

ГУСАКОВ МАКСИМ СЕРГЕЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ СЕРНОКИСЛЫМИ РАСТВОРАМИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО
ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫМИ ИММОБИЛИЗИРОВАННОЙ БИОМАССОЙ**
(на примере никельсодержащего пирротинового концентрата Талнахской ОФ)

Специальности 25.00.13 – “Обогащение полезных ископаемых”

05.16.02 – “Металлургия черных, цветных и редких металлов”

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва 2012 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор Адамов Эдуард Владимирович

Официальные оппоненты:

**Соложенкин Петр Михайлович доктор технических наук, профессор,
УРАН ИШКОН РАН, главный научный
сотрудник**

**Кольцов Василий Юрьевич кандидат технических наук,
ОАО «ВНИИХТ», начальник отдела
переработки промышленных отходов**

Ведущая организация: ФГУП «Институт ГИНЦВЕТМЕТ» (г. Москва)

**Защита диссертации состоится 16 мая 2012 года в _____ часов в аудитории _____
на заседании диссертационного совета Д212.132.05 при Федеральном
государственном автономном образовательном учреждении высшего
профессионального образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3.**

**С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке Федерального
государственного автономного образовательного учреждения высшего
профессионального образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»**

**Отзывы на автореферат направлять по адресу 119049, г. Москва, Ленинский проспект,
4, НИТУ «МИСиС»**

Автореферат разослан апреля 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Лобова Т. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Истощение запасов легкообогатимого минерального сырья, увеличение накоплений техногенных отходов обогатительных фабрик и металлургических предприятий приводит к необходимости вовлечения в переработку упорного рудного и техногенного минерального сырья. Актуальной проблемой является разработка научно обоснованных способов извлечения цветных металлов, рентабельных для упорного сырья.

Выделяемый при флотационном обогащении сульфидных медно-никелевых руд упорный промпродукт – никельсодержащий пирротиновый концентрат, содержащий 0,7-2,8% никеля, 0,2-1,0% меди и металлы платиновой группы (МПП), складировать или перерабатывают с богатыми никелевыми концентратами методом рудной плавки. Самостоятельная переработка такого продукта, получаемого на Талнахской ОФ, осуществляется на Надеждинском металлургическом заводе (НМК) в г. Норильске с применением автоклавного выщелачивания и последующей серосульфидной флотацией кеков выщелачивания, в процессе которой в значительной степени теряются МПП с мелкодисперсными гидратами железа и плавами серы, образующимися при температуре 130-150°C. Кроме того, процесс характеризуется высокими энергетическими и капитальными затратами. Помимо текущего промпродукта Талнахской ОФ, в Норильском регионе находится большое количество лежалого пирротинового концентрата.

Одним из вариантов гидрометаллургической переработки таких продуктов является бактериальное выщелачивание. Результаты расчетов и практический опыт показывает, что применение бактерий для выщелачивания упорных сульфидных концентратов является наименее затратным и несложно реализуемым способом. Бактериальное выщелачивание сульфидных руд и концентратов не требует больших эксплуатационных затрат на переработку, так как окисление сульфидов проводится ионами трехвалентного железа в растворе серной кислоты, которые регенерируются микроорганизмами, применение других реагентов для перевода Fe(II) в Fe(III) не требуется. Температурный режим процесса (35-45°C) позволяет исключить образование продуктов, усложняющих дальнейшую переработку кеков выщелачивания. Недостатками бактериального выщелачивания являются низкая скорость окисления двухвалентного железа в виду недостаточной концентрации биомассы в растворе, значительное влияние на активность бактерий факторов среды и большая продолжительность процесса (120-180 часов), что снижает эффективность и рентабельность гидрометаллургической переработки.

Для осуществления более интенсивной регенерации трехвалентного железа при выщелачивании сульфидов, например пероксидом водорода, азотной кислотой или электрохимическими методами, необходимы значительные затраты на реагенты, что повышает себестоимость получаемых конечных продуктов.

В связи с вышесказанным актуальной задачей является разработка способа интенсификации бактериального выщелачивания сульфидных концентратов за счет увеличения концентрации железooksисляющих бактерий и снижения влияния факторов среды на бактерии с целью повышения комплексности извлечения всех ценных компонентов и рентабельности переработки бедных сульфидных концентратов.

