

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ КИСЛЫХ СБРОСНЫХ РАСТВОРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ БИООКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ

У. К. Санакулов¹, Д. Ю. Тажибаев², У. А. Эргашев³

¹Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова;

²Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан;

³Навоийский горно-металлургический комбинат

Аннотация: Приведены результаты лабораторных исследований по извлечению железа из кислых сбросных растворов процесса бактериального выщелачивания сульфидных золотосодержащих концентратов. Целью данной работы является извлечение железа из техногенных мышьяк содержащих кислых отходов, повышение эффективности использования минерального сырья с получением дополнительной продукции. Исследования проводили на растворе, отобранном с установки биоокисления НГМК. Основной задачей проведенной работы было определение оптимальных параметров переработки кислых сбросных растворов и выделения железа из раствора без примеси мышьяка. Каждое из этих веществ в отдельности полезно. Гидроокись железа является источником получения пигментов для красок, при необходимости гидроокись железа можно использовать для получения железа (чугуна, стали). Гипс очень востребован в строительстве. Однако их смесь не позволяет использовать эти вещества как полезные. Необходимо рассмотреть возможность исключения известняка для нейтрализации кислых растворов, чтобы получить чистую гидроокись железа. Предварительные исследования проводились с целью разделения мышьяка и железа путем осаждения. Осаждение элементов определялось по результатам анализов их концентрации в растворе после добавления очередной порции реагента и замера pH. Для осаждения железа использовали известковое молоко, аммиачную воду и едкий натр. По результатам лабораторных исследований предложена технологическая схема, включающая в себя осаждение железа и мышьяка из кислых стоков аммиачной водой и удаление мышьяка из осадка растворением едким натром. В настоящее время продолжаются исследования по определению оптимальных режимов процессов аммиачного осаждения и щелочной обработки осадка (влияние концентрации NaOH, температуры, соотношения Т:Ж, продолжительности процесса) с определением содержания элементов в осадке после щелочной обработки.

Ключевые слова: рудник, мышьяковая кислота, упорные руды, гидроокись железа, сорбент, реагент, хвостохранилище, нейтрализация, едкий натр, бактериальное выщелачивание.

Для цитирования: Санакулов У. К., Тажибаев Д. Ю., Эргашев У. А. Извлечение железа из кислых сбросных растворов, образующихся в процессе биоокисления сульфидных золотосодержащих концентратов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2021. – № 3-1. – С. 127–135. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_31_0_127.

Iron recovery from acid waste solutions after bio-oxidation of gold-bearing sulfide ore concentrates

U. K. Sanakulov¹, D. Yu. Tazhibaev², U. A. Ergashev³

¹ Tashkent State Technical University named after Islam Karimov;

² Institute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekista;

³ Navoi Mining and Metallurgical Combine

Abstract: The laboratory-scale test data on iron recovery from acid waste solutions after bacterial leaching of gold-bearing sulfide ore concentrates are presented in the article. The tests were aimed to recover iron from arsenic-bearing acid waste and to enhance mineral management efficiency and incremental production. The tests were carried out using a solution sampled from the bio-oxidation plant at Navoi Mining and Metallurgical Combinat. The prime objective of the study was optimization of acid waste solution processing and iron recovery from solution without arsenic. Both iron and arsenic are useful, separately. Ferric hydroxide is a source of pigments for ink making, or can be used for iron production (cast iron, steel). Gypsum is a product of high demand in construction. However, the mixture of these products disables their utility. It is required to remove limestone in order to neutralize acid solutions to produce pure ferric hydroxide. The preliminary study was aimed to separate arsenic and iron by means of settling. The settling quality was assessed from the analysis of their concentration in solution after addition of new reagent portion and measurement of pH value. Iron was settled using lime milk, ammonia water and sodium hydrate. Based on the lab-scale testing results, a flowchart is proposed, including settling of iron and arsenic from acid waste by ammonia water and arsenic removal from settlings by dissolving by sodium hydrate. The research aimed at optimization of ammonia settling and acid treatment of settlings (influence of NaOH concentration, temperature, S:L ratio, process duration) and at determination of contents of elements in the settling after acid treatment.

