

УДК 622.775 : 669...3 : 663.18

**СОСТАВ И СВОЙСТВА БИОРЕАГЕНТА ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ
ИЗ СУЛЬФИДНЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ ОБОГАЩЕНИЯ**

Л. Н. Крылова, В. А. Игнаткина

*Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”
E-mail: krulov@yandex.ru, Ленинский просп., 4, 119049, г. Москва, Россия*

Получены новые данные о составе и свойствах биореагента-окислителя, образуемого мезофильными аэробными хемолитотрофными бактериями *Acidithiobacillus ferrooxidans* при окислении ионов железа (II) в растворе серной кислоты. Выполнено сопоставление состава и свойств биореагента с сульфатом железа (III), который применяется для интенсификации чанового и кучного выщелачивания металлов из сульфидных руд и концентратов обогащения. Результаты исследований с применением ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, ЯГР-спектроскопии, потенциометрии позволили выявить отличительные признаки биореагента и объяснить экспериментально установленную повышенную окислительную активность его при взаимодействии с минералами.

Биореагент, железooksисляющие бактерии, сульфат железа, молекулярный состав, кристаллическая структура железа, фазовый состав, функциональные группы, центрифугирование, окислительная активность, осаждение

Технологии бактериального выщелачивания сульфидных руд и концентратов основаны на применении окислителя, образуемого аэробными хемолитотрофными микроорганизмами в процессе получения для жизнедеятельности энергии электрона от ионов железа (II) в растворе серной кислоты с участием кислорода. Длительное время считалось, что при биоокислении микроорганизмами образуются ионы железа (III) и соединения с ними, аналогичные при действии химических реагентов [1–3]. Такие представления не объясняли экспериментально установленные отличия свойств бактериального раствора от раствора сульфата железа, например большую окислительную активность биораствора [4–6]. В 1989 г. впервые установлено, что при окислении железooksисляющими бактериями образуется соединение ионов железа (III) с внеклеточными полисахаридами, кислотными остатками глюкуроновой кислоты — экзополисахариды (EPS) [7], и это подтверждено другими исследованиями [8, 9]. В настоящее время признано, что окисление сульфидов металлов в процессах бактериального выщелачивания осуществляется биореагентом [10, 11], однако информация о составе и физико-химических свойствах биореагента весьма ограничена.

Проведены исследования с целью получения новых данных об образующем микроорганизме биореагенте, объяснения экспериментальных данных биоокисления и совершенствования технологий извлечения металлов из сульфидных руд и концентратов с участием микроорганизмов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-05-06887).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения биореагента использовалась ассоциация штаммов мезофильных микроорганизмов из коллекции НИТУ “МИСиС” с доминированием железоокисляющих бактерий вида *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Изучены сернокислые растворы биореагента и сульфата железа (III), осадки и высушенные пленки растворов, аниониты и катионы сорбции ионов из растворов. Растворы реагентов получали окислением ионов железа (II) концентрацией 10–15 г/дм³ в растворе серной кислоты при pH 1.6–2.0 бактериями с аэрацией воздухом (биореагент) и пероксидом водорода (химический окислитель) до полного исчезновения Fe(II). Твердые фазы биореагента и гидроксида Fe (III) получали добавлением в растворы реагентов едкого натрия, сухие пленки — дегидратированием растворов в эксикаторе.

Кристаллическая структура железа, сорбированного на ионитах из растворов реагентов, определялась по мессбауэровским спектрам на спектрометре Ms-1104Em с источником ⁵⁷Co в матрице родия при комнатной температуре, регистрация и обработка спектров на компьютере выполнялась по программе “Univem MS”. Молекулярная структура соединений анализировалась по ИК-спектрам, снятым спектрофотометром Спекорд-М80 (Карл Цейс Йена, Германия) с применением программы “Soft Spectra”. Фазовый состав осадков определялся по рентгенодифракционным спектрам, снятым на дифрактометре D8 Discover (Bruker-AXS, Германия). Ионный состав растворов реагентов анализировался методом MALDI-TOF с помощью масс-спектрометра Bruker Ultra Flex II, концентрация железа — трилометрическим титрованием, окислительно-восстановительный потенциал и значение pH — потенциометрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ионный состав биореагента. По измеренным масс-спектрам состав ионов раствора биореагента значительно отличается от состава ионов раствора сульфата железа (рис. 1). При определенной титровании концентрации железа (III) в растворах около 10 г/дм³ находящиеся в растворе сульфата железа (III) свободные ионы железа с молекулярной массой 56.7 отсутствуют в растворе биореагента, так как они связаны в высокомолекулярные соединения.

