

## ПРОСАЧИВАНИЕ ЦИАНИДНОГО РАСТВОРА ЧЕРЕЗ ПОРИСТУЮ РУДУ. III ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

А.Е. Воробьев, В.С. Портнов, А.К. Турсунбаева,  
В.М. Юров, А.Д. Маусымбаева

*Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда,  
[atursunbaeva75@mail.ru](mailto:atursunbaeva75@mail.ru)*

Общее решение полученное в части I, конкретизировано на моделях, близким к реальным. Рассмотрена модель процесса растворения частиц золота при выщелачивании в пористой руде. Получено аналитическое выражение для плотности потока раствора в капилляре. Определены экспериментальные методы исследования процесса выщелачивания. Проведено сравнение теории с экспериментом и получено хорошее согласие. В заключении дано сравнение предложенной модели с теорией перколяции.

**Ключевые слова:** просачивание, выщелачивание.

## INFILTRATION THE CYANIC A SOLUTION THROUGH POROUS ORE. III. CHEMICAL REACTIONS

A.E. Vorobiev, V.S. Portnov, A.K. Tursunbaeva,  
A.D. Mausunbaeva, V.M. Jurov

*Karaganda state technical university, Karaganda, Kazakhstan  
[atursunbaeva75@mail.ru](mailto:atursunbaeva75@mail.ru)*

The general solution obtained in Part I, further elaborated on the models close to reality. A model of the dissolution of gold particles by leaching in a porous ore is considered. An analytical expression for the density of the solution in the capillary is received. Defined experimental methods of investigation of the leaching process are given. The comparison between theory with experiment and a good agreement is received. Finally, we compare the proposed model with the theory of percolation.

**Key words:** infiltration, leaching.

Цианидное выщелачивание на сегодняшний день является основным способом извлечения золота из руд, как в традиционной технологии, так и при геотехнологической добыче [1-4]. В качестве реагента используются соли циановой кислоты — цианиды натрия или калия концентрацией 0.02–0.3%.

Растворение золота происходит по реакции  $2\text{Au} + 4\text{NaCN} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KAu}(\text{CN})_2 + 2\text{NaOH}$  (А), из которой следует необходимость введения в процесс окислителя — добавок в рабочий раствор перекиси водорода, гипохлоритов калия, натрия и др. В цианистых растворах должно быть обеспечено,

кроме того, создание, так называемой защитной щелочи, уменьшающей разложение цианистых солей. В подземном или кучном выщелачивании для предотвращения коагуляционных явлений предпочтительнее использование едких щелочей (KOH или NaOH), не приводящих к увеличению в растворе содержания кальция.

Интенсификация цианирования может быть достигнута за счет предварительного введения извести и цемента для гранулирования материала; использования концентрированных цианистых растворов, цианида кальция, который дешевле NaCN, комбинированных реагентов (особенно для теллуристых и золотосеребряных руд); введения в раствор некоторых добавок (солей таллия, марганца, высокомолекулярных спиртов и т. д.).

Продолжительность выщелачивания колеблется от 7 до 30 суток для дробленой руды (крупностью менее 20 мм) и до нескольких месяцев для получаемой в результате взрыва.

Общее решение полученное в части I, мы конкретизируем на моделях, наиболее близких к реальным. Обозначения, которые будут использованы в настоящей части (если они обозначены в части I) будут снабжаться индексом I.

Здесь мы рассмотрим модель процесса растворения частиц золота при выщелачивании в пористой руде, показанную на рис. 1, и предположения связанные с этой моделью. Будем считать, что растворение золота происходит по реакции  $2Au + 4NaCN + O_2 + H_2O = 2NaAu(CN)_2 + 2NaOH$  и изменение концентрации цианидного раствора в жидкой фазе происходит за счет следующих

факторов: движения цианидного раствора с некоторой средней скоростью, радиально-го перемешивания раствора, молекулярной диффузии и собственно процесса растворения твердых частиц золота.

В начальный момент времени концентрация  $NaAu(CN)_2$  равна нулю, так что  $\phi(r,z)$  в I.2 также равно нулю. На верхнем торце капилляра при  $z=0$  концентрация  $NaAu(CN)_2$  пренебрежимо мала, поскольку происходит постоянный смыв  $NaAu(CN)_2$  вглубь капилляра и его накопления на границе раздела фаз, поэтому  $\gamma_1(r,t) = 0$  в I.4.

