

УДК 669.2:663.1

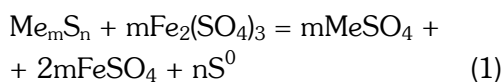
М.С. Гусаков

РАЗЛИЧИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА ПОЛУЧЕННЫХ, ХИМИЧЕСКИМ И БАКТЕРИАЛЬНЫМ СПОСОБОМ

Экспериментально показаны различия в окислительных свойствах сернокислых растворов трехвалентного железа химической и биологической природы. Показано различие состава и структуры соединений железа (III) в бактериальных и химических растворах и влияние этих различий на скорости окисления сульфидов металлов.

Ключевые слова: трехвалентное железо; сернокислые растворы; железоокисляющие бактерии; экзополисахариды; окислительная активность; выщелачивание.

Растворы трехвалентного железа применяются в качестве окислителя при сернокислотном выщелачивании сульфидных минералов, где в результате реакции (1) образуется двухвалентное железо. Для постоянного поддержания необходимого количества окислителя в растворе, необходимо его регенерировать. В качестве химических реагентов, которые можно использовать для регенерации, в промышленности применяются такие как кислород, перекись водорода, озон, хлор и многие другие.



Действие трехвалентного железа при биохимическом выщелачивании также является основным, где роль микроорганизмов – косвенная и заключается в окислении получаемого в результате реакции с минералом двухвалентного железа. В данном случае механизм регенерации бактериями трехвалентного железа очень сложен и связан с внутриклеточными взаимодействиями [1]. В результате получаемые продукты имеют в своем составе сложные органические соединения в т.ч. различного рода сахара, насыщен-

ные жирные и другие органические кислоты. Такие соединения могут образовывать комплексы с металлами находящимися в растворе в т.ч. и трехвалентным железом и оказывать влияния на окислительные и прочие свойства получаемых растворов.

Известен комплекс, имеющий положительный заряд, где один ион Fe^{3+} соединяется с двумя ионами глюкуроновой кислоты (одна из урновых кислот) находящейся в экзополисахоридном слое бактериальной клетки, который в результате электростатических сил притягивается к отрицательно заряженной поверхности сульфида и клетка концентрируется на минеральной поверхности [2]. По некоторым данным контакт сульфида с экзополисахоридным слоем имеет очень важное технологическое значения, являясь местом более эффективного растворения минерала, чем просто в объеме раствора. Увеличение эффективности растворения частично объясняется условиями в экзополисахоридном слое (например, концентрацией трехвалентного железа, окислительно-восстановительным потенциалом и рН) которые существенно отличаются от условий в растворе [3].

Состав экзополисахоридного слоя не постоянен и может трансформироваться при изменении условий жизнедеятельности микроорганизмов. Кроме того он отличается у различных видов микроорганизмов, так например серуоокисляющие бактерии практически не выделяют уроновые кислоты и сахара, однако их экзополисахоридный слой более насыщен жирными кислотами[4].

Возможность выхода продуцируемых железоокисляющими микроорганизмами органических соединений из приклеточного пространства в раствор выщелачивания в литературе не упоминается. Однако периодически встречаются сообщения о различии технологических свойств серноокислых растворов трехвалентного железа химической и биологической природы [5]. Возможно, эти различия обусловлены наличием органической составляющей в растворе бактериальноокисленного железа. Однако методы идентификации полисахаридов очень сложны, и не всегда возможно установить какие соединения присутствуют в растворе.

В данной работе на примере выщелачивания никель-пирротинового концентрата Галнахской обогатительной фабрики изучены технологические свойства бактериальных растворов трехвалентного железа в сравнении с химическими. Помимо качественно-количественных показателей выщелачивания представлены результаты проведенных исследований по обезвоживанию полученных кеков, которые также отличаются в зависимости от природы используемых растворов.

Необходимо отметить, что автор не ставил целью получить оптимальных качественных показателей выщелачивания, а лишь уловить различия в использовании в качестве выщелачи-

вающего агента растворов трехвалентного железа окисленных химическим и биологическим путем, в силу чего извлечения находятся на довольно низком уровне.