Key words: mine, arsenic acid, rebellious ore, ferric hydroxide, sorbent, reagent, tailing storage, neutralization, sodium hydrate, bacterial leaching.

For citation: Sanakulov U. K., Tazhibaev D. Yu., Ergashev U. A. Iron recovery from acid waste solutions after bio-oxidation of gold-bearing sulfide ore concentrates. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2021;(3-1):127–135. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_31_0_127.

Введение

Бактериальное окисление сульфидных концентратов применяется в течение многих лет и уже эффективно превратило миллионы тонн упорной руды в продукт, требующий только цианидного выщелачивания для извлечения золота. Процесс биоокисления для переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов был промышленно внедрен в 1986 году, когда технология биоокисления BIOX[®] была

успешно применена на золотом руднике Fairview в Южной Африке [1].

Процесс показал высокую надежность, и в настоящее время в мире существует десятки подобных производств. Типичный цех биологического окисления для переработки флотационного концентрата включает в себя следующие операции: непосредственно процесс биоокисления, промывка биокека противоточной декантацией и нейтрализация кислых стоков.

При биоокислении сульфидных концентратов железа, сера и мышьяк растворяются до сульфата железа, серной кислоты и мышьяковой кислоты, которые после нейтрализации сбрасываются на хвостохранилище [2].

При нейтрализации в основном образуются два вещества: гидроокись железа и гипс, которые содержат мышьяк. Каждое из этих веществ в отдельности является промышленно ценным. Гидроокись железа является источником получения пигментов для получения красок, при необходимости её (гидроокись железа) можно использовать для получения железа (чугуна, стали). Гипс очень востребован в строительстве [3].

В мировой практике извлечение железа из сбросных мышьяксодержащих кислых растворов с последующей утилизацией мышьяка остается актуальной проблемой из-за отсутствия соответствующих технологических схем, нерентабельности процесса, связанной с дороговизной используемых реагентов при разделении, а также неблагоприятного экологического воздействия мышьяка на окружающую среду.

Известен способ очистки растворов от мышьяка [4], включающий осаждение мышьяка сульфидсодержащим реагентом. Недостатком этого способа является работа персонала с токсичным сульфидсодержащим реагентом и его вредное влияние на окружающую среду. Другой способ отделения мышьяка из растворов [5] включает контактирование раствора с гранулированным титансодержащим сорбентом. В качестве титансодержащего сорбента используют гранулированный с перхлорвинилом и прокаленный гидроксид титана в фосфатной ионообменной форме. Этот способ характеризуется повышенным расходом химических реагентов, дороговизной синтезиру-

емого сорбента и сложностью синтеза процесса. Остальные известные способы также имеют те или иные недостатки, которые не позволяют их использовать в промышленных масштабах.

Целью данной работы является извлечение железа из техногенных мышьяксодержащих кислых отходов, повышение эффективности использования минерального сырья с получением дополнительной продукции.

Методы и результаты переработки техногенных отходов

Исследования проводили на растворе, отобранном с установки биоокисления НГМК. Основной задачей проведенной работы было определение оптимальных параметров переработки кислых сбросных растворов и выделения железа из раствора без примеси мышьяка.

Предварительные исследования проводились с целью разделения мышьяка и железа путем осаждения. Известно [6], что при осаждении железа (+3) и мышьяка (+5) образуется арсенат железа (FeAsO_4). Стехиометрическое соотношение железа и мышьяка в арсенате железа составляет 0,75:1,0 т. е. на 0,75 грамма железа приходится 1,0 грамм мышьяка. Предварительные анализы показали [7] содержание в растворе железа 20–25 г/л и мышьяка 5–6 г/л. Простые расчеты показывают, что при осаждении из раствора 5–6 граммов мышьяка в осадок перейдет 3,7–4,8 граммов железа, а остальные 20–21 граммов останутся в растворе.

