ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТВОРОВ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ БИОЛОГИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ УПОРНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД

Тошкодирова Рано Эркинжоновна
Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова PhD, доцент
г Алмалык, Узбекистан.
E-mail: zumrad291014@gmail.com
Кенжаева Севара Абсаматовна
Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова. докторант
г Алмалык, Узбекистан.
E-mail: yuldashevasevara0@mail.com

Аннотация. В данной работе рассматривается переработка технологических растворов, образующихся в результате биологического окисления упорных золотосодержащих руд на Гидрометаллургическом заводе № 3 Навоийского горно-металлургического комбината. Химический анализ растворов, выполненный с использованием спектрометра ICPE-9000 Shimadzu, выявил присутствие значительных концентраций железа, мышьяка, меди, а также других цветных и редких металлов. С целью извлечения меди из растворов проведены эксперименты по её цементации с использованием диэтилдитиокарбамата натрия $NaS_2CN(C_2H_5)_2$. Опыты проводились при температурах 25 °C, 35 °C и 45 °C, с различными дозировками реагента (5, 10 и 15 г) и временем перемешивания (5, 10 и 15 минут). Анализ результатов, выполненный на фотоэлектрокалориметре PerkinElmer Lambda XLS, показал, что наибольшее извлечение меди достигается при температуре 35 °C, массе реагента 15 г и времени перемешивания 15 минут. Полученные данные свидетельствуют о перспективности применения диэтилдитиокарбамата натрия для селективного извлечения меди из растворов биологического окисления, что может способствовать повышению эффективности переработки упорных золотосодержащих руд и снижению экологической нагрузки.

Ключевые слова: Биологическое окисление, упорная золотосодержащая руда, мышьяк, медь, раствор, натрия диэтилдитиокарбамата,

Annotatsiya. Ushbu ishda Navoiy kon-metallurgiya kombinatining 3-sonli Gidrometallurgiya zavodida murakkab tarkibli oltin ma’danlarining biologik oksidlanishi natijasida hosil bo‘lgan texnologik eritmalarni qayta ishlash ko‘rib chiqilgan. ICPE-9000 Shimadzu spektrometri yordamida eritmalarning kimyoviy

ISSN 3030-3907

tahlili temir, mishyak, mis, shuningdek, boshqa rangli va noyob metallarning sezilarli konsentratsiyasini aniqladi. Misni eritmalardan ajratib olish maqsadida uni natriy dietilditiokarbamat $NaS_2CN(C_2H_5)_2$ yordamida sementatsiyalash bo‘yicha tajribalar o‘tkazildi. Tajribalar 25 °C, 35 °C va 45 °C haroratlarda, reagentning turli dozalari (5, 10 va 15 g) va aralashtirish vaqti (5, 10 va 15 daqiqa) bilan o‘tkazildi. PerkinElmer Lambda XLS fotoelektrokalorimetrida bajarilgan natijalar tahlili shuni ko‘rsatdiki, misning eng yuqori ajralishi 35 °C haroratda, reagent massasi 15g va aralashtirish vaqti 15 daqiqa bo‘lganda erishiladi. Olingan ma’lumotlar qo‘llashning istiqbolli ekanligidan dalolat beradi.

Kalit so‘zlar: Biologik oksidlanish, murakkab oltin tarkibli ruda, mishyak, mis, eritma, natriy dietilditiokarbamat.

Abstract. This work examines the processing of technological solutions resulting from the biological oxidation of refractory gold-bearing ores at the 3rd Hydrometallurgical Plant of the Navoi Mining and Metallurgical Combine. Chemical analysis of the solutions, performed using the ICPE-9000 Shimadzu spectrometer, revealed significant concentrations of iron, arsenic, copper, and other non-ferrous and rare metals. To extract copper from solutions, experiments were conducted on its cementation using sodium diethyldithiocarbamate $NaS_2CN(C_2H_5)_2$.The experiments were conducted at temperatures of 25 °C, 35 °C and 45 °C, with different doses of reagent (5, 10 and 15 g) and mixing time (5, 10 and 15 minutes). Analysis of the results, performed on the PerkinElmer Lambda XLS photoelectrocalorimeter, showed that the highest copper extraction is achieved at a temperature of 35 °C, a mass of 15 g of the reagent, and a stirring time of 15 minutes. The obtained data indicate the prospects of using sodium diethyldithiocarbamate for the selective extraction of copper from biological oxidation solutions, which can contribute to increasing the efficiency of processing refractory gold-bearing ores and reducing the environmental burden.

