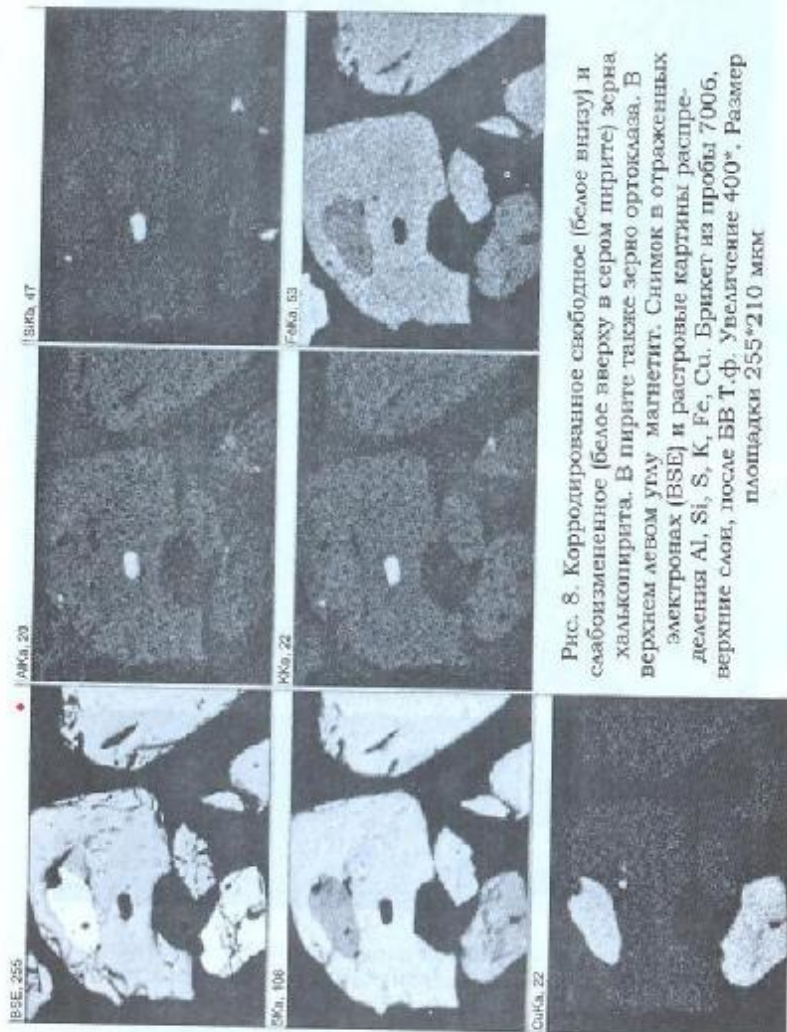


Рис. 8. Корродированное свободное (белое внизу) и слабоизмененное (белое сверху в сером пирите) зерно халькопирита. В пирите также зерно ортоклаза. В верхнем левом углу магнетит. Снимок в отраженных электронах (BSE) и растровые картины распределения Al, Si, S, K, Fe, Cu. Брикет из пробы 7006, верхние слои, после БВ Т.ф. Увеличение 400^х. Размер площадки 255*210 мкм