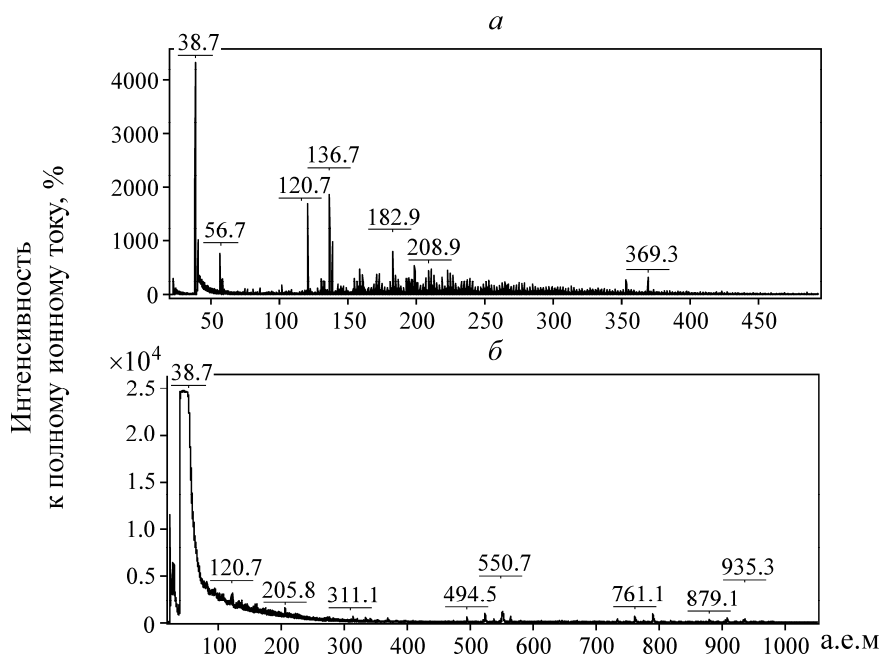


Рис. 1. Масс-спектры растворов: а — сульфата железа (III); б — биореагента

В растворе биореагента ожидаемые, согласно литературным источникам, соединения иона железа с одним, двумя и тремя кислотными остатками глюкуроновой кислоты с молекулярной массой около 249, 442 и 635 не обнаружены. В растворе сульфата железа отсутствуют присутствующие в биорастворе ионы с большей молекулярной массой: 494.5, 550.7, 761.1, 879.1, 935.3, которые, вероятно, относятся к органическим соединениям, образующимся при жизнедеятельности микроорганизмов типа липидов, насыщенных жирных и других органических кислот, экзополисахаридов, способным связываться в комплексы с катионами металлов и полимеризовать от 10–20 до несколько тысяч остатков. В растворе сульфата железа подобные макроионы отсутствуют.

Из бактериального раствора ионы железа сорбируются на анионите (образец БА) и на катионите (образец БК), из раствора сульфата железа (III) — только на катионите (образец ХК). Анализ мессбауэровских спектров ионов железа, сорбированных на ионитах, показал, что в составе биореагента присутствуют катионы железа Fe^{3+} тетра- и октаэдрической координаций; в образцах БК и ХК — катионы железа только октаэдрической координации, но разной интенсивности (рис. 2, таблица).