Цель работы. Разработка методов повышения концентрации железooksисляющих бактерий и интенсификации процесса сернокислотного бактериального выщелачивания для создания на их основе эффективного способа переработки упорных сульфидных концентратов цветных металлов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение состава, физико-химических, технологических и реологических свойств сернокислых растворов трехвалентного железа, полученных бактериальным окислением и без участия бактерий;
- изучение влияния флотационных реагентов, ионов никеля, меди и железа, присутствующих в растворе выщелачивания, на окислительную и дыхательную активность бактерий;
- исследование окислительной активности иммобилизованной биомассы на пористых носителях различной природы;
- изучение параметров и режимов выщелачивания сульфидных концентратов сернокислыми растворами трехвалентного железа, полученными регенерацией иммобилизованной биомассой;
- изучение режимов флотационного выделения металлов платиновой группы из кеков выщелачивания никельсодержащих пирротиновых концентратов;
- разработка способа выщелачивания сульфидных концентратов бактериальными сернокислыми растворами трехвалентного железа на примере никельсодержащего пирротинового концентрата Талнахской обогатительной фабрики, и режимов флотационного выделения платиноидов из кека выщелачивания.

Методы исследований. Работа выполнена с применением современных методик и методов исследований: микроскопический (с применением автоматического анализатора изображений «Видео-мастер», Россия) и рентгенодифракционный (на установке D8-ADVANCE фирмы Bruker, Германия), искровой масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы (на установке с двойной фокусировкой JMS-BM2 производства JEOL, Япония); измерения инфракрасных спектров (на спектрофотометре Спекорд-М80, Германия).

Научная новизна

Установлено изменение состава, физико-химических и реологических свойств сернокислых растворов трехвалентного железа окисленных бактериями по сравнению с полученными без их участия, проявляющееся в повышении окислительно-восстановительного потенциала, увеличении растворимости соединений железа и вязкости растворов, понижении поверхностного натяжения растворов в следствие связывания железа в бактериальных растворах в высокомолекулярные комплексы.

Выявлено влияние состава растворов выщелачивания сульфидных никельсодержащих концентратов на окислительную и дыхательную активность железooksисляющих бактерий и показано, что наибольшее ингибирующее действие на бактерии оказывает присутствие в растворе флотационных реагентов, обладающих сильными поверхностно-активными свойствами.

Установлено значительное повышение окислительной активности и резистентности к изменению внешних факторов железоокисляющей биомассы в результате концентрирования клеток микроорганизмов адсорбционной иммобилизацией на пористых материалах.

Практическая значимость работы

Разработан способ концентрирования биомассы и повышения скорости окисления ионов двухвалентного железа в 7-10 раз на основе адсорбционной иммобилизации железоокисляющих микроорганизмов на нейтральном носителе, определено, что наиболее эффективным адсорбентом для иммобилизации бактерий является активированный уголь.

Разработан способ извлечения металлов из никельсодержащего пирротинового концентрата Талнахской обогатительной фабрики, включающий атмосферное выщелачивание концентрата сернокислыми растворами трехвалентного железа с регенерацией окислителя иммобилизованными железоокисляющими бактериями в отдельной стадии и флотационным извлечением металлов платиновой группы из кеков выщелачивания.

Определены реагентные режимы флотационного выделения цветных металлов и металлов платиновой группы из кеков атмосферного выщелачивания никельсодержащего пирротинового концентрата сернокислыми растворами трехвалентного железа с извлечением МПГ в концентрат не менее 80 %.

На защиту выносятся

Установленные отличия состава, физико-химических и реологических свойств бактериальных сернокислых растворов трехвалентного железа от растворов трехвалентного железа, полученных без участия бактерий, обусловленные полным связыванием ионов железа в высокомолекулярные комплексы в бактериальных растворах, выражающиеся в повышении окислительно-восстановительного потенциала, увеличении растворимости соединений железа, вязкости и понижении поверхностного натяжения растворов.

Выявленное влияние ионного состава растворов выщелачивания флотационных сульфидных никельсодержащих пирротиновых концентратов на окислительную и дыхательную активность железоокисляющих бактерий, устанавливающее значения концентраций флотационных реагентов, ионов никеля, меди и железа, ингибирующих биомассу.

