

УДК 669:662.27

МЕТОДИ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ПРОЦЕСІВ БАКТЕРІАЛЬНОГО ОКИСНЕННЯ ТА ВИЛУГОВУВАННЯ МІНЕРАЛІВ І РУД

М. Серебряна, Н. Тонкова

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара
49010 м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 72
E-mail: cdep@mail.dsu.dp.ua*

Наведено головні чинники, які регулюють активність біотехнологічного процесу вилуговування руд, а також фізико-хімічні методи обробки пульпи, що інтенсифікують вилучення металів.

Ключові слова: біотехнологічний процес, руди і метали, вилуговування руд, пульпа.

Одним із головних недоліків процесів бактеріального окиснювання та вилуговування є достатньо велика їх тривалість (90–120 год), що створює певні труднощі у разі комбінування цього процесу з методами збагачення, які передують йому, і методами гідрометалургії, які застосовують для переробки продуктів вилуговування. Необхідність переробки золотостійких руд та нетрадиційної золотовмісної сировини привела до широко-масштабного пошуку засобів інтенсифікації вилучення золота.

Нині відомі способи інтенсифікації процесів чанового бактеріального вилуговування можна умовно розділити за методами впливу на такі чотири групи: тверда, рідка та газоподібна фази і бактеріальна культура.

Особливе значення у чановому методі бактеріального вилуговування має крупність вилуговуваного матеріалу – один із головних параметрів, що визначає кінетику й повноту розкриття сульфідних мінералів.

Останніми роками розглядали можливість інтенсифікації процесу вилуговування за надтонкого подрібнювання й особливо – механохімічної активації. Збільшення загальної поверхні під час подрібнювання дає змогу використовувати додаткову сорбцію мікроорганізмами.

За надтонкого подрібнювання піриту в планетарному млині ступінь окиснювання піриту зростає з 53 (фракція $-0,044+0,020$ мм) до 83 % за збільшення питомої поверхні від 0,8 до 3,9 м²/г.

У разі механоактивації піриту не тільки збільшується поверхня зерен піриту, а й змінюється його кристалічна структура, що значно пришвидшує його вилуговування. Однак застосування механоактивації для подрібнення великої маси вихідних концентратів значно збільшує витрати на весь процес вилуговування і робить його малорентабельним.

Під час впливу на рідку фазу оптимізуються, передусім, такі параметри, як рН, ОВП, вміст дво- і тривалентного заліза, температура, наявність живильних речовин, вміст мікроелементів та інгібувальних іонів тощо.

Підтримка кислотності на необхідному для росту бактерій рівні значно стабілізує їхню активність і визначає кінетику процесу.

Не менш важливим чинником інтенсифікації активності бактеріальних розчинів є підтримка в середовищі оптимального значення окиснювального потенціалу. Він характеризує інтенсивність реакцій окиснення й відновлення, які відбуваються в пульпі, і залежить, головню, від співвідношення $Fe^{2+}:Fe^{3+}$, джерелом яких у пульпі є сульфідні мінерали. Крім того, окисне залізо не тільки є окиснювачем сульфідних мінералів. За концентрації понад 9–10 г/л воно пригнічує активність мікроорганізмів.

Одним із напрямів інтенсифікації процесу біовилуговування (БВ) є підвищення активності застосованої біомаси тіонових мікроорганізмів. Його досягають завдяки підвищенню концентрації біомаси, адаптації біомаси до умов вилуговування кожного конкретного концентрату, використанню спільнот культур і застосуванню термофільних мікроорганізмів [8].

Під час використання звичайної культури *A. ferrooxidans* активність окиснювальних процесів значно зростає у разі збільшення концентрації біомаси до 2,5 г/л. Співвідношення концентрації біомаси до закисного заліза в пульпі рекомендують підтримувати на рівні 1:4, а зростання швидкості процесу БВ більш ніж на 30 % досягають у разі збільшенні щільності біомаси з 1–2 до 3–6 г/л.

Інтенсифікувати діяльність мікроорганізмів за вмісту в пульпі великої кількості йонів важких металів можна шляхом адаптації або виділення вже адаптованої культури з родовищ, зв'язування інгібувальних іонів і видалення їх з розчину й, нарешті, шляхом додавання хімічних модифікаторів. Зокрема, токсичну дію урану на бактерії можна зменшити, якщо в середовище надходять солі цинку, нікелю, магнію або мангану, а також сульфатів калію, натрію, літію й амонію. Інгібувальну дію йонів міді, нікелю, заліза можна зменшити шляхом зниження температури.

Комплексоутворювачі можуть теж значно знизити токсичність металів. Наприклад, етилендіамінтетраоцтова кислота знижує ефект інгібування окиснювання заліза за концентрації всього 20 мМ. Так діє дріжджовий екстракт у середовищах для термофілів. Перспективне також застосування хелатних сполук, які мають високу кислотоємність [6].