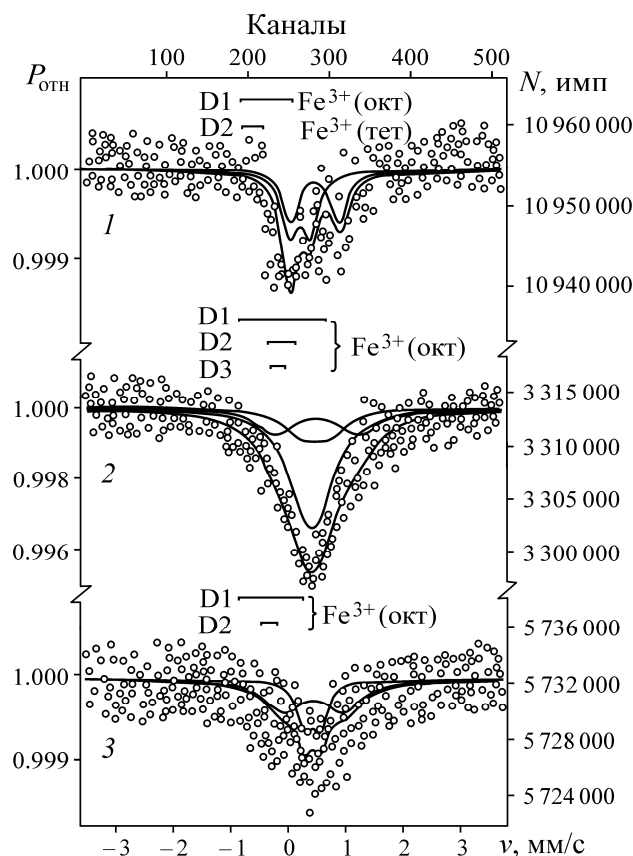


Рис. 2. Мессбауэровские спектры железа, сорбированного на ионитах из растворов: 1 — образец БА; 2 — образец БК; 3 — образец ХК ($P_{отн}$ — поглощение относительное)

Мессбауэровский спектр ионов, сорбированных из биораствора на катионите БК, разложен на три дублета, которые в соответствии с изомерным сдвигом относятся к ионам $Fe(III)$ октаэдрической координации, при этом изомерный сдвиг $\delta = 0.46$ и 0.48 мм/с характерен для сульфатов $Fe(III)$. Октаэдры, заселенные ионами $Fe(III)$ (дублет D2), в соответствии с квадрупольным расщеплением являются высокосимметричными, а октаэдры, заселенные ионами $Fe(III)$ (дублет D1), имеют существенные искажения. Дублет D3 может относиться к ионам железа, заселенным катионитом, вследствие ионного обмена.

Параметры состояния железа, сорбированного на ионитах из растворов реагентов, определенных по мессбауэровским спектрам

Образец	Компонент спектра	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	Площадь компонента S , %	Эффект ϵ , %	Кристаллическая структура
БА	D1 (Fe^{3+})	0.46	0.87	52	0.23	Fe^{3+} (окт)
	D2 (Fe^{3+})	0.21	0.36	48		Fe^{3+} (тет)
БК	D1 (Fe^{3+})	0.48	1.45	22	0.53	Fe^{3+} (окт)
	D2 (Fe^{3+})	0.46	0.49	20		Fe^{3+} (окт)
	D3 (Fe^{3+})	0.40	0.27	58		Fe^{3+} (окт)
ХК	D1 (Fe^{3+})	0.45	1.01	63	0.18	Fe^{3+} (окт)
	D2 (Fe^{3+})	0.42	0.27	37		Fe^{3+} (окт)

Мессбауэровский спектр образца БА разложен на два дублета (рис. 2). В соответствии с зависимостью изомерного сдвига от валентности и координации железа [12], дублет D1 относится к ионам Fe (III) октаэдрической координации, а дублет D2 — к ионам железа тетраэдрической координации. Мессбауэровский спектр ионов железа, сорбированных на катионите из раствора сульфата железа ХК, разложен на два дублета, соответствующих ионам Fe (III) октаэдрической координации. Дублет D1 можно отнести к сульфату железа, дублет D2 — к соединениям катионного обмена.