Выявленные факторы, влияющие на степень адсорбционной иммобилизации железоокисляющих бактерий и скорость окисления железа иммобилизованной биомассой на различных материалах.

Установленные закономерности выщелачивания цветных металлов в раствор из сульфидных концентратов сернокислыми растворами трехвалентного железа, получаемыми окислением иммобилизованной биомассой в отдельной стадии.

Разработанный способ повышения скорости окисления ионов двухвалентного железа (в 7-10 раз), на основе концентрации биомассы иммобилизацией на нейтральных пористых носителях.

Разработанный способ и режимы извлечения металлов из никельсодержащего пирротинового концентрата Талнахской обогатительной фабрики, включающий атмосферное выщелачивание концентрата сернокислыми растворами трехвалентного железа с регенерацией окислителя иммобилизованной биомассой железобактерий в отдельной стадии, с последующим флотационным выделением металлов платиновой группы из кеков выщелачивания никельсодержащего пирротинового концентрата сернокислыми растворами трехвалентного железа.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались на 64-й, 65-й и 66-й научной конференции молодых учёных (2009, 2010, 2011 г.г., Москва, МИСиС), конгрессе обогатителей стран СНГ (2009, 2011 г.г., Москва, МИСиС), международном совещании «Плаксинские чтения» (2011 г., Верхняя Пышма), международном научном симпозиуме «Неделя горняка» (2010, 2011 г.г., Москва, МГУ), 14-ом конгрессе по переработке минерального сырья Балканских стран (2011 г., Тузла, Босния и Герцеговина), московском международном конгрессе «Биотехнология: состояние и перспективы развития» (2009, 2011, Москва); 19-ом международном симпозиуме «Биогидрометаллургия» (2011, Чангша, Китай); 8-ой международной научной школе молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (2011 г., Москва, УРАН ИПКОН РАН).

Публикации. По результатам работы опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, 6 статей и одни тезисы в материалах зарубежных и российских научных симпозиумов, конгрессов, конференций и семинаров.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка литературы, приложений. Диссертация имеет объем 162 страницы, включает 43 таблицы, 37 рисунков и список литературы из 112 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор публикаций, касающихся промышленного применения бактериального выщелачивания сульфидных концентратов, обогащения и гидрометаллургической переработки упорных никельсодержащих пирротиновых концентратов.

Показано, что автоклавная технология переработки пирротиновых концентратов на Надеждинском металлургическом заводе имеет ряд существенных недостатков, основным из которых являются значительные потери МПГ, входящих в состав концентрата, с мелкодисперсными гидратами железа и плавами серы, образующимися в автоклаве, а также низкая рентабельность производства, обусловленная низким уровнем содержания полезных компонентов в продукте и дороговизной автоклавных процессов.

Отмечено, что альтернативное автоклавному процессу чановое бактериальное выщелачивание, характеризующееся низкими эксплуатационными затратами, имеет ряд недостатков, таких как низкая скорость окисления, ограниченная условиями жизнедеятельности используемых микроорганизмов и зависящая от параметров и режимов,

соответственно недостаточно высокое извлечение металлов и большая продолжительность выщелачивания.

На основе критического анализа технической литературы сформулированы задачи, требующие решения для достижения поставленной в работе цели – разработки рентабельной технологии переработки никельсодержащего сырья, которая может обеспечить комплексное выделение основных ценных компонентов, с использованием бактериально-химических процессов.

Во второй главе приведена характеристика материалов и методов, использованных для исследований, в том числе методы контроля параметров раствора и твердой фазы, характеристика используемых в исследованиях микроорганизмов, вещественный состав никельсодержащего пирротинового концентрата Талнахской обогатительной фабрики (ТОФ).

Методы исследований. Выщелачивание проводилось в термостатированных чанах объемом 0,2-3,0 л, с перемешивающими устройствами с регулируемым числом оборотов. Извлечение металлов определялось по результатам химического анализа кеков выщелачивания и растворов. Разброс данных не превышал 1-2 %.

Для исследований обогащения кеков выщелачивания пирротинового концентрата методом флотации применялись лабораторные флотомашинки марки 189 ФЛ-Г с объемом камеры 0,1-0,3 л.