Исходный раствор представлял собой чистую, вязкую, темно-коричневую жидкость с рН-среды 1,1–1,2 (табл. 1).

Для опытов использовали химический стакан $V = 1$ л. В стакан зали-

Таблица 1

Химический анализ исходного раствора
Chemical analysis of the initial solution

Fe ⁺²	Fe ⁺³	Fe _{общ}	As ⁺³	As ⁺⁵	As _{общ}	SO ₄ ²⁻	pH
г/л	г/л	г/л	г/л	г/л	г/л	г/л	от.ед.
0,8	25,2	26,0	0,3	5,7	6,0	57,0	1,21

Таблица 2

Осаждение железа известковым молоком
Precipitation of iron with lime milk

Объем раствора мл.	Количество CaO грамм	pH от.ед.	Наличие осадка есть / нет	Цвет раствора
800	5	1,4	есть	коричневый
800	10	1,7	есть	коричневый
800	15	2,3	есть	светло-кор.
800	20	3,2	есть	бесцветный

Таблица 3

Осаждение железа аммиачной водой
Precipitation of iron with ammonia water

Объем раствора мл.	Количество NH ₄ OH (25%) мл.	pH от.ед.	Наличие осадка есть/нет	Цвет раствора
800	50	1,5	нет	коричневый
800	70	1,8	нет	коричневый
800	100	2,4	есть	светло-кор.
800	120	2,8	есть	бесцветный

вали исходный раствор в количестве 700÷800 мл, затем в раствор постепенно добавляли реагент и измеряли pH [8].

Осаждение элементов определялось по результатам анализов их концентрации в растворе после добавления очередной порции реагента и замера pH. Для осаждения железа использовали известковое молоко, аммиачную воду и едкий натр.

При осаждении железа известковым молоком белый осадок появлялся после первой порции извести. Очевидно, что это был гипс (CaSO₄). Белый цвет осадка сохранился до значения pH = 1,7, при pH = 2,3 осадок стал светло-коричневым, при pH = 3,2 осадок стал еще темнее, а раствор бесцветным (табл.2).

Последнее свидетельствует о том, что железо и мышьяк осадились полностью.

Как видно из рис. 1, с повышением pH среды железо и мышьяк выпадают в осадок, и при pH = 2,8 осаждаются все железо и весь мышьяк. При дальнейшем увеличении pH обратного растворения мышьяка не происходит. Предполагаемого разделения железа и мышьяка за счет образования арсената железа не произошло.

При осаждении железа аммиачной водой коричневый осадок появлялся после третьей порции аммиака при pH = 2,4 (табл. 3). Очевидно осадок — это гидроокись железа (+3) [9].

При pH = 2,8 раствор стал бесцветным. То есть произошло полное осаждение железа и мышьяка.

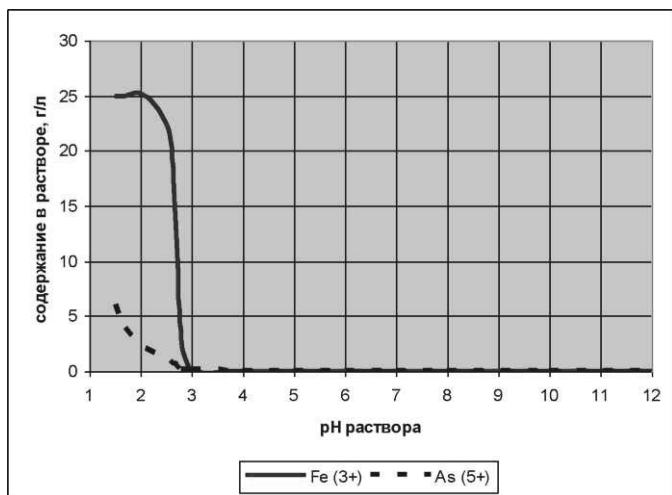


Рис. 1. Изменение концентраций железа и мышьяка в исходном растворе при осаждении известковым молоком

Fig. 1. Changes in the concentrations of iron and arsenic in the initial solution during precipitation with lime milk