По резонансному эффекту, пропорциональному содержанию Fe, больше железа содержится в образце БК, меньше — в ХК, следовательно, ионы железа интенсивнее сорбируются из биораствора, чем из раствора сульфата железа. Сорбция биореагента на анионите указывает на диффузию макромолекул биореагента в структуру анионита. Полученные результаты демонстрируют универсальность биореагента к катионо- и анионоактивным обменным центрам в отличие от неорганического сульфата.

ИКС идентификация молекулярной структуры биореагента. ИК-спектры раствора биореагента существенно отличаются от спектров раствора сульфата железа (III) (рис. 3). На ИК-спектрах биореагента фиксируются сильные интенсивные полосы валентных колебаний ОН в области $3500-3000 \text{ см}^{-1}$ и деформационных колебаний ОН в области $1600-1500 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3а, кривая 1), характерных для водородных связей, что свидетельствует о наличии сложных ассоциатов, соединенных ОН-связями, и указывает на присутствие свободной воды; отмечено присутствие сульфатных групп.

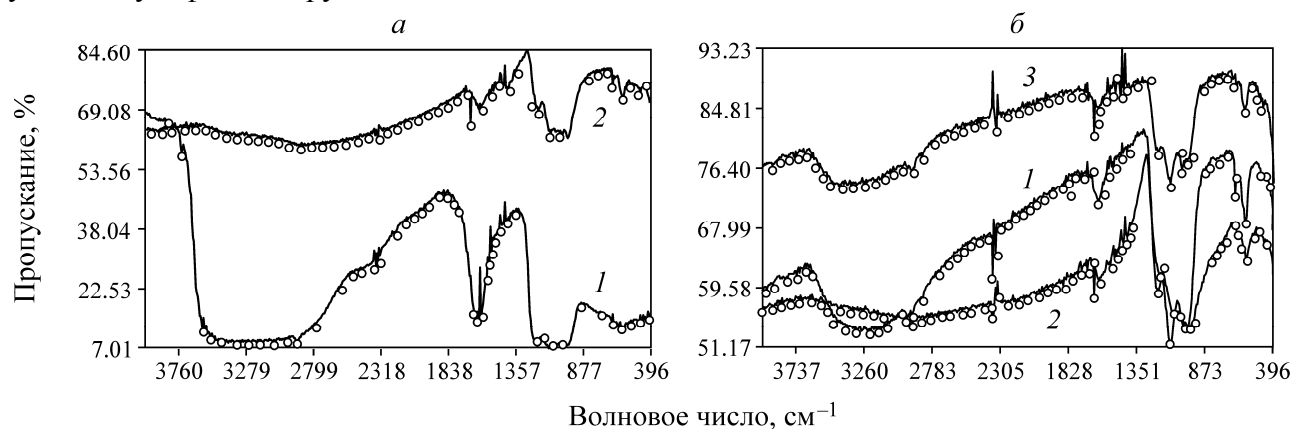


Рис. 3. ИК-спектры пропускания пленок: а — исходных реагентов (1 — раствор биореагента; 2 — раствор сульфата железа (III)); б — функциональных групп биореагентов, образованных в центрифуге (время центрифугирования раствора, мин: 1 — 5; 2 — 15; 3 — 30)

ИК-спектры пленок биореагента после центрифугирования (рис. 3б) различаются больше всего в области волновых чисел $3861-2531\text{ см}^{-1}$, которые отвечают валентным колебаниям ОН, свободной воды, межмолекулярным и внутримолекулярным водородным связям, деформационным колебаниям ОН в области $1840-1339\text{ (}1640\text{ см}^{-1}\text{)}$. Волновые числа характеристических полос сульфатной группы на ИК-спектрах образцов 1 и 2 совпадают при некотором смещении валентного колебания в длинноволновую область, что указывает на повышение координирования через серу и на увеличение искажения симметрии. ИК-спектр образца 3 имеет преимущественно симметрию Td, характерную для свободных сульфатных групп. Для сульфатной группы в сульфате железа характерна монодентатная координация с понижением симметрии до C3v.