Keywords: Biological oxidation, refractory gold-bearing ore, arsenic, copper, solution, sodium diethyldithiocarbamate.

Введение

Актуальные технологии извлечения ценных компонентов из упорного минерального сырья сопряжены с проблемой повышенного содержания серы, преимущественно в сульфидной форме. Одним из перспективных подходов к предварительной деструкции сульфидных фаз является бактериальное окисление, способствующее раскрытию минеральной структуры и интенсификации последующих процессов извлечения металлов. Вместе с тем, данный процесс сопровождается образованием жидких отходов, содержащих серную кислоту, ионы тяжёлых металлов, сульфаты и

ISSN 3030-3907

токсичные элементы. Это обусловливает необходимость разработки высокоэффективных технологий утилизации и переработки указанных потоков с целью минимизации экологического риска и возможного вовлечения содержащихся в них ценных компонентов в хозяйственный оборот.

Упорные золотосодержащие руды представляют собой минеральное сырьё, в котором частицы золота заключены в сульфидную форму, чаще всего представляемую пиритом (FeS_2), арсенопиритом (FeAsS), пирротином ($Fe_{1-x}S$) или халькопиритом ($CuFeS_2$). Такие руды слабо поддаются прямому цианированию из-за недоступности золота, находящегося внутри сульфидных минералов. Для эффективного извлечения золота из подобного сырья требуется предварительная подготовка, направленная на разрушение этих сульфидных оболочек. Одним из перспективных и экологически приемлемых методов такой подготовки является биологическое (или бактериальное) окисление [1, 2].

Биологическое окисление — это процесс, при котором сульфидные минералы подвергаются микробиологическому разрушению с использованием специфических микроорганизмов. Наиболее часто применяемыми бактериями являются *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* и другие. Эти микроорганизмы способны окислять ионы Fe^{2+} в Fe^{3+} и серу до сульфатов, тем самым разрушая кристаллическую решётку сульфидных минералов [1].

Процесс осуществляется при температуре 35–45 °C и pH среды около 1,5–2,0. В качестве окислителя выступает кислород воздуха, а также ионы Fe^{3+}, образующиеся в результате деятельности бактерий.

Примеры типичных реакций, протекающих в процессе биологического окисления [2]:

1. Окисление пирита:

$FeS_2 + 3{,}5O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$

2. Окисление арсенопирита:

$FeAsS + 3{,}5O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + H_3AsO_4 + SO_4^{2-}$

3. Окисление ионов железа:

$Fe^{2+} + 0{,}25O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 0{,}5H_2O$

Fe^{3+} затем может продолжать окислять другие сульфиды, поддерживая автокаталитический цикл.

В результате бактериального окисления образуются следующие компоненты:

- Ионы железа (Fe^{2+} и Fe^{3+});