В этом случае краевая задача из первой части работы будет выглядеть так:

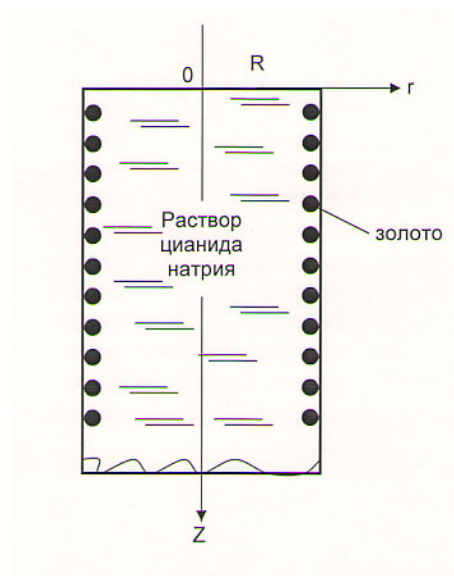


Рисунок 1 — Модель капилляра в пористой руде.

$$\frac{\partial \rho(r, z, t)}{\partial t} = a^2 \left[ \frac{\partial^2 \rho(r, z, t)}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \rho(r, z, t)}{\partial r} \right) \right] \quad (1)$$

$$\rho(r, z, t)|_{t=0} = 0, \quad (2)$$

$$\rho(r, z, t)|_{r=R} = \gamma(z, t) \quad (3)$$

$$\rho(r, z, t)|_{z=0} = 0, \quad (4)$$

$$\rho(r, z, t) \Big|_{z=\beta(t)} = \gamma_2(r, t) \quad (5)$$

Решение задачи (1)-(5) с учетом результатов I части нашей работы будет иметь вид:

$$\rho(r, z, t) = \sum_{K=0}^{\infty} J_0(\lambda_{0K} r) \left\{ e^{-a^2 t} \left[ \frac{R J_1(\lambda_{0K} R)}{2a\sqrt{\pi}} \int_0^t d\tau \int_0^{\ell} \frac{\gamma(\xi, \tau)}{\sqrt{t-\tau}} e^{-a^2 t} \cdot e^{-\frac{(z-\xi)^2}{4a^2(t-\tau)}} d\xi \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{z-\beta(\tau)}{[a^2(t-\tau)]^{3/2}} e^{-\frac{[z-\beta(\tau)]^2}{4a^2(t-\tau)}} K_2(\tau) d\tau \right] \right\}, \quad (6)$$

Ограничимся первым членом ряда (6), поскольку остальные члены ряда вносят незначительный вклад из-за быстрой осцилляции функции Бесселя. Целевой поток при  $r = R$  равен  $\gamma(z, t) = k(C_R)^m$ . Здесь  $m$  — порядок реакции выщелачивания,  $k$  — константа скорости реакции,  $C_R$  — концентрация золота в руде. Для реакции цианидного выщелачивания  $m = 1$ . Функция  $\gamma_2(r, t)$  представляет собой поток целевого компонента на границе раздела фаз. Будем считать, что функция  $\gamma_2(r, t)$  подчиняется известному автомодельному закону  $\gamma_2(r, t) = \beta_0 \sqrt{t}$ . Нам нужно вычислить интегралы:

$$I_1 = \frac{kRC_R}{2a\sqrt{\pi}} \int_0^t d\tau \int_0^{\ell} \frac{e^{-a^2 t}}{\sqrt{t-\tau}} e^{-\frac{(z-\xi)^2}{4a^2(t-\tau)}} d\xi, \quad (7)$$

$$I_2 = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{z-\beta(\tau)}{[a^2(t-\tau)]^{3/2}} e^{-\frac{[z-\beta(\tau)]^2}{4a^2(t-\tau)}} K_2(\tau) d\tau. \quad (8)$$

Делая замену переменных, как и во второй части нашей работы, получим:

$$I_1 = \frac{kRC_R}{16a^3} e^{-a^2 t} \ln(t-1);$$

$$I_2 = \left(1 - \frac{1}{\sqrt{t}}\right) \cdot \frac{2a}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(z-\beta(t))}. \quad (9)$$

Подставляя, (9) в (6), учитывая, что из

уравнения  $I_0(\lambda_{0K} r) = 0$  следует  $\lambda_0 = \frac{2r}{R}$ , получим:

$$\rho(r, z, t) = J_0\left(\frac{2r}{R}\right) e^{-a^2 t} \left\{ \frac{\ell^2 k C_R J_0\left(\frac{2r\ell}{R}\right)}{16a^3} \ln t + \frac{R J_1\left(\frac{2r}{R}\right)}{16a^3} e^{-a^2 t} \ln(t-1) + \right. \\ \left. + \left(1 - \frac{1}{\sqrt{t}}\right) \left( \frac{a^2}{z\pi} + \frac{a^3}{\pi^2 z \beta(t)} \right) + \left(1 - \frac{1}{\sqrt{t}}\right) \frac{2a}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{[z-\beta(t)]} \right\}, \quad (10)$$