При центрифугировании раствора биореагента происходит разрушение ОН-связей, при увеличении продолжительности центрифугирования состав бактериального раствора приближается к составу раствора сульфата железа (образец 3, рис. 3б), следовательно, механическое воздействие нарушает стерическую структуру биореагента.

По результатам анализа ИК-спектров в области валентных колебаний ОН групп можно констатировать, что в составе биореагента, в отличие от раствора сульфата железа, отмечено наличие интенсивных полос водородных связей и свободной воды, свидетельствующее о присутствии сложных ассоциатов, резком увеличении соединений с ОН-связями, характерных для связанной воды, моно- и полисахаридов, способных образовывать линейные и разветвленные высокомолекулярные цепи различных conformаций.

Растворимость высушенных пленок биореагента в бутаноле значительно меньше, чем пленок сульфата железа. В результате центрифугирования раствора при скорости вращения 5000 об/мин цвет, консистенция и истираемость высушенных пленок биореагента изменяются. При увеличении продолжительности центрифугирования раствора биореагента цвет пленки светлеет, вязкость уменьшается, истираемость облегчается, растворимость пленок в бутаноле увеличивается. Высушенная пленка биореагента после центрифугирования в течение 5 мин прозрачная, черного цвета, трудно истирается, имеет вязкую, тягучую консистенцию, плохо растворяется в бутаноле (образец 1, рис. 3б). После центрифугирования в течение 15 мин пленка биореагента прозрачная, темно-коричневого цвета, трудно истирается, в виде корочки, плохо растворяется в бутаноле (образец 2, рис. 3б). Пленка биораствора, центрифугированного 30 мин, прозрачная, светло-желтого цвета, легче истирается и растворяется в бутаноле (образец 3). При увеличении продолжительности центрифугирования раствора биореагента цвет пленки светлеет, вязкость уменьшается, истираемость облегчается, растворимость пленок в бутаноле увеличивается.

Фазовый состав осадков растворов. Из результатов анализа фазового состава осадков реагентов рентгенодифракционным методом следует, что в биореагенте присутствует большое количество аморфной фазы неидентифицированного состава, отсутствующей в сульфате железа. В обоих осадках находятся кристаллические фазы FeOOH и Na_2SO_4 — результат связывания ионов железа с ионами гидроксида и ионов натрия щелочи с сульфатом в растворе. В осадке раствора сульфата железа гидроксида железа образуется больше, чем в осадке биореагента: соотношение массовых долей фаз FeOOH и Na_2SO_4 в осадке раствора сульфата железа 95 : 5, в осадке биореагента 70 : 30. Область когерентного рассеяния фазы FeOOH , определяющая размер кристаллитов, в осадке биореагента почти в 2 раза меньше ($\sim 80\text{ \AA}$), чем в осадке сульфата железа ($\sim 150\text{ \AA}$); размер кристаллитов фазы Na_2SO_4 в осадках практически одинаков.

Зависимости свойств растворов реагентов от температуры и pH. При увеличении температуры с 25 до 80°C (рис. 4а) и pH с 1.0 до 2.1 (рис. 4б) окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) раствора биореагента на 80–120 мВ выше, чем раствора сульфата железа (III). При увеличении температуры с 25 до 60°C значение ОВП растворов реагентов повышается, при увеличении более 60°C ОВП раствора биореагента продолжает расти, достигая значения 880 мВ,

а сульфата железа снижается. При снижении pH с 2.1 до 1.4 ОВП растворов увеличивается (рис. 4б), при $\text{pH} < 1.4$ ОВП раствора сульфата железа увеличивается, раствора биореагента снижается, но остается больше, чем сульфата железа. Снижение ОВП биораствора при увеличении концентрации кислоты может происходить вследствие гидролиза полисахаридов [13].