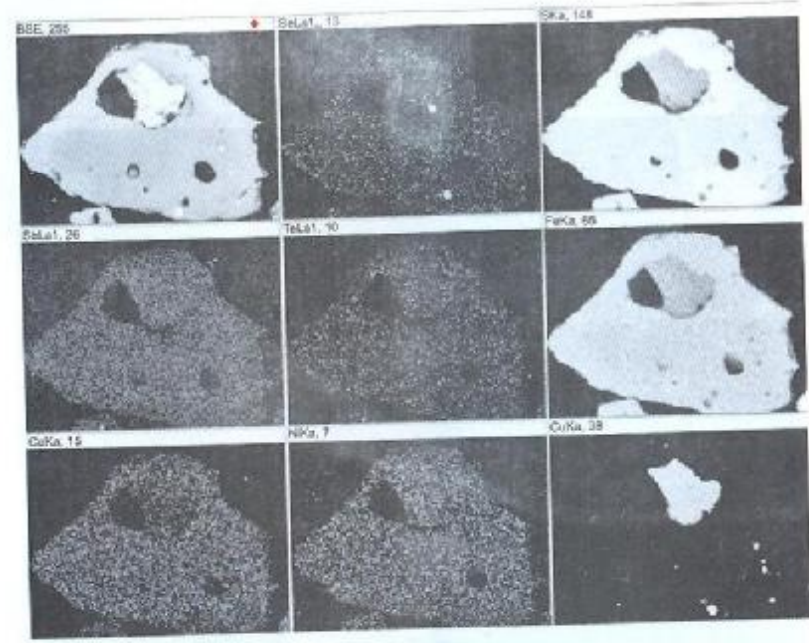


Рис. 9. Зерно пирита с включениями халькопирита и пустотками за счет выщелачивания. Снимок в отраженных электронах (BSE) и растровые картины распределения Se, S, Sb, Te, Fe, Co, Ni, Cu. Брикет из пробы 7006, верхние слои, после БВ, Т.ф. Увеличение 430^х. Размер площадки 237*194 мкм

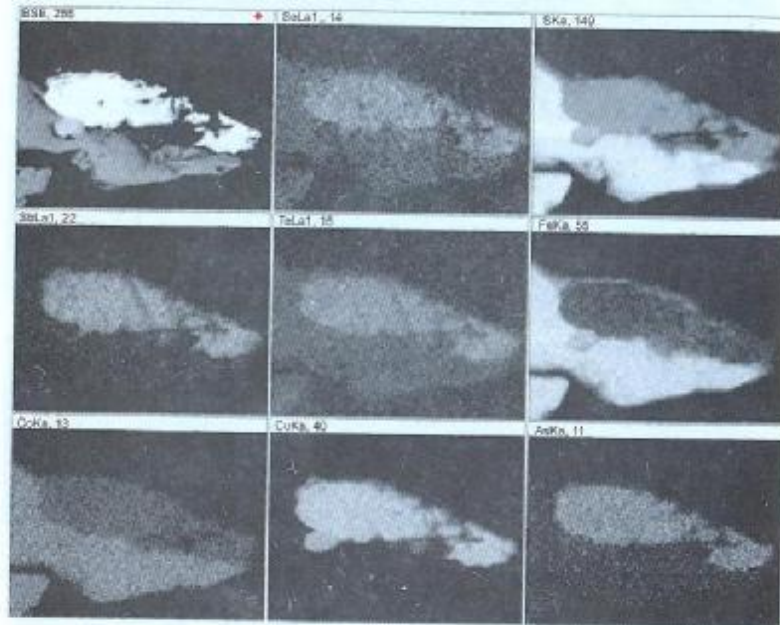


Рис. 10. Блеклая руда в сростке с пиритом. Снимок в отраженных электронах (BSE) и растровые картины распределения Se, S, Sb, Te, Fe, Co, Cu, As. Брикет из пробы 7014. Верхние слои, до БВ, Тф. Увеличение 1000^{*}. Размер площадки 102*84 мкм

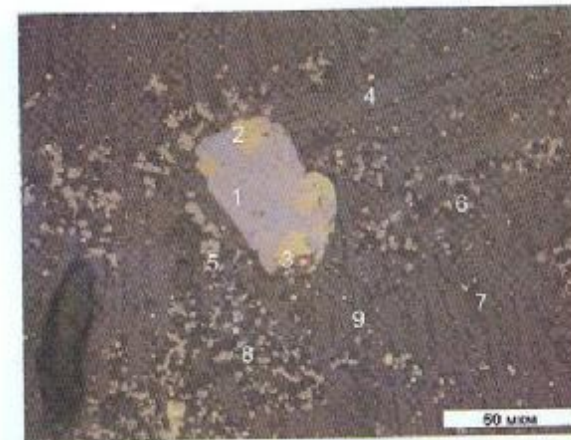


Рис. 1. Микрошлиф исходного шлага КФП:
 1-халькозин-халькопиритная эвтектика (35 x 64 мкм);
 2-халькопирит-борнитовая эвтектика (10 мкм);
 3- включения меди (2-3 мкм); 4-фаялит (90 мкм x 4 мкм);
 5-магнетит (5-7 мкм); 6-поры; 7-стекло;
 8-медные частицы, связанные с хризokolлой (2 мкм);
 9-металлическая медь (до 4 мкм)