При больших  $t$  значения  $1/\sqrt{t} \rightarrow 0$ ,  $\ln(t-1) \cdot e^{-a^2 t} \rightarrow 0$ , и пренебрегая несущественными членами, получим:

$$\rho(r, z, t) = \frac{a^3}{\pi^2} k C_R J_0\left(\frac{2r}{R}\right) \cdot \frac{\sqrt{t}}{z\beta_0}, \quad (11)$$

Если учесть, что  $z = V_{cp} t$ , где  $V_{cp}$  — средняя скорость раствора, а параметр  $a^2 = D$  равен коэффициенту диффузии, то из (12) следует:

$$\rho(r, z, t) = \frac{D^{3/2}}{\pi^2} k C_R J_0\left(\frac{2r}{R}\right) \cdot \frac{1}{V_{cp} \beta_0 \sqrt{t}}. \quad (12)$$

Реальная скорость потока в трещине  $V_{cp} = V/\varepsilon$ , где  $\varepsilon$  — пористость фильтрационного сечения,  $V$  — скорость фильтрации, м/с. Пористость является важнейшей характеристикой пород и руд. Обычно при этом игнорируются замкнутые поры и учитываются только соединенные между собой проточные поры. Они образуют поровое пространство — сложную разветвленную и нерегулярную структуру. Пористость большинства материалов находится в пределах 0,1 — 0,4.

Взяв для оценки типичное для многих горных пород значение  $\varepsilon = 0,25$ , находим, что в  $1 \text{ м}^2$  породы объем пор —  $0,25 \text{ м}^3 = 250 \text{ л}$ . Для целевого потока уравнение (13) переписывается в виде:

$$\rho(r, z, t) = \frac{D^{3/2}}{\pi^2} k C_R J_0 \left( \frac{2r}{R} \right) \cdot \frac{\varepsilon}{V \beta_0 \sqrt{t}}. \quad (13)$$

Согласно закону Дарси [5] целевой поток пропорционален сечению трещины и обратно пропорционален ее длине или глубине проникновения (насыщения) раствора. Поэтому обозначая глубину насыщения через  $h$  (см) и вводя коэффициент пропорциональности  $A$ , получим из (14):

$$h(t) = A \cdot \sqrt{t}. \quad (14)$$

На рисунке 2 показаны экспериментальные результаты из работы [6], которые с хорошей точностью описываются выражением (14).

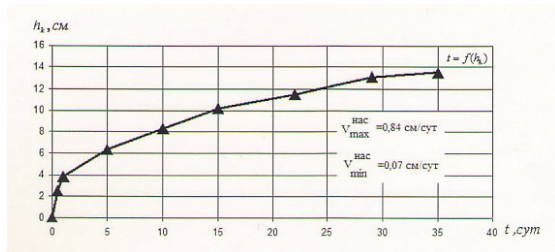


Рисунок 2 — Зависимость глубины насыщения руды от времени выщелачивания [6].

Из (13) для концентрации извлекаемого золота  $C(t)$  получим:

$$C(t) = B \cdot \sqrt{t}. \quad (15)$$

Для экспериментального подтверждения теоретических результатов проведено кучное выщелачивание в лабораторных условиях [8].

Для повышения эффективности процесса в соответствии с известной методикой про-

ведения перколяционного выщелачивания [7-9] вначале производили влагонасыщение руды в течение 4 - 10 суток. В качестве выщелачивающего реагента в перколятор сверху подавали щелочной раствор цианида натрия (NaCN) в капельном режиме. Растворитель, проходя через массу руды, собирался в специальный сборник для продукционного раствора. Поскольку NaCN в кислой среде быстро разлагается, выделяя синильную кислоту и превращаясь в карбонаты, то рН исходного раствора поддерживался в пределах 10-11, а корректировку его значений осуществляли с помощью рН — метра.