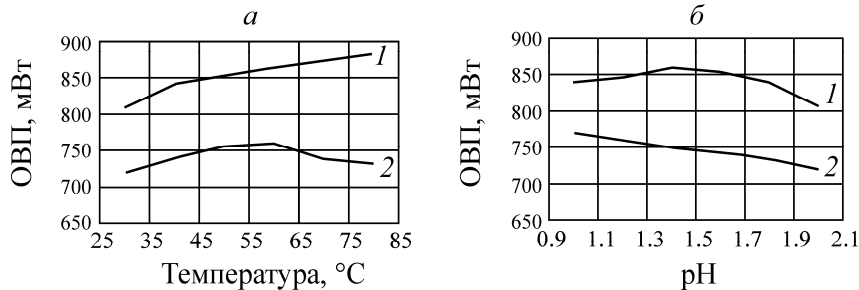


Рис. 4. Зависимость ОВП растворов реагентов: *а* — от температуры (pH 2.3); *б* — от pH ($t = 35^\circ\text{C}$): 1 — раствор биореагента; 2 — раствор сульфата железа (III)

ОВП раствора сульфата железа снижается вследствие образования осадка и уменьшения концентрации Fe (III) (рис. 5а). При температуре 80°C концентрация Fe (III) в растворе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ снижается в 1.5 раза за 90 мин, железо осаждается и, как следствие, снижается ОВП раствора. В растворе биореагента концентрация железа при 80°C немного повышается, ОВП увеличивается и осадок не образуется. Повышенная окислительная активность растворов биореагента по сравнению с сульфатом железа объясняется более высоким ОВП и растворимостью присутствующих соединений железа.

Зависимость осаждения биореагента в растворе серной кислоты от значения pH отличается от осаждения сульфата железа (III) (рис. 5б). При pH 2.3 осаждение реагентов незначительное, но резко ускоряется при $\text{pH} > 2.8$, сульфата железа (III) — в диапазоне pH 2.3–2.7, при pH 3.2 остается всего $\sim 12\%$ реагентов.

Установленные зависимости определяют режим выщелачивания руды с использованием реагентов для предотвращения их значительного осаждения: биореагента при pH до 2.8, сульфата железа при pH до 2.5 и более низкий расход серной кислоты на биовыщелачивание.

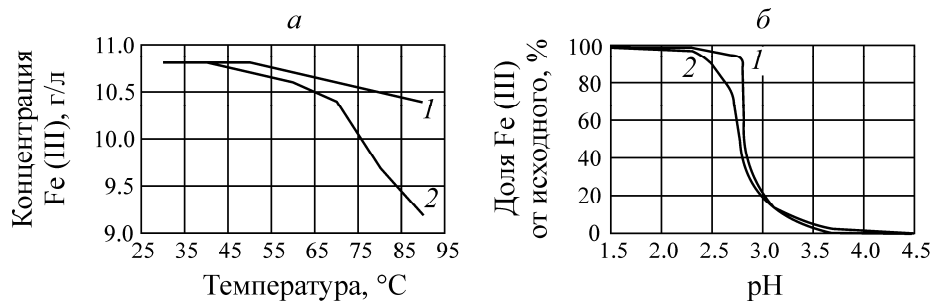


Рис. 5. Зависимость: *а* — концентрации железа (III) в растворах от температуры (pH 2.3); *б* — осаждения железа из растворов реагентов от pH : 1 — раствор биореагента; 2 — раствор сульфата железа (III)

ВЫВОДЫ

Состав и свойства биореагента, образуемого железобактериями, существенно отличаются от таковых сульфата железа (III). В растворе биореагента отсутствуют свободные ионы железа, все ионы железа связаны в высокомолекулярные соединения.