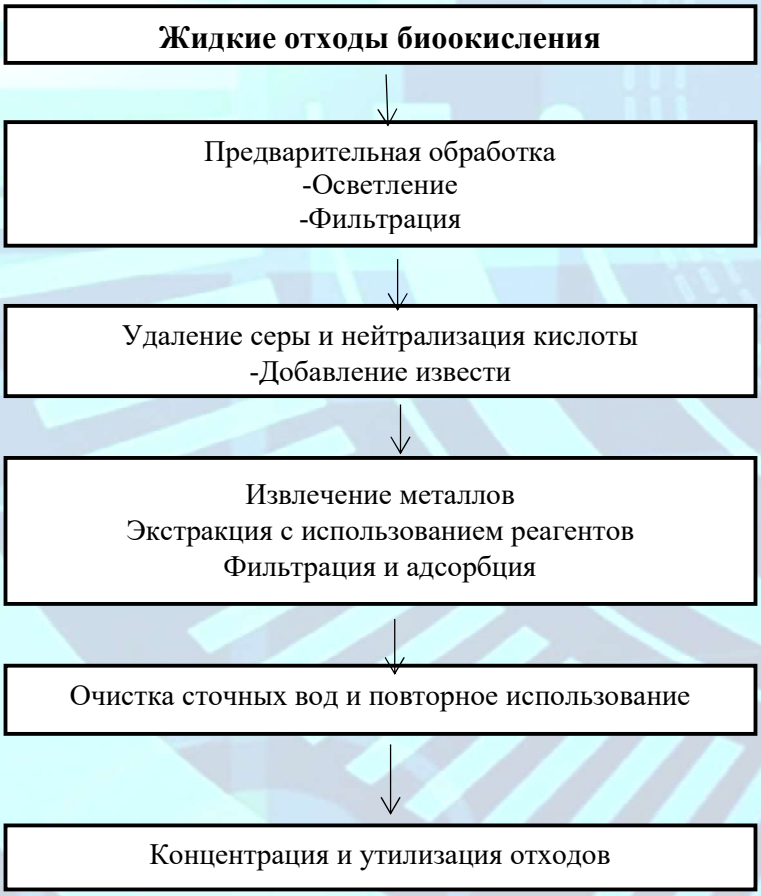
ISSN 3030-3907

- Сульфаты (SO_4^{2-});
- Серная кислота (H_2SO_4);
- Арсенаты (например, H_3AsO_4);
- Нерастворимые осадки ($Fe(OH)_3$, $FeAsO_4$ и др.);
- Освобождённое золото, ранее заключённое в сульфидную форму.

Высвобождение золота делает его доступным для дальнейшего извлечения методами цианирования или флотации [3].

Основная часть. После завершения процесса биологического окисления остаётся значительный объём раствора с высокой кислотностью (pH < 2), содержащий растворённые ионы тяжёлых металлов, арсенаты, сульфаты и остатки серной кислоты. Такой раствор подлежит обязательной переработке и нейтрализации перед сбросом или повторным использованием, поскольку он представляет серьёзную экологическую опасность [4].

После биологического окисления образуются растворы, которые перерабатываются нижеследующими методами: нейтрализация и осаждение, циркуляция растворов, мембранные и ионообменные технологии, биофильтрация. На рис.1 приведена технологическая схема переработки жидких отходов биоокисления.



ISSN 3030-3907

Рис.1. Технологическая схема переработки жидких отходов биоокисления

Данные методы очистки проводятся с соблюдением следующих технологических данных:

- Температура 25-30 ^{0}C;
- pH=7;
- Скорость перемешивания: 300-500 об/мин;
- Концентрация сульфатов в исходной воде: 500-1000 мг/л;
- Концентрация металлов: Золото 0,5-5 г/т.

Основные методы переработки:

1. Нейтрализация и осаждение:

Наиболее широко применяемый метод. В раствор добавляют щелочные реагенты (NaOH, $Ca(OH)_2$, известковое молоко), в результате чего:

$Fe^{3+} \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$

$AsO_4^{3-} \rightarrow FeAsO_4\downarrow$ или $Ca_3(AsO_4)_2\downarrow$

$Cu^{2+}, Zn^{2+} \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow, Zn(OH)_2\downarrow$

Происходит образование большого количества осадков (шлама), который требует дальнейшего хранения или утилизации. Этот способ позволяет эффективно удалить до 99% ионов As и Fe [5].

2. Циркуляция растворов:

Часть раствора после биологического окисления может возвращаться в начало процесса. Это позволяет:

- Поддерживать необходимую кислотность среды
- Снижать расход свежей серной кислоты

Однако при многократной циркуляции происходит накопление токсичных компонентов, особенно As и тяжёлых металлов, поэтому периодически часть раствора подлежит удалению или доочистке [4].

3. Мембранные и ионообменные технологии

Используются методы обратного осмоса, нанофильтрации и ионного обмена для удаления растворённых веществ:

- Снижение концентрации сульфатов и тяжёлых металлов
- Частичное извлечение ценных компонентов (Cu, Zn)

Недостатки: высокая стоимость оборудования и необходимость предварительной очистки от взвесей и органики [5].

4. Биофильтрация

Метод основан на применении специфических микроорганизмов, способных осаждать ионы тяжёлых металлов и As в виде сульфидов или других нерастворимых форм. Часто используются сульфатредуцирующие

ISSN 3030-3907

бактерии, превращающие сульфаты в сульфиды, которые далее взаимодействуют с ионами металлов:

$$Me^{2+} + H_2S \rightarrow MeS\downarrow$$

Этот подход экологически безопасен, но требует строгого контроля условий среды [6].