Растворы трехвалентного железа для исследований получали бактериальным окислением и химическим окислением пероксидом водорода сернокислых растворов двухвалентного железа

Культура микроорганизмов. В исследованиях использовалась ассоциация хемолитоавтотрофных, аэробных железоокисляющих и сероокисляющих микроорганизмов рода *Acidithiobacillus*, использующих в качестве источника энергии реакции окисления неорганических соединений.

Ассоциация культур бактерий выделена из пробы сульфидной никельсодержащей руды Талнахского месторождения и предварительно адаптирована к условиям выщелачивания с высоким содержанием железа и цветных металлов в растворах, характерных для условий выщелачивания концентратов.

Вещественный состав пирротинового концентрата ТОФ приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический и минеральный состав никельсодержащего пирротинового концентрата ТОФ

Содержание, %									
Ni	Cu	Co	S	Fe	CuFeS ₂	(Fe,Ni) ₉ S ₈	Fe ₇ S ₈	FeFe ₂ O ₄	Нерудная масса
1,16	0,19	0,04	29,77	51,00	2,1	3,4	70,2	2,4	21,9
Содержание, г/т									
Pt		Pd		Rh		Ru		Ir	
0,61		1,64		0,68		0,22		0,066	
								ΣМПГ	
								3,28	

Преобладающим минералом пробы является пирротин, в значительно меньших количествах присутствуют пентландит 3,4 %, халькопирит 0,19 %, и металлы платиновой группы: платина 0,61 г/т, палладий 1,64 г/т, породообразующие минералы составляют около 20 %.

Нерудная масса представлена полевыми шпатами (лабрадор, олигоклаз, калиевый полевой шпат), кварцем и пироксенами (в основном авгит).

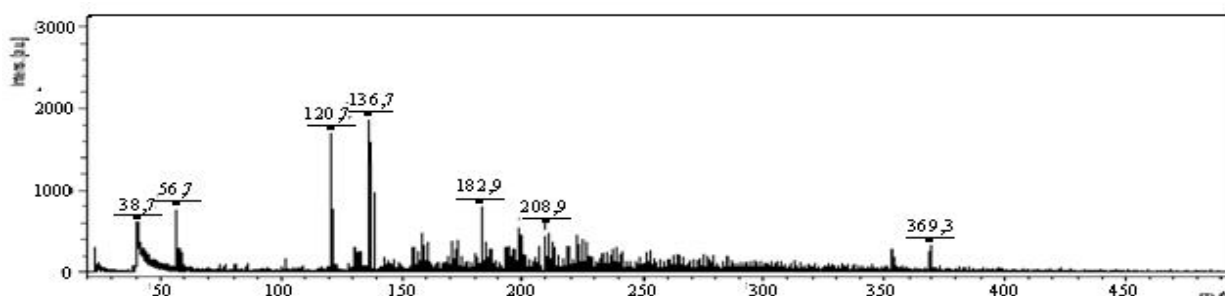
Размеры частиц флотационного концентрата колеблются от 0,01 до 0,25 мм, 28,94 % составляет класс крупности $-0,1+0,044$ мм, больше половины – частицы размером менее 0,044 мм, из которых во фракции $-0,044+0,020$ мм находится 46,5%.

Основное количество пентландита сосредоточено в пирротине в виде тонких веретенообразных пластинок шириной 2–20 мкм и, реже, – гнездовидных выделений размером 3–20 мкм. В составе пентландита, кроме основных компонентов – никеля, железа и серы, присутствует 1,42 % кобальта. В отдельных зернах обнаружены содержания платины в пределах 0,042–0,079 %, самостоятельные минералы платиноидов в продукте не обнаружены.

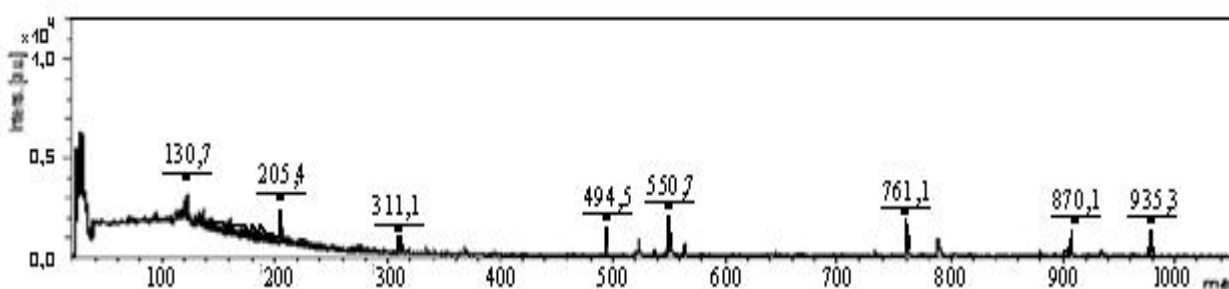
Халькопирит присутствует в виде мелких выделений в породообразующих, и, реже, в рудных минералах и в виде свободных частиц. Размер зерен 0,005–0,06 мм, преобладающий 0,02 мм.