В биореагенте присутствуют катионы железа тетра- и октаэдрической координации, в сульфате железа — только октаэдрической. Сорбция октаэдрических ионов железа обусловлена физической сорбцией, тетраэдрических — заполнением вакантных позиций сорбента. Железо

эффективнее сорбируется из биораствора, чем из раствора сульфата железа, и больше физической сорбцией на катионите, чем ионным обменом на анионите. Биореагент универсален к катионо- и анионоактивным обменным центрам в отличие от неорганического сульфата. Данный эффект особенно важен для неоднородной поверхности минералов.

В растворе биореагента присутствуют сложные ассоциаты с водородными связями и свободной воды, значительно выше концентрация соединений с ОН-связями, характерными для связанной воды, моно- и полисахаридов. При центрифугировании раствора биореагента равновесие соединений смещается, функциональные группы разрушаются. Осадок раствора биореагента содержит большое количество аморфной фазы, на порядок больше гидроксида железа и почти в 2 раза меньше размер кристаллитов фазы FeOOH , чем осадок раствора сульфата железа.

ОВП сернокислого раствора биореагента при температуре $25 - 80^\circ\text{C}$ и значении pH $1.0 - 2.1$ на $80 - 120$ мВ выше, чем раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Биореагент осаждается при $\text{pH} > 2.8$, сульфат железа (III) — в диапазоне pH $2.3 - 2.7$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Полькин С. И., Адамов Э. В., Панин В. В.** Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. — М.: Недра, 1982. — 288 с.
2. **Dew D. W., Lawso E. N., Broadhurst J. L.** The BIOX process for biooxidation of gold-bearing ores or concentrates, *Biomining: Theory, Microbes and Industrial processes*, Eds. D.E. Rawlings. Berlin: Springer, 1997. — P. 45–80.
3. **Grundwell F. K., Ciminelli V. S. T., Garsia O.** How do bacteria interact with minerals, *Biohydrometallurgy: Fundamentals technology and sustainable development*, Amsterdam: Elsevier, 2001. — P. 149–157.
4. **Фомченко Н. В., Муравьев М. И.** Исследование процесса химического окисления золотомышьяковых концентратов трехвалентным железом химической и биологической природы // *Биотехнология: состояние и перспективы развития: материалы конгр. Ч. 2.* — 2009. — С. 325–326.
5. **Гусаков М.С., Крылова Л. Н.** Применение бактериальных сернокислых растворов трехвалентного железа в гидрометаллургии // *Металлург.* — 2012. — № 4. — С. 89–91.
6. **Mesa M. M., Macias M., Cantero D.** Biological iron oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* in a packed-bed bioreactor, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 2002, No. 16. — P. 69–73.
7. **Gehrke T., Telegdi J., Thierry D., Sand W.** Importance of extracellular polymeric substances from *Thiobacillus ferrooxidans* for bioleaching, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1998, Vol. 64. — P. 2743–2747.
8. **Sand W., Gehrke T.** Extracellular polymeric substances mediate bioleaching/biocorrosion via interfacial processes involving iron (III) ions and acidophilic bacteria, *Res. Microbiol.*, 2006, Vol. 157. — P. 49–56.
9. **Yu R. L., Tan J. X., Yang P., Sun J., Ouyang X. J., Dai Y. J.** EPS-contact-leaching mechanisms of chalcopyrite concentrates by *A. ferrooxidans*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2008, Vol. 18. — P. 1427–1432.
10. **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, Vol. 63. — P. 239–248.
11. **Fomchenko N. V., Muravyov M. I., Kondrat'eva T. F.** Two-stage bacterial-chemical oxidation of refractory gold-bearing sulfidic concentrates, *Hydrometallurgy*, 2010, Vol. 101, No. 1–2. — P. 28–34.
12. **Menil F.** Systematic trends of ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeOn) and (FeFn) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T–X(–Fe) (where X is O or F and T element with a formal positive charge), *J. Phys. and Chem. Solids*, 1985, Vol. 46, No. 7. — P. 763–789.
13. **Ботвинко И. В.** Экзополисахариды бактерий. — М.: Высш. шк., 1985. — 218 с.

Поступила в редакцию 11/1 2016