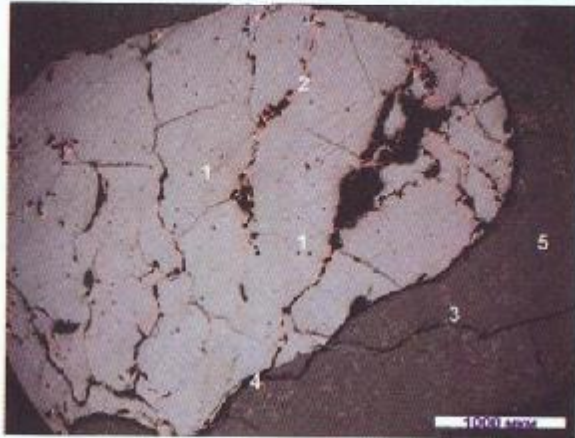


Рис.2. Микрошлиф исходного шлака КФП (2006 г.):
 1- халькозиновое сульфидное включение штейна (4170 x 2940 мкм); 2-чистая металлическая медь (1600 x 83 мкм),
 3-магнетит; 4-трещина со шлаком (ширина 33 мкм);
 5-фаялит

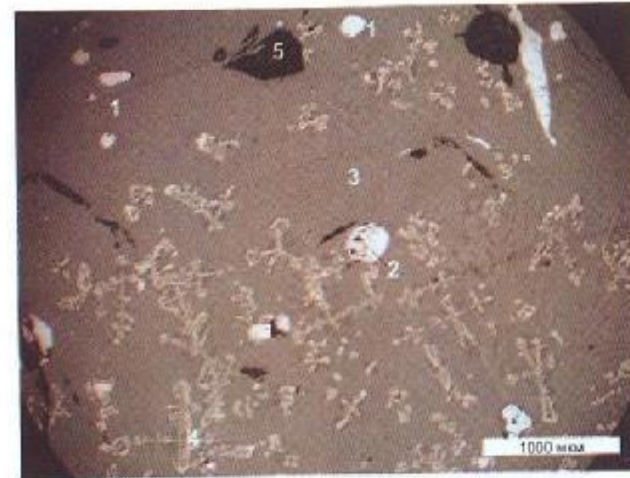


Рис.3. Микрошлиф исходного шлака:
 1-халькозин-халькопиритная эвтектика (до 250 мкм);
 2-чистая металлическая медь (50 мкм);
 3-фаялит; 4-магнетит в виде дендритов; 5-поры



Рис.4. Исходный шлак отражательной плавки:
1-включения металлической меди (до 16 мкм);
2-фаялит со стеклом; 3-поры, трещины

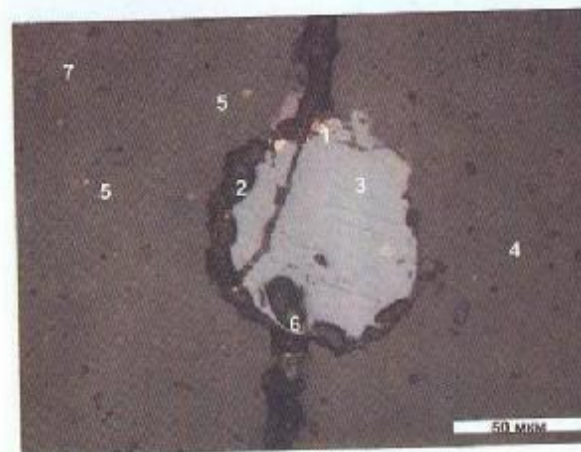


Рис.5. Микроструктура исходного шлака КФП:
1- чистая металлическая медь (4 мкм); 2-трещина, поры;
3- халькозин-халькопиритная эвтектика (62 x 82 мкм);
4-фаялит; 5-включения меди (до 3 мкм);
6-медные частицы, связанные с хризokolлой (9 мкм);
7-магнетит

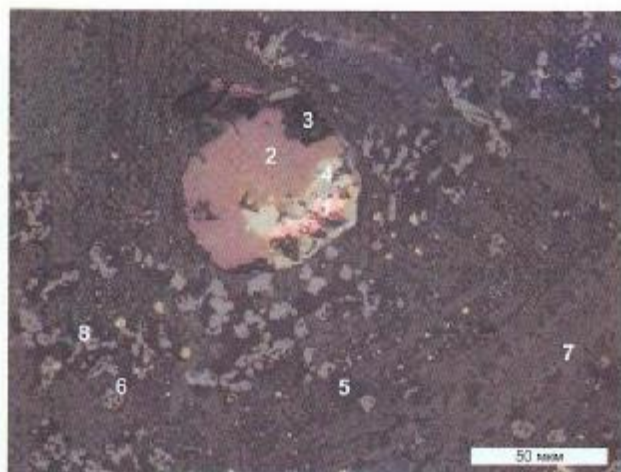


Рис. 6. Исходный шлак КФП, где ассимилируются медные частицы в соединениях сульфидной меди:
 1-чистая металлическая медь (35 x 7 мкм);
 2-сульфид меди (с халькозином) (65 мкм);
 3-поры; 4- халькопирит -борнитовая эвтектика;
 5-фаялит; 6-магнетит в виде дендритов;
 7-стекло; 8- медные частицы, связанные с хризколомой (4 мкм)