Выщелачивание проводилось в колбах объемом 0,5 л при соотношении Т:Ж = 1:5 и температуре 35 °С. Использовались растворы бактериально- и химическиокисленного трехвалентного железа (BioOxFe и ChemOxFe соответственно) с начальной концентрацией 15 г/л Fe(III) которая поддерживалась в течение всего опыта. В опытах использовалась культура микроорганизмов рода *Acidithiobacillus*. Для окисления железа химическим способом использовалась перекись водорода. Проба никель-пирротинового концентрата имела следующий химический состав, %: 1,23 Ni, 0,28 Cu, 49,8 Fe, 28,9 S.

Выщелачивание пробы концентрата исследовано в двух режимах.

В режиме №1 при снижении концентрации железа (III) в раствор с химически окисленным железом добавлялся пероксид водорода. Выщелачивание проводилось при температуре 35 °С в течение 9 часов, результаты исследований представлены в табл. 1.

Таким образом, из таблицы 1 видно, что при использовании в качестве выщелачивающей среды раствор BioOxFe, полученный при окислении Fe(III) железоокисляющими бактериями наблюдается некоторый прирост извлечения цветных металлов в раствор по сравнению с железом окисленным перекисью водорода (ChemOxFe). Так извлечение меди в раствор повысилось на 3,1 %, а никеля на 7,4 %.

Поддержание концентрации Fe(III) в режиме №2 осуществлялось периодической сменой раствора выщелачивания на раствор содержащий необходимую концентрацию железа одно-

Таблица 1

Выщелачивание концентрата сернокислыми растворами трехвалентного железа в режиме №1

| Раствор Fe(III) | Концентрация Ni | Концентрация Cu | Извлечение Ni | Извлечение Cu |
|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|
| | г/л | г/л | % | % |
| BioOxFe | 0,90 | 0,17 | 39,0 | 43,5 |
| ChemOxFe | 0,83 | 0,14 | 35,9 | 36,1 |

Таблица 2

Выщелачивание концентрата сернокислыми растворами трехвалентного железа в режиме №2

| Время смены раствора, мин | Концентрация металлов в растворе, мг/л | | | |
|---------------------------|--|-------------|-----------------|-------------|
| | Раствор ChemOxFe | | Раствор BioOxFe | |
| | Ni | Cu | Ni | Cu |
| 90 | 87,1 | 15,4 | 84,0 | 23,5 |
| 180 | 191,5 | 24,5 | 192,7 | 21,6 |
| 270 | 210,3 | 39,0 | 213,5 | 51,7 |
| 360 | 205,7 | 45,1 | 285,3 | 57,3 |
| 450 | 194,1 | 40,4 | 271,3 | 67,5 |
| 540 | 187,4 | 47,6 | 297,4 | 57,3 |
| Извлечение в раствор, % | 46,3 | 53,1 | 57,9 | 69,7 |

временно для двух опытов. Этот режим исключает влияние окислительного действия на концентрат пероксида водорода, добавляемого для поддержания концентрации железа. Замена раствора осуществлялась каждые 1,5 часа при длительности выщелачивания 9 часов и температуре 55°C. Результаты выщелачивания концентрата в режиме №2 представлены в табл. 2.

Из результатов, представленных в таблице 2, также наблюдается прирост извлечения цветных металлов в раствор при использовании бактериальноокисленного раствора трехвалентного железа (BioOxFe) по сравнению с раствором ChemOxFe — 11,6 % для никеля и 16,6 % меди. Учитывая, что используемая культура микроорганизмов является мезофильной, область оптимальных температур для которых является 25—32°C, с уверенностью можно полагать что, при 55°C используемые бактерии не могли закрепляться на минерале и

вести активную жизнедеятельность, в том числе и связанную с продуцированием элементов экзополисахаридного слоя. Поэтому различия качественно-количественных показателей при температуре 55°C могут являться косвенным признаком того, что в объеме бактериального раствора может присутствовать органическая составляющая интенсифицирующая процесс выщелачивания.