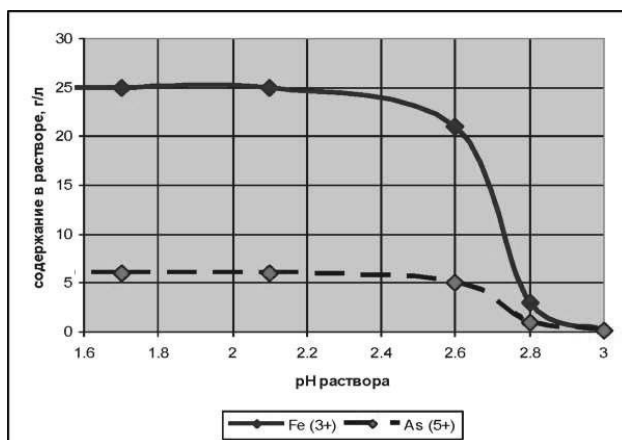


Рис. 2. Изменение концентраций железа и мышьяка в исходном растворе при осаждении аммиачной водой

Fig. 2. Changes in the concentrations of iron and arsenic in the initial solution during precipitation with ammonia water

На начальной стадии нейтрализации концентрации железа и мышьяка изменяются незначительно; в связи с нейтрализацией свободной кислоты (рис. 2).

При достижении pH свыше 2,6 начинается обильное осаждение железа и вместе с ним мышьяка.

Как видно, железо и мышьяк осаждаются одновременно, осаждение заканчивается при pH = 2,8.

При дальнейшем увеличении pH (максимальное увеличение возможно только до pH = 10, на рисунке не показано) железо и мышьяк остаются в осадке.

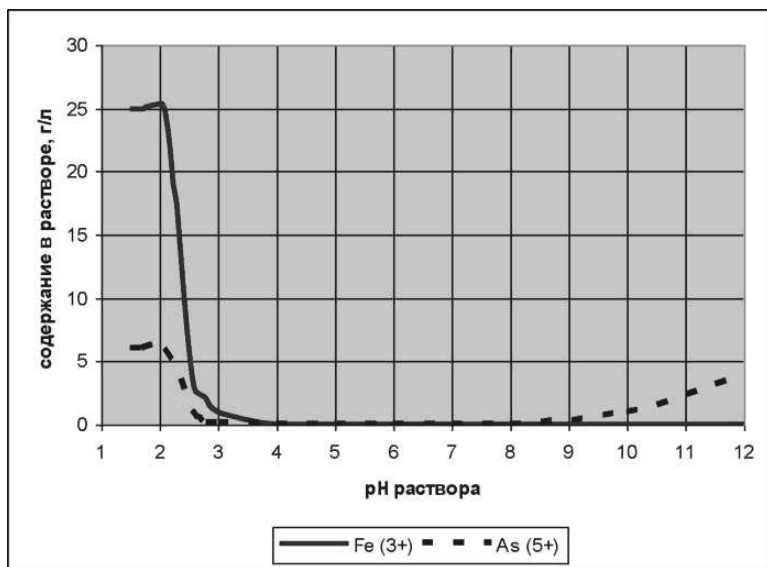


Рис. 3. Изменение концентраций железа и мышьяка в исходном растворе при осаждении едким натром

Fig. 3. Changes in the concentrations of iron and arsenic in the initial solution during precipitation with caustic soda



Рис. 4. Предлагаемая технологическая схема
Fig. 4. Proposed flow diagram

Осаждение железа едким натром

Как видно из рис. 3, при использовании NaOH железо и мышьяк полностью

осаждаются при pH 2,8–3,6. При дальнейшем увеличении pH начиная с pH = 8 происходит обратное растворение

мышьяка. Железо остается в осадке. Мелкодисперсный осадок гидроокисей металлов представлял собой однородную, рыхлую, аморфную массу, рыже-коричневого цвета.