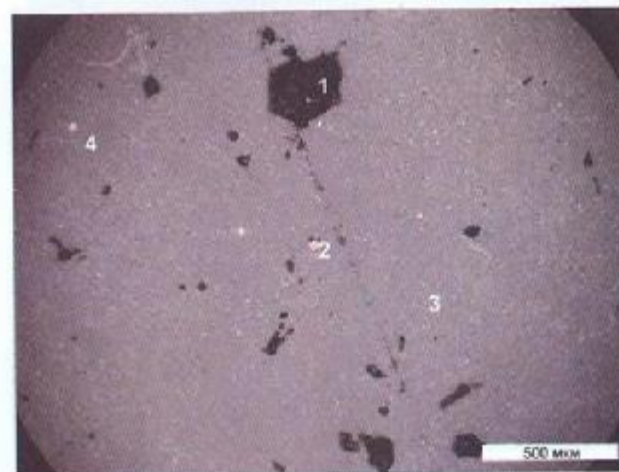


Рис. 7. Аншлаф исходного шлака:
 1-поры шлака; 2-медные корольки (d=42 мкм);
 3-мелкие медные частицы (d= 0,5 мкм);
 4-в сульфидном соединении меди ассоциированы медные частицы (d=25 мкм)

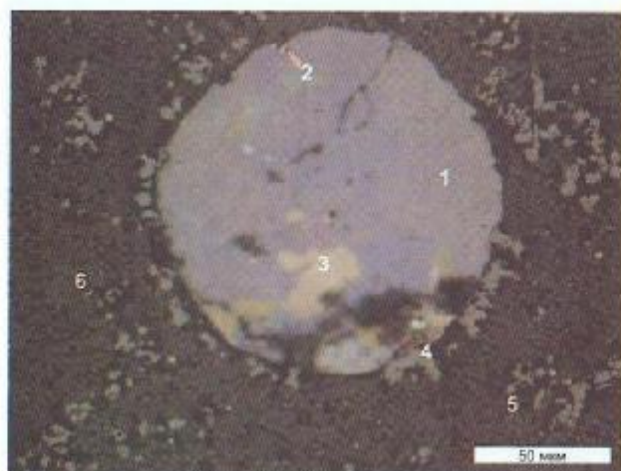


Рис. 8. Микроструктура смешанного исходного шлака медного завода (проба отобрана с фабрики перед флотацией):

- 1- халькозин-халькопиритная эвтектика (116 мкм);
- 2- чистая металлическая медь (1,6 x 11,6 мкм);
- 3- халькопирит-борнитовая эвтектика (16 мкм);
- 4-магнетит; 5-фаялит; 6-стекло



Цех флотации. Сбор концентрата после флотации шлаков медеплавильного производства



Общий вид цеха флотации, где производится переработка медных шлаков



Спиральный классификатор, где измельченный шлак классифицируется после шаровой мельницы (вид сверху)



Измельченный шлак кислородно-факельной плавки с водой, образующий пульпу и классифицирующийся, как показано на рисунке



Общий вид старого отвального клинкера цинкового производства



Текущий отвальный клинкер цинкового производства

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Основные тенденции комплексной переработки отходов горно-металлургических производств	9
1.1. Особенности вовлечения в переработку техногенных отходов горно-металлургических производств	10
1.2. Основные тенденции рационального использования минерального сырья	20
1.3. Современное состояние и развитие комплексного использования техногенных отходов	30
1.4. Анализ современного состояния бактериального выщелачивания металлов из различного нетрадиционного сырья	43
1.5. Современное состояние и тенденции развития способов утилизации цианидов	50
1.6. Состояние проблемы, цель и задачи исследования	65
Глава 2. Источники образования отходов горно-металлургических производств. Состояние и перспективы их переработки	71
2.1. Отвалы добычи руд тяжелых цветных металлов	73
2.2. Обоснование переработки техногенных отходов горно-металлургического производства	77
Глава 3. Оценка традиционной технологии переработки отвальных хвостов медной обогатительной фабрики	89
3.1. Традиционные технологии переработки медно-молибденовых руд	90
3.2. Оценка отвальных хвостов флотации медно-молибденовых руд	93
3.3. Проблемы разработки технологий переработки лежалых отвальных хвостов флотации	101
Глава 4. Разработка технологий бактериального выщелачивания отходов горно-металлургического производства	109
4.1. Микробиологическое исследование отходов горно-металлургического производства	112