Іноді на кінетику БВ впливають поверхнево-активні речовини, дія яких зумовлена поліпшенням контакту між фазами, особливо під час вилуговування руд, які мають малу пористість.

Інтенсифікує біохімічні процеси під час БВ застосування електричних і магнітних полів. Зокрема, у разі обробки магнітним полем напруженістю 10,9 кА/м розчину закисного заліза протягом 10 хв швидкість його бактеріального окиснення зростає в 1,6–1,7 раза.

Під час використання бактерій у технології чанового процесу в щільних пульпах одним із головних напрямів, як зазначено, є застосування високоактивних штамів бактерій, стійких до екстремальних умов. Тому адаптація мікроорганізмів – це один з інтенсивних чинників прискорення бактеріальних окисних процесів. Крім адаптації, для підвищення активності штамів *A. ferrooxidans* пропонували спрямовану селекцію мікроорганізмів та індукований мутагенез. Однак у разі купчастого вилуговування застосування мутантів не дало позитивних результатів унаслідок витиснення їх автохтонною мікрофлорою.

Останнім часом посилюється інтерес до групи мікроорганізмів, що мають здатність до окиснювання сульфідних мінералів за підвищеної температури, – так званих термофілів, які в значних кількостях виявляють у зонах розігрівання руд і в термах. Ці мікроорганізми за активністю не поступаються бактеріям *A. ferrooxidans* або значно перевершують

їх. Зокрема, термофільні бактерії *S. brierley* стійкіші до високих концентрацій молібдену (до 2 г/л) і активно окиснюють молібденіт.

Для поліпшення показників купчастого вилуговування урану запропоновано ультразвукову обробку реакційної пульпи з частотою від 18 до 22 кГц. Озвучування виконують у бункері з двома гідроциклонами з протилежним напрямом пульпи й закріпленими на них ультразвуковими генераторами. Підвищення ступеня лужного вилучення урану з руди 60 % класу $-0,074$ мм з первинним вмістом урану 0,081 % досягає 5 %, золота – 4,4, срібла – 7,5 %. У цьому разі відбувається додаткове подрібнення руди на 8,3–10,6 % [4].

Наявні в літературі дані свідчать про значний вплив γ -опромінення пульп на швидкість розчинення закису-окису урану в сірчаноокислих розчинах [3].

Визначальний чинник підвищення ступеня реагування U_3O_8 – доза опромінювання.

Кінцевим продуктом радіаційно-хімічних перетворень під час розчинення U_3O_8 у сірчаноокислому розчині є йон уранілу та його сульфатні комплекси.

Вплив поглиненої дози на вилуговування уранового концентрату зумовлений, головне, збільшенням швидкостей розчинення домішок, що сприяє розкриттю вкраплень уранових мінералів, тобто веде до збільшення реакційної поверхні.

Для підвищення видобування дорогоцінних металів із частково стійких руд і концентратів складні й затратні технології використовувати не раціонально. Доцільно використовувати нетрадиційні низьковитратні технології на основі енергетичних обробок. Під час фізичного впливу (ультразвукового, радіаційного, електромагнітного) мінерали зазнають структурних змін, які виявляються у деформації кристалічних ґраток, виникненні різноманітних дефектів, фазових перетвореннях [2]. Відомо, що під час звичайного механічного подрібнення на руйнування породи витрачається лише 1–3 % енергії, залишки – на тепло та звук. Енергетичні поля, маючи великий коефіцієнт корисної дії, спроможні значно знизити енерговитрати на подрібнення. За допомогою магнітно-імпульсної обробки ефекту зниження міцності руди досягають за малих витрат енергії та високої ударної потужності електромагнітного імпульсу. Крім того, у всьому об'ємі матеріалу виникають тріщини, полегшується проникнення розчинів ціанідів до часточок металу. Завдяки розкриттю стійких форм золота і його розчиненню підвищується загальне вилучення металу з вилугованої сировини. Відомо також про ефект зростання швидкості хімічної реакції під час електромагнітного втручання [1, 2, 5, 7].

Цікаві дані з нейтронного опромінення U_3O_8 , які засвідчили, що залежно від експозиційної дози нейтронного опромінення в інтервалі 10^{14} – 10^{18} нейтр/см² у структурі закису-окису урану відбуваються суттєві зміни. Рентгеноструктурні дослідження довели, що за таких експозиційних доз кристалічний оксид стрибкоподібно перетворюється в аморфний.

Попереднє γ -опромінення молібденіту приводить до його часткового окиснення, проте ефект настільки малий, що про практичне застосування такого способу інтенсифікації вилуговування молібденітових концентратів не йдеться.

Сульфіди, як і оксиди, належать до сполук, досить стійких до впливу радіації, хоча напівпровідникові характеристики деяких із них можуть суттєво змінюватися під дією йонізуювальних випромінювань. Такі зміни ведуть, головне, до зміни адсорбційних характеристик поверхні змочування та інших властивостей, пов'язаних зі зміною енергетичного стану поверхні. Що стосується хімічної активності опромінених сульфідних мінералів, то вона, на відміну від оксидів, змінюється в “потрібний” бік, однак несуттєво.