В третьей главе представлены результаты изучения состава, физико-химических и реологических свойств сернокислых бактериальных и химически полученных растворов трехвалентного железа.

По данным масс-спектроскопического анализа ионный состав сернокислых растворов трехвалентного железа, полученного химическим и бактериальным окислением, значительно различается (рисунок 1).



а)



б)

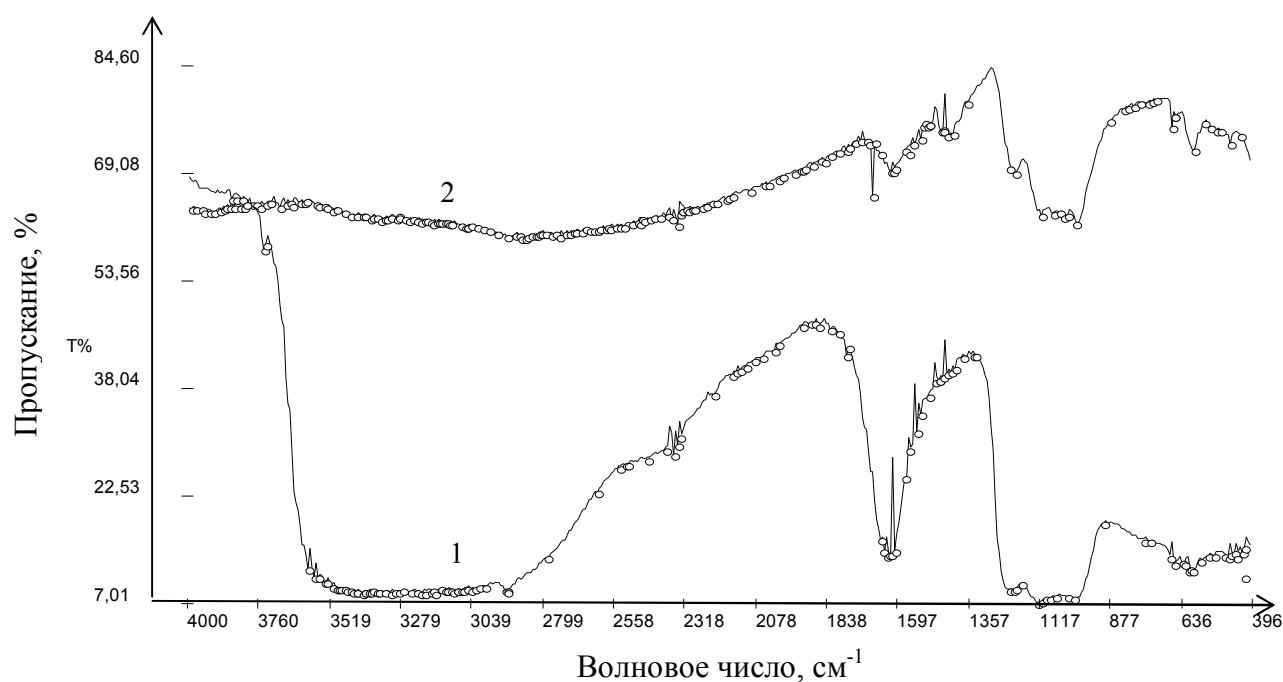
а - раствор железа окисленного пероксидом водорода

б - раствор железа окисленного бактериями

Рисунок 1 – Масс-спектры сернокислых растворов трехвалентного железа

На спектре бактериального раствора (рисунок 1б) отсутствует пик с молекулярной массой ионов железа – 56, определяющихся в химическом растворе (рисунок 1а). В отличие от химического раствора в бактериальном обнаружены ионы с молекулярной массой 500 и выше, что может быть обусловлено образованием высокомолекулярных органических соединений – продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, таких как полисахариды, способных к полимеризации и комплексообразованию с катионами металлов, в том числе и трехвалентным железом.