Таким образом, жидкая фаза продукта биоокисления содержит в себе значительное количество трехвалентного железа (25 г/л), что является положительным фактором, и определенное количество пятиявалентного мышьяка (6 г/л), что является отрицательным фактором [10–11]. Методом осаждения, при нейтрализации жидкой фазы, железо и мышьяк разделить не удалось. Осаждение железа и мышьяка начинается одновременно при pH = 2,0 и уже при pH = 2,8 заканчивается полностью. При нейтрализации железосодержащего раствора едким натром обнару-

жен эффект обратного растворения мышьяка при значении pH выше 8.

По результатам лабораторных исследований [12] предложена технологическая схема, включающая в себя осаждение железа и мышьяка из кислых стоков аммиачной водой и удаление мышьяка из осадка растворением едким натром (рис. 4).

Заключение

В настоящее время продолжают исследования по определению оптимальных режимов процессов аммиачного осаждения и щелочной обработки осадка (влияние концентрации NaOH, температуры, соотношения Т:Ж, продолжительности процесса) с определением содержания элементов в осадке после щелочной обработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Санакулов К. С., Эргашев У. А.* Теория и практика освоения переработки золотосодержащих упорных руд Кызылкумов: монография. — «ГП НИИМР», Ташкент, 2014. — 297 с.
2. *Санакулов К., Тагаев И. А.* Возможности переработки минерализованной массы рудника «Мурунтау» и хвостов золотоизвлекательной фабрики бактериальным методом // Цветные металлы. — 2020. — №2. — С. 5–11.
3. *Егорова Т. А.* Основы биотехнологии: монография — «Академия», Москва, 2003. — 208 с.
4. *Санакулов К.* Разработка биокolloидной технологии обезвреживания цианидов в хвостовых пульпах золото извлекательных фабрик: автореф. дис.... канд. техн. наук. — Ташкент, 2001. — 27 с.
5. *Санакулов У. К., Тажобаев Д. Ю.* «Способ переработки кислых сбросных растворов процесса биоокисления сульфидных флотоконцентратов». Патент на полезную модель FAP 03129 от 05.06.2018г.
6. *Лобанов Д. З., Верникова Л. М.* Микробиологическое выщелачивание металлов: учебное пособие. — Московский геологоразведочный институт, Москва, 2006. — 192 с.
7. *Вапов Х. М., Тагаев И. А., Хусенов К. Ш., Тохирова Н. Б.* Изучение характера и степени растворимости некоторых элементов в составе сульфидных руд // Горный Вестник Узбекистана. — 2019. — №2. — С. 71–75.
8. *Goldfarb R. J., Taylor R. D., Collins G. S., Goryachev N. A. Orlandini O. F.* Phanerozoic continental growth and gold metallogeny of Asia // Gondwana Research. 2014. Vol. 25, No. 1. Pp. 48–102.
9. *Адамов Э. В., Панин В. В.* Биотехнология металлов: курс лекций. — Издательский Дом «МИСиС», Москва, 2008. — 150 с.

10. Меретуков М. А. Золото: химия, минералогия, металлургия: монография. — «Руда и металлы», Москва, 2008. — 528 с.
11. Авдохин В. М. Основы обогащения полезных ископаемых. Том 2. Технологии обогащения полезных ископаемых: учебник. — Издательство «Московского государственного горного университета», Москва, 2014. 310 с.
12. Санакулов К. С., Сагдиева М. Г., Тагаев И. А. Биотехнологические процессы в металлургии. (Биогидрометаллургия): учебное пособие. — «Мухаррир», Ташкент, 2019. С. 118–124. **МГБ**