4.2. Исследование бактериального выщелачивания меди из отходов медно-обогатительной фабрики	119
4.3. Подпромышленные испытания бактериального выщелачивания меди из отходов медно-обогатительной фабрики	125
4.4. Опытные-промышленные испытания бактериального выщелачивания меди из отходов медно-обогатительной фабрики	132
4.5. Исследование особенности разрушения рудных минералов в процессе кучного биовыщелачивания	156
4.6. Исследования по выделению меди из продуктивных растворов бактериального выщелачивания	160
Глава 5. Разработка технологии попутного извлечения благородных и цветных металлов из отходов медно-обогатительной фабрики	167
5.1. Выщелачивание золота, серебра и меди из хвостов МОФ	168
5.2. Выщелачивание золота, серебра и меди из кеков бактериального выщелачивания хвостов МОФ	173
5.3. Исследования по выделению благородных металлов из растворов выщелачивания и разработка технологической схемы	179
5.4. Расчет рентабельности бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации	181
Глава 6. Разработка технологии флотационной переработки отвальных шлаков медеплавильного производства	185
6.1. Образование и обеднение шлаков медеплавильного производства	186
6.2. Изучение химического, минерального и вещественного состава отвальных шлаков медеплавильного производства	193
6.3. Исследования технологии флотационного обогащения смеси конверторных и отвальных шлаков с рудой	214
6.4. Разработка технологии флотационной переработки отвальных шлаков медеплавильного производства	219
Глава 7. Разработка технологий переработки отвального клинкера цинкового производства	229
7.1. Образование отвального клинкера	230
7.2. Традиционные технологии переработки клинкера	236

7.3. Химический анализ и формы нахождения металлов в клинкере	245
7.4. Исследования и опытно-промышленные испытания переработки отвального клинкера	249
7.5. Разработка пиromеталлургических способов переработки медного клинкера	262
Глава 8. Исследование и разработка биоклоидной технологии обезвреживания цианидов с получением дополнительной продукции из хвостовых пульп	267
8.1. Исследование основных факторов, влияющих на эффективность деструкции цианидов	268
8.2. Разработка и испытания биоклоидной технологии обезвреживания цианидов в лабораторных условиях	302
8.3. Промышленные испытания разработанной биоклоидной технологии обезвреживания цианидов с получением дополнительной продукции из хвостовых пульп ЗИФ	309
Глава 9. Управление переработкой отходов горно-металлургических производств	317
9.1. Гравитационное обогащение забалансовых руд месторождения Мурунтау	318
9.2. Оценка возможности извлечения золота из вторичного сырья Марджанбулакского золотодобывающего участка	322
9.3. Кучное выщелачивание золота из забалансовых руд месторождения Мурунтау	336
9.4. Бактериальное выщелачивание сульфидных золотосодержащих руд кучным способом	350
9.5. Утилизация магнитной фракции – промежуточного отхода производства	364
9.6. Оценка перспектив переработки отходов горно-металлургических производств	375
Заключение	386
Список использованной литературы	391
Приложения	405

Кувандик САНАКУЛОВ

**НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ
ОТХОДОВ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО
ПРОИЗВОДСТВА**

*Утверждено к печати Научно-техническим советом
Навоийского горно-металлургического комбината*

Редактор А.МИХЕРЕВА
Корректор К.ЗАГРЯЖСКАЯ
Тех. редактор Ф.НАЗАРОВА

Дизайн обложки и оригинал-макет ООО «АКАДЕМНАШР NMM»

Изд. № 3-94

Сдано в набор 09.03.2009. Подписано в печать 03.04.09.
Формат 60x90 1/16. Бумага мелованная. Печать офсетная.
Уч.-изд.л. 35,0. Тираж 500 экз. Цена договорная.
Заказ № 62.

Издательство «Фан» АН РУз.
100170, Ташкент, ул. И.Муминова, 9.

Отпечатано в типографии ООО «КО'НИ-NUR».
Ташкент, массив «Машиностроителей», 4.