Изменение состава раствора в присутствии бактерий подтверждается результатами исследований растворов методом ИК-спектроскопии: в бактериальном растворе фиксируются сильные интенсивные полосы валентных колебаний ОН в области 3500-3000 см^{-1} и деформационных колебаний ОН в области 1600-1500 см^{-1} (рисунок 2, кривая 1), которые характерны для водородных связей, что свидетельствует о наличии сложных ассоциатов.



1 – раствор железа окисленного пероксидом водорода

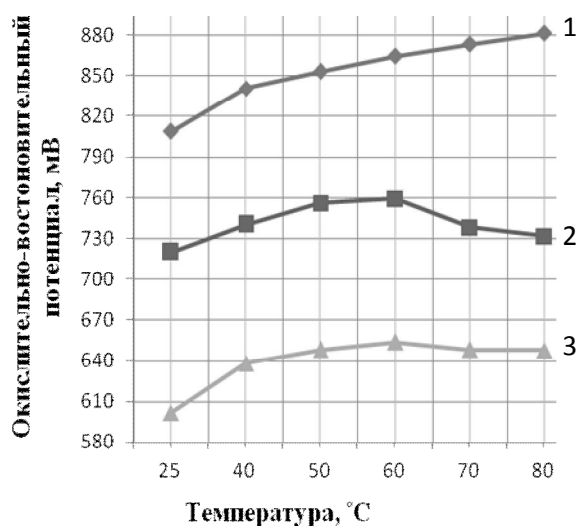
2 – раствор железа окисленного бактериями

Рисунок 2 – ИК спектры высушенных пленок сернокислых растворов Fe(III)

Присутствие органических соединений, продуцируемых микроорганизмами, приводит к изменению реологических свойств бактериальных растворов трехвалентного железа в сравнении с полученными химическим окислением – повышение вязкости, плотности, снижение поверхностного натяжения и склонности к образованию гелей при высушивании, что характерно для всех растворимых полисахаридов даже при очень низких концентрациях.

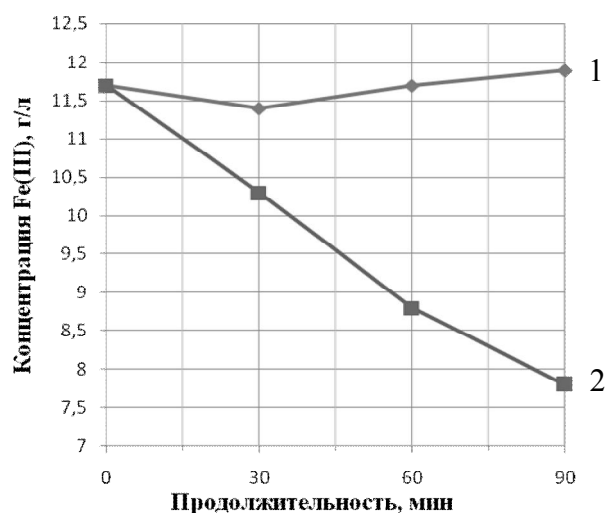
Изучено влияние образующихся комплексов Fe(III) на окислительную активность бактериальных сернокислых растворов и показано, что ОВП бактериального раствора Fe(III) по сравнению с химическим, в интервале температуры от 25 до 60°C, отличается более чем на 100 мВ (рисунок 3). При дальнейшем повышении температуры вследствие выпадения в осадок трехвалентного железа и уменьшения его концентрации, окислительно-восстановительный потенциал химически полученного раствора начинает падать. ОВП бактериального раствора продолжает расти, что указывает на различие в растворимости и форме нахождения соединений трехвалентного железа в изучаемых растворах.

При температуре 80°C и значении pH равном 1,8 в химическом растворе активно выпадает осадок Fe (III), концентрация железа за 90 минут снижается в 1,5 раза (рисунок 4), вследствие этого окислительная активность раствора понижается. В бактериальном растворе уменьшение концентрации железа и образование осадка при температуре 80°C не происходит, в результате чего окислительная активность сохраняется на прежнем уровне.