Для каждого технологического типа установлены оптимальные параметры выщелачивания, такие как концентрация растворителя, плотность орошения и пауза между орошениями [8]. В водных растворах цианидов щелочных металлов имеет место реакция гидролиза с образованием летучей цианистоводородной кислоты. Однако из-за высокой щелочности среды  $\text{pH} > 10$  равновесие этой реакции практически нацело смещается в сторону образования NaCN, что обеспечивает минимальное загрязнение окружающей среды синильной кислотой. Кроме того, щелочь предотвращает образование комплексных солей железа, что сокращает расход цианида. Поэтому в исследованиях в качестве защитной щелочи использовали раствор гидроксида натрия (NaOH). После каждого орошения образующийся золотосодержащий продукционный раствор анализировали на содержание золота, остаточного цианида и значения рН среды. Определение содержания металлов в растворах проводили методом атомной

абсорбции, который обеспечивал чувствительность металла до 0,01 мг/дм [7-9].

Перколяционное выщелачивание проводили в течение 60 суток до снижения концентрации золота в продукционных растворах менее 0,1 мг/дм<sup>3</sup>. В заметных количествах золото обнаруживается в растворах выщелачивания через 4 суток, так как в начальный период происходит смачивание минералов золота и образование комплексных цианидов. Максимальное извлечение металла в раствор достигается на 30 суток, затем прирост золота незначителен.

Увеличение плотности целевого потока (или плотности орошения) в соответствии с (14) приводит к увеличению степени извлечения золота (рост  $C_R$  в растворе).

Примесь, растворенная в потоке, переносится этим потоком и одновременно диффундирует относительно несущей жидкости. Скорость переноса равна скорости жидкости, ширина области диффузионного размывания пропорциональна  $\sqrt{D} \cdot \tau$ , где  $D$  — коэффициент диффузии, а  $\tau$  — время с момента введения примеси. Такой результат вытекает из теории движения грунтовых вод [10-12]. Однако, между теорией и экспериментом обнаруживаются два важных отличия. Во-первых, скорость переноса оказывается меньше, иногда значительно (в несколько раз), чем средняя скорость потока. Во — вторых, диффузионный размыв происходит значительно быстрее, чем это предсказывает теория. Как следует из полученного нами результата (см., например, (13)), диффузионный размыв пропорционален  $D\sqrt{D}$ , т.е. в  $D$  раз больше, чем в существующих теориях.

Тем не менее, как это также следует из (13), наличие большого количества примесей уменьшает константу скорости реакции цианирования золота, что сказывается на выходе конечного продукта.

Отметим теперь случай многофазного течения, когда в пористой среде движется несколько фаз. В нашем случае это может быть смесь воздуха и целевого раствора. Наличие межфазных границ требует учета капиллярных сил. Их роль в природных условиях является определяющей. Это связано с малостью пор. Так, относительная роль капиллярных сил по отношению к силе тяжести и силам вязкого сопротивления определяется отношениями, которые носят название капиллярных чисел [12]:

$$Ca_g = \frac{\rho g d^2}{\sigma}, \quad Ca = \frac{\mu V}{\sigma}, \quad (16)$$

где  $\sigma$  — межфазное натяжение, имеющая порядок 10 мН/м;  $V$  — скорость фильтрации, входящая в формулу (13);  $\mu$  — вязкость раствора.

В каждом элементе пористой среды фазы стремятся расположиться так, как им диктуют капиллярные силы. При этом мелкие поры оказываются занятыми более смачивающей жидкостью, а крупные — менее смачивающей. Большинство природных пористых сред гидрофильны, и смачивающей жидкостью для них является вода, а несмачивающей — воздух. Детальная картина сосуществования двух фаз в поровом пространстве зависит от их количества. Его обычно характеризуют фазовыми насыщенностями  $s_i$ ,  $i=1,2$ . Насыщенность — это доля порового пространства, занятая данной фазой, так что  $s_1+s_2=1$ . В частности, если насыщенность несмачивающей

фазы достаточно мала, меньше некоторого критического значения  $s_c$ , эта фаза должна распасться на отдельные капли, которые заперты капиллярными силами и неспособны двигаться под действием обычных для пласта перепадов давления. Именно этим объясняется неизбежность защемления некоторого количества остаточного раствора.

Во II части нашей работы мы показали, что поток целевого раствора распадается на капли при определенном соотношении аргументов функции Бесселя. Это видно и из уравнения (13): при увеличении радиуса  $R$  поры ( $R \gg 2r$ ), т.е. когда она превращается в трещину  $J_0(2r/R) \approx J_0(0) = 1/$

Поскольку скорость фильтрации  $V$  в (14) стоит в знаменателе, то в силу соотношения (16), целевой поток будет уменьшаться с увеличением капиллярных сил. Чтобы уменьшить этот нежелательный эффект, в практике кучного выщелачивания на этапе рудоподготовки используют метод окомкования мелкой фракции [2-4].