Различия в составе растворов BioOxFe и ChemOxFe наглядно показаны на рисунках 4, 5, где представлены их масс-спектры. Видно, что в бактериальном растворе присутствуют соединения с молекулярной массой более 500 и выше, что нехарактерно для химически окисленного железа. Очевидно, что высокомолекулярные соединения в растворе BioOxFe имеют органическую природу. Кроме того на масс-спектре раствора ChemOxFe виден пик иона железа, которого нет в бактериальном

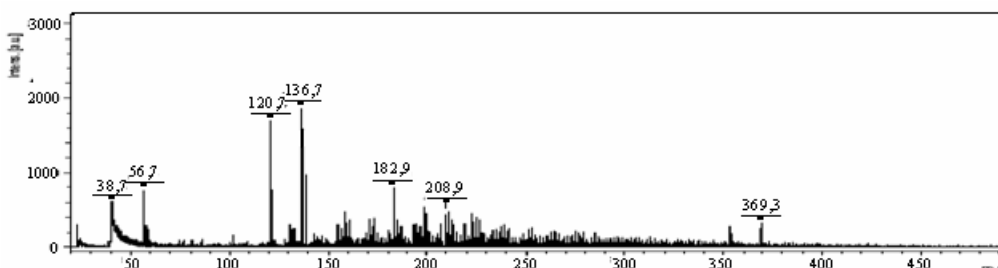


Рис. 1. Масс-спектры химического раствора трехвалентного железа

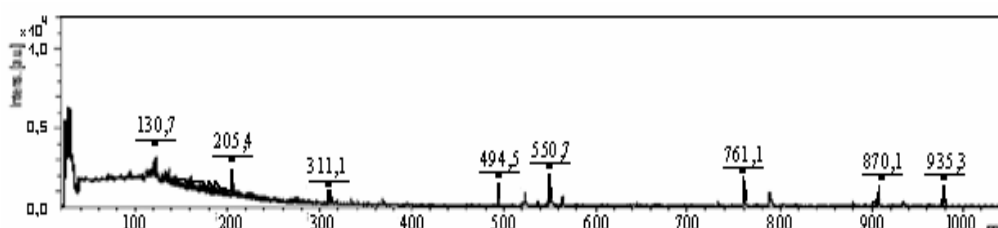


Рис. 2. Масс-спектры бактериального раствора трехвалентного железа

растворе. Вероятно, в этом случае железо может входить в комплекс с продуктами жизнедеятельности мик-

роорганизмов и претерпевать биохимическую трансформацию и отсутствовать в свободном состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заварзин Г.А. Питотрофные микроорганизмы. – М.: Издательство Наука. 1972. — 323 с.
2. Gehrke T., Telegdi, J., Thierry D., Sand W. Importance of extracellular polymeric substances from *Thiobacillus ferrooxidans* for bioleaching. *Appl. Environ. Microbiol.* 1998, 64, pp. 2743-2747.
3. Rohwerder T., Gehrke T., Kinzler K., Sand W. Bioleaching review part A: progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation// *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2003. №63. pp. 239-248
4. Rawlings D.E., Johnson B.D. Relevance of cell physiology and genetic adaptability of biomining microorganisms to industrial processes *Biomining*// Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2007. – pp. 177-198
5. Фомченко Н.В., Муравьев М.И. Исследование процесса химического окисления золотомышьяковых концентратов трехвалентным железом химической и биологической природы// *Биотехнология: состояние и перспективы развития: материалы Пятого Московского международного конгресса.* ч.2. — М., 2009. – С. 325-326. **ПДАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРЕ

Гусаков М.С. – аспирант, кафедра ОРЦиРМ, НИТУ «МИСиС», e-mail: gusakovm@misis.ru, Национальный исследовательский технологический университет МИСиС.