Механічна активація молібденіту значно впливає на його реакційну здатність. Навіть після 30 с подрібнювання на повітрі швидкість його окиснювання зростає в декілька разів; за тривалішої активації (7 хв) початок окиснення зміщується в бік нижчої температури.

Досить інтенсивно молібденіт, як і більшість сульфідів, окиснюється під час механічної обробки в повітряному середовищі. Виявилось, що хемосорбція кисню (перша стадія) на недовгоживучих активних центрах, які утворюються в процесі механоактивації, різко прискорює процес окиснювання загалом. Молібденіт, порівняно з сульфідами міді й заліза, зазнає значно менших структурних змін у разі механоактивації. Однак вони суттєво впливають на підвищення реакційної здатності мінералу під час взаємодії з неорганічними реагентами, зокрема, з розчинами HNO_3 .

Активування молібденіту виявляється в тому, що початкові швидкості розкладання, наприклад, у 6,2 % HNO_3 за 20 °С зростають значно швидше (приблизно у 15 разів), ніж питома поверхня (у п'ять разів).

Значення енергії активації азотнокислого розкладання неактивованого й активованого у повітряному середовищі молібденіту, обчислені за початковими ділянками кінетичних кривих, становлять 118,0 і 71,5 кДж/моль, відповідно.

Зазначимо, що втілення в практику певного методу інтенсифікації біовилуговування цілком залежить від особливостей хімічного та мінерального складу руд, тому для кожного родовища його потрібно відбирати достатньо ретельно.

1. *Крылова Г.С.* Магнито-импульсная технология – новая технология извлечения золота из руд и концентратов // *Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего Востока: рудообразующие системы месторождений комплексных и нетрадиционных типов руд: Материалы науч. конф.* Иркутск: Изд-во ИГ СО РАН, 2005. С. 183–184.
2. *Крылова Г.С., Петренко В.В., Старчик Л.П.* Использование энергетических воздействий в процессах обогащения золотосодержащего сырья // *Пятый Конгресс обогатителей стран СНГ: Сб. материалов. Т. 1.* М.: Альтекс, 2005. С. 88–90.
3. *Медведев А.С.* Выщелачивание и способы его интенсификации. М.: МИСИС, 2005. 240 с.
4. Патент 2245379 С1 RU, МПК⁷ С 22 В 3/04, 11/00. Способ интенсификации выщелачивания золота / Г.С. Крылова, В.Н. Елисеев, Н.В. Ибрагимова и др. № 2003115009/02. Заяв. 22.05.2003; Опубл. 27.01.2005; Бюлл. № 3.
5. *Седельникова Г.В., Крылова Г.С., Ананьев П.П.* Опыт применения магнито-импульсной технологии для интенсификации процессов извлечения золота из руд и концентратов // *Руды и металлы.* 2005. № 1. С. 71–73.
6. *Тедеев М.Н., Смагин А.П.* Интенсификация добычи редких и благородных металлов с помощью ПАВ // *Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов. Т. 2. Золото.* М.: Руда и металлы, 2005. С. 122–125.
7. *Чантурия В.А., Бунин И.Ж.* Высокоимпульсный метод вскрытия упорных золотосодержащих продуктов // *Новые технологии в металлургии, химии, обогащении и экологии: Материалы науч.-практ. конф.* М., 2005. С. 207–209.
8. *Biohydrometallurgy / Ed. by G.I. Karavaiko, G. Rossi, Z.A. Avakyan.* Moscow, 1990. 358 p.

**METHODS OF INTENSIFICATION OF MINERALS AND ORES
BACTERIAL OXIDIZATION AND LEACHING PROCESSES**

M. Serebryana, N. Tonkova

*Oles Honchar National University of Dnipropetrovsk
Gagarin Av. 72, UA – 49010 Dnipropetrovsk, Ukraine
E-mail: cdep@mail.dsu.dp.ua*

The main factors which regulate activity of biotechnological process of ore leaching are resulted. Physical and chemical methods, affecting pulp, which provide intensification of extraction of metals, are described.

Key words: biotechnological process, ores and metals, leaching of ore, pulp.

**МЕТОДЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ БАКТЕРИАЛЬНОГО
ОКИСЛЕНИЯ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МИНЕРАЛОВ И РУД**

М. Серебряная, Н. Тонкова

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара
49010 г. Днепропетровск, просп. Гагарина, 72
E-mail: cdep@mail.dsu.dp.ua*

Приведены ведущие факторы, регулирующие активность биотехнологического процесса выщелачивания руд, а также физико-химические методы воздействия на пульпу, обеспечивающие интенсификацию извлечения металлов.

Ключевые слова: биотехнологический процесс, руды и металлы, выщелачивание руд, пульпа.

Стаття надійшла до редколегії 13.08.2010

Прийнята до друку 09.11.2010