REFERENCES

1. Sanakulov K. S., Ergashev U. A. *Teoriya i praktika osvoyeniya pererabotki zolotosoderzhashchikh upornykh rud Kyzylkumov*: monografiya [Theory and practice of development of processing of gold-bearing refractory ores of Kyzylkum : monograph]. GP NIIMR”, Tashkent, 2014. 297 p. [In Russ].
2. Sanakulov K., Tagaev I. A. Possibilities of processing the mineralized mass of the Muruntau mine and the tailings of the gold recovery plant by the bacterial method *Tsvetnye Metally*. 2020, no. 2, Pp. 5–11. [In Russ].
3. Egorova T. A. *Osnovy biotekhnologii: monografiya* [Fundamentals of biotechnology: monograph]. “Academy”, Moscow, 2003. 208 p. [In Russ].
4. Sanakulov K. *Razrabotka biokolloidnoy tekhnologii obezvrezhivaniya tsianidov v khvostovykh pul’pakh zoloto izvlekatel’nykh fabrik* [Development of biocolloidal technology for neutralization of cyanides in tail pulps of gold extraction factories] author. dis. .. cand. tech. sciences. Tashkent, 2001. 27 p. [In Russ].
5. Sanakulov U. K., Tazhibaev D. Yu. “Method for processing acidic waste solutions of the biooxidation process of sulfide flotation concentrates.” Utility model patent FAP 03129 dated 05.06.2018. [In Russ].
6. Lobanov D. Z., Vernikova L. M. *Mikrobiologicheskoye vyshchelachivaniye metallov*: uchebnoye posobiye [Microbiological leaching of metals: textbook]. Moscow Geological Prospecting Institute, Moscow, 2006. 192 p. [In Russ].
7. Vapoev Kh. M., Tagaev I. A., Khusenov K. Sh., Tokhirova N. B. Study of the nature and degree of solubility of some elements in the composition of sulfide ores. *Gorniy vestnik Uzbekistan*. 2019, no. 2. Pp. 71–75. [In Russ].
8. Goldfarb R. J., Taylor R. D., Collins G. S., Goryachev N. A., Orlandini O. F. Phanerozoic continental growth and gold metallogeny of Asia. *Gondwana Research*. 2014, Vol. 25, no. 1. Pp. 48–102.
9. Adamov E. V., Panin V. V. *Biotekhnologiya metallov*: kurs lektsiy [Biotechnology of metals: a course of lectures]. Publishing House “MISiS”, Moscow, 2008. 150 p. [In Russ].
10. Meretukov M. A. *Zoloto: khimiya, mineralogiya, metallurgiya*: monografiya [Gold: chemistry, mineralogy, metallurgy: monograph]. “Ore and Metals”, Moscow, 2008. 528 p. [In Russ].
11. Avdokhin V. M. *Osnovy obogashcheniya poleznykh iskopayemykh. Tom 2. Tekhnologii obogashcheniya poleznykh iskopayemykh*: uchebnyk [Basics of mineral processing. Vol. 2. Technologies of mineral processing: textbook]. Publishing house of “Moscow State Mining University”, Moscow, 2014. 310 p. [In Russ].
12. Sanakulov K. S., Sagdieva M. G., Tagaev I. A. *Biotekhnologicheskkiye protsessy v metallurgii. (Biogidrometallurgiya): uchebnoye posobiye* [Biotechnological processes in metallurgy. (Biohydrometallurgy): textbook]. “Muharrir”, Tashkent, 2019. Pp. 118–124. [In Russ].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Эргашев Улугбек Абдурасулович — доктор технических наук, доцент. Начальник технологического отдела НГМК, Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова;

Санакулов Умид Кувандыкович — кандидат технических наук. Научный сотрудник ТашГТУ им. И. Каримова, Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан;

Тажигаев Дурбек Юлдашевич — Заведующий лабораторией института ядерной физики АН РУз, Навоийский горно-металлургический комбинат.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ergashev U. A., Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Technological Department of NMMC, Tashkent State Technical University named after Islam Karimov;

Sanakulov U. K., Cand. Sci. (Eng.), Researcher, Tashkent State Technical University I. Karimova, Institute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan;

Tazhibaev D. Yu., Head of the Laboratory of the Institute of Nuclear Physics of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Navoi Mining and Metallurgical Combine.

Получена редакцией 13.10.2020; получена после рецензии 03.02.2021; принята к печати 10.02.2021.

Received by the editors 13.10.2020; received after the review 03.02.2021; accepted for printing 10.02.2021.