5. Обезвреживание и стабилизация осадков

Твёрдые отходы, образующиеся при нейтрализации, могут быть:

- Закреплены в матрице цемента
- Подвергнуты термической обработке для образования стеклофазы
- Заложены в изолированные хранилища с защитными экранами.

Это снижает подвижность As и других токсикантов, предотвращая их выщелачивание [5].

При исследовании технологических растворов биологического окисления ГМЗ-3 Навоийского ГМК был проведен химический анализ на приборе ICPE-9000 Shimadzu. Результаты анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Химический анализ растворов биоокисления, мг/л

Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na
504	0,28	1,28	22,20	7290	247	587	25,80	172
Ni	**Pb**	**Rb**	**S**	**Sr**	**Ti**	**V**	**Zn**	**As**
0,12	0,04	1,72	17700	3,02	0,61	0,28	0,08	2252

Результаты анализа показывают о наличии в растворе не только железа и мышьяка, но и цветных и редких металлов. Основываясь на этих данных были проведены эксперименты по цементации меди из растворов диэтилдитиокарбаматом натрия ($NaS_2CN(C_2H_5)_2$.

Опыты проводили на магнитной мешалке при температурах 25^0C, 35^0C, 45^0C, массе реагента 5, 10 и 15 грамм. В ёмкость объемом 200 мл помещается разбавленный в небольшом объеме дистиллированой воды (Т:Ж=1:2) диэтилдитиокарбамат натрия $NaS_2CN(C_2H_5)_2$ и технологический раствор объемом 100 мл. Время перемешивания длилось 5, 10 и 15 минут.

Результаты экспериментов анализировались на фотоэлектрокалориметре PerkinElmer LambdaXLS. Данные приведены в таблице 2.

ISSN 3030-3907

Таблица 2

Результаты по цементации меди из растворов с применением $NaS_2CN(C_2H_5)_2$

№ опыта	Время выщелачивания, мин	Температура, °С	Масса реагента, г	Извлечение меди, мг/л	№ опыта	Время выщелачивания, мин	Температура, °С	Масса реагента, г	Извлечение меди, мг/л
1	5	25	5	0,01051	15	10	35	15	0,01708
2	5	25	10	0,01043	16	10	45	5	0,01122
3	5	25	15	0,00728	17	10	45	10	0,01081
4	5	35	5	0,01379	18	10	45	15	0,01084
5	5	35	10	0,01036	19	15	25	5	0,01098
6	5	35	15	0,0121	20	15	25	10	0,00965
7	5	45	5	0,0137	21	15	25	15	0,00867
8	5	45	10	0,00954	22	15	35	5	0,01171
9	5	45	15	0,00954	23	15	35	10	0,01103
10	10	25	5	0,01226	24	15	35	15	0,01275
11	10	25	10	0,01292	25	15	45	5	0,01044
12	10	25	15	0,00785	26	15	45	10	0,00921
13	10	35	5	0,01356	27	15	45	15	0,0092
14	10	35	10	0,01155					

Максимальное среднее извлечение меди наблюдается при времени выщелачивания **10 минут.** После этого оно не увеличивается, а при 15 мин даже немного снижается. Наиболее эффективная температура — **35 °С**, при которой наблюдается наивысшее извлечение меди. При 45 °С эффективность снижается. Анализ при времени 10 мин и температуре 35 °С (опыты 13–15): Тут наблюдается **немонотонная зависимость:** при увеличении массы до 10 г извлечение снижается, но при 15 г — значительно возрастает. Это может указывать на комплексный характер взаимодействий или возможное влияние других факторов, например, насыщения раствора или осаждения побочных соединений. Данные полученных результатов были проанализированы также с помощью диаграммы, которая приведена на рис.2.

Каждая линия показывает, как меняется извлечение меди при разных температурах для определённого времени выщелачивания (5, 10 и 15 минут). Из графика видно, что при **10 мин** и температуре **35 °С** достигается максимум.

Из полученных данных можно сделать выводы что, оптимальные условия цементации меди это:

ISSN 3030-3907

- время выщелачивания: 10 минут;
- температура: 35 °C;
- масса реагента: 15 г.