В работе [13] рассмотрена общая ситуация, возникающая при случайном распространении жидкости в среде. Рассматривая протекание жидкости в пористой среде, Хаммерсли [14] назвал протекание — перколяцией. Процессы диффузии, такие как распространение растворимого вещества в растворителе или движение электронов в полупроводниках хорошо понятны. Диффундирующая частица может достигать любой точки в среде. Иначе обстоит дело в случае протекания. Наиболее характерной особенностью перколяционных процессов является существование порога протекания, ниже которого процесс распро-

странения жидкости ограничен конечной областью среды. Порог протекания в рамках теории перколяции можно определить только численными методами и, как правило, им является вероятность для протекания от узла к узлу чаще квадратной решетки. В целом теория перколяции относится к той области теоретической физики, которая исследует критические явления. В этом смысле она близка к теории катастроф [15]. В тоже время задача о протекании приводит к множеству фрактальных структур [16].

Однако за пределами теории перколяции остается множество вопросов, о которых мы говорили выше: плотность целевого потока, высота рудного штабеля, плотность орошения, капиллярное сопротивление и еще много параметров, определяющих процесс выщелачивания, который представляет сложный физико-химический, гидродинамический процесс. Для этого использован другой подход, который в названии статьи: не протекание, а просачивание. Мы использовали аналитический метод решения неклассической задачи диффузии, известной как задача Стефана [17]. В отличие от большинства работ по этой проблеме, рассматривая конечный цилиндр, что привело к ограниченной области диффузии, как и в теории перколяции. Отсюда и возникновение ряда эффектов (распад потока и т.д.), характерных для теории перколяции и теории катастроф.

Полученное аналитическое выражение для плотности целевого потока содержит экспериментально определяемые или задаваемые параметры. Сравнение теории с экспериментом показало работоспособность предложенной модели.



**Список литературы**

1. Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов. — М.: Металлургия, 1991. — 415 с.
2. Хабилов В.В., Забельский В.К., Воробьев А.Е. Прогрессивные технологии добычи и переработки золотосодержащего сырья. — М.: Недра, 1994. 272 с.
3. Кучное выщелачивание золота. За рубежом опыт и перспективы развития. Справочник. / Под ред. В.В. Караганова и Б.С.Ужкенова. — Москва — Алматы, 2002. — 260 с.
4. Черный К.Н. Кучное выщелачивание золота в круглогодичном режиме. // Горный журнал, 2006, №1. С.19–20.
5. Чарный И.А. Основы подземной гидравлики. — М.:Гостехиздат, 1956. — 260 с.
6. Хан-Лин-Джо. Обоснование степени насыщения кусков и динамики движения растворов при кучном выщелачивании металлов // Автореф. канд. дисс. — М.: РГГУ, 2000. — 26 с.
7. Воробьев А.Е., Каргинов К.Г., Козырев Е.Н., Ашихмин А.А. Физико — химическая геотехнология золота. — Владикавказ: Ремарко, 2001. — 568 с
8. Турсунбаева А.К. Кучное выщелачивание золота в штабелях // Труды университета, КарГТУ, Караганда №1, 2010, С. 21–23.
9. Турсунбаева А.К. Усовершенствованная модель процесса капельного орошения при кучном выщелачивании металлов// Горный Вестник Узбекистана №1, 2010, С. 17–20.
10. Полубаринова-Кочина П.Я. Теория движения грунтовых вод. — М.: Наука, 1977. — 664 с.
11. Басниев К.С., Власов А.М., Кочина И.И. и др. Подземная гидравлика. — М.: Недра, 1986. — 303 с.
12. Баренблатт Г.И., Есипов В.М., Рыжик В.М. Движение жидкостей и газов в природных пластах. — М.: Недра, 1984. — 208 с.
13. Broadbend S.R., Hammerslay J.M. Percolation processes. I. Crystals and mazes // Proc. Cambridge Philos. Soc. 1957, Vol. 53, P. 629–641.
14. Hammerslay J.M. Origins of percolation theory. // Ann. Isr. Phys. Soc. 1983, Vol. 5, P. 47–57.
15. Арнольд В.И. Теория катастроф. — М.: Едиторная УРСС, 2007. — 136 с.
16. Федер Е. Фракталыю — М.: Мир, 1991. — 254 с.
17. Рубинштейн А. Проблема Стефана. — Рига: Зинатне, 1967. — 242 с.