- 1 – бактериальный раствор Fe(III),
 2 – химический раствор Fe(III),
 3- сернокислый раствор без Fe(III)

Рисунок 3 – Влияние температуры на ОВП сернокислых растворов железа при pH=2,0; [Fe³⁺]=12 г/л



- 1 – бактериальный раствор Fe(III),
 2 – химический раствор Fe(III)

Рисунок 4 – Изменение концентрации Fe(III) в сернокислых растворах при t= 80°C, pH=1,8

Установленные различия растворимости соединений трехвалентного железа в изучаемых растворах сохраняются при кислотности среды не ниже pH 1,6, в более кислых средах растворимость соединений Fe(III) одинакова.

Полученные результаты исследований научно обосновывают возможность более интенсивного извлечения металлов при выщелачивании сульфидных концентратов бактериальными растворами железа по сравнению с растворами получаемыми химически.

Так, при выщелачивании пирротинового концентрата ТОФ химическим раствором с добавлением пероксида водорода для поддержания необходимой концентрации Fe(III),

извлечение в раствор никеля ниже на 3,1 % и меди на 7,4 %, чем при использовании бактериального раствора (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты выщелачивания никельсодержащего пирротинового концентрата сернокислыми растворами Fe(III) ($t = 35^{\circ}\text{C}$, $\tau = 9$ ч)

Раствор Fe(III)	Концентрация, г/л		Извлечение, %	
	Ni	Cu	Ni	Cu
Химический раствор+H ₂ O ₂	0,83	0,14	35,9	36,1
Бактериальный раствор	0,90	0,17	39,0	43,5

При выщелачивании сульфидного концентрата при температуре 55°C с поддержанием концентрации Fe(III) периодической сменой раствора, использование бактериального раствора обеспечивает извлечение в раствор никеля выше на 11,6 % и меди на 16,6 %, чем химическим раствором (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты выщелачивания никельсодержащего пирротинового концентрата сернокислыми растворами Fe(III) с поддержанием концентрации железа сменой раствора ($t = 55^{\circ}\text{C}$, $\tau = 9$ ч)

Время смены раствора, мин	Концентрация металлов в растворе выщелачивания, мг/л			
	Химический раствор		Бактериальный раствор	
	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 металлов в раствор, %	46,3	53,1	57,9	69,7

Отмечено повышение скорости осаждения твердой фазы при обезвоживании кека выщелачивания никельсодержащего концентрата в бактериальных сернокислых растворах трехвалентного железа по сравнению с химическими растворами (таблица 4), что может быть обусловлено более низким значением поверхностного натяжения, и как следствие, повышенными флокулирующими свойствами раствора.

Средняя скорость осаждения кека выщелачивания сульфидного концентрата в растворе бактериально окисленного железа(III) выше в 1,28 раз, чем в растворе химически окисленного железа.

Таблица 4 – Скорость осаждения твердой фазы при обезвоживании кеков выщелачивания никельсодержащего пирротинового концентрата в сернокислых растворах Fe(III)

Продолжительность отстаивания, мин	Высота осветленного слоя, мм	
	Химический раствор	Бактериальный раствор
5	10	17
10	22	29
15	47	57
20	63	76
25	75	91
30	91	108
60	235	297
Высота осадка, мм	105	43
Средняя скорость осаждения, мм/мин	2,92	3,73
Т:Ж в осадке	1:1,93 (34 % тв.)	1:0,64 (60,9 % тв.)

Четвертая глава посвящена изучению бактериально-химического выщелачивания никельсодержащего пирротингового концентрата ТОФ, рассмотрению способов его реализации и интенсификации.

Изучено влияние концентрации ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{3+} , переходящих в жидкую фазу пульпы при выщелачивании никельсодержащего пирротингового концентрата ТОФ, и влияние концентрации флотационных реагентов, используемых при обогащении медно-никелевых сульфидных руд, на окислительную активность бактерий.

Установлено, что дыхательная и окислительная активность микроорганизмов в растворе с увеличением концентрации ионов Ni^{2+} до 15 г/л и Fe^{3+} до 35 г/л снижается на 20-30 %, оставаясь на уровне – 70,5 мкл O_2 /ч и 0,6 г(Fe^{2+})/л×ч соответственно, по прошествии суток дыхательная активность клеток восстанавливается, что является свидетельством высоких адаптационных свойств использованной культуры бактерий.

Окислительная активность адаптированного штамма бактерий в диапазоне от