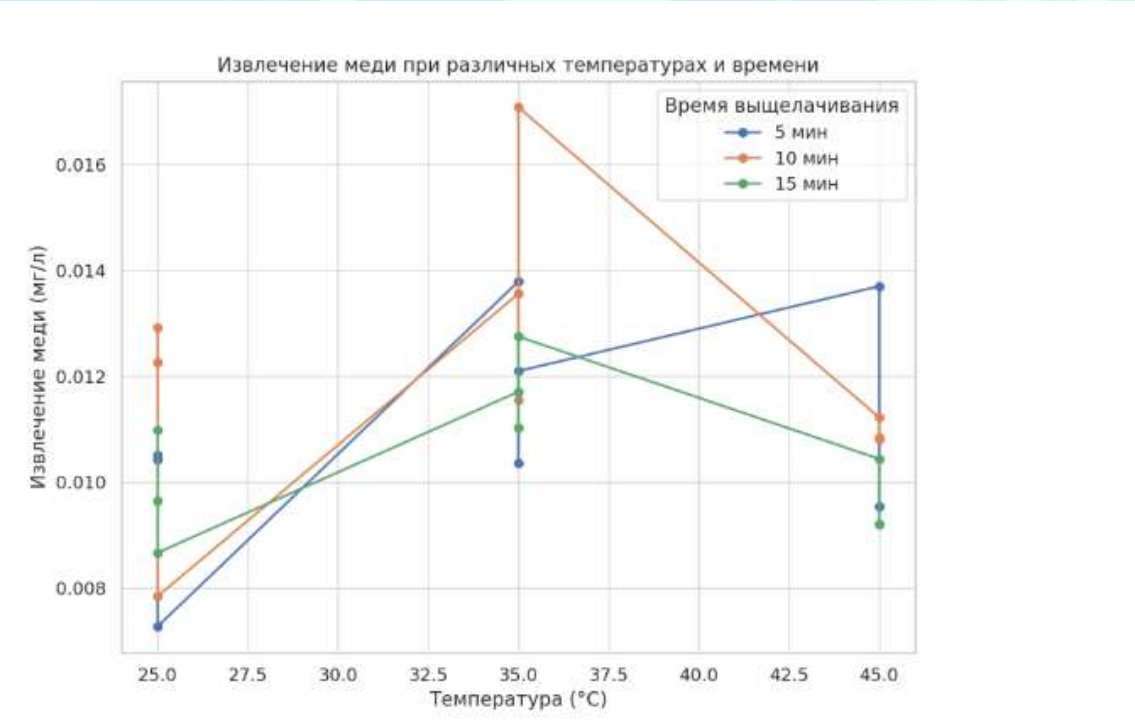


Рис.2. Извлечение меди при различных температурах и времени

При этих условиях достигается максимальное извлечение меди — 0,01708 мг/л. Температура оказывает значительное влияние, особенно при переходе от 25 °C к 35 °C. Масса реагента влияет нелинейно, вероятны вторичные химические взаимодействия.

Результаты экспериментов показывают о возможности цементации меди из растворов биологического окисления упорных золотосодержащих руд. Дальнейшие исследования могут быть направлены на извлечение мышьяка, с целью очистки продуктов, и железа в виде пигментного порошка.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Rawlings, D. E., Dew, D., & du Plessis, C. A. (2003). *Biomineralization of metal-containing ores and concentrates*. Trends in Biotechnology, 21(1), 38–44.
2. Olson, G. J., Brierley, J. A., & Brierley, C. L. (2003). *Bioleaching review part B: Progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries*. Applied Microbiology and Biotechnology, 63(3), 249–257.
3. Schippers, A., & Sand, W. (1999). *Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur*. Applied and Environmental Microbiology, 65(1), 319–321.
4. Lottermoser, B. G. (2010). *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*. Springer.

ISSN 3030-3907

5. Kaksonen, A. H., & Puhakka, J. A. (2007). *Sulphate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals*. Engineering in Life Sciences, 7(6), 541–564.
6. Bai, S., et al. (2011). *Removal of heavy metals using sodium diethyldithiocarbamate in wastewater treatment*. Journal of Environmental Sciences, 23(10), 1649–1654.

ISSN 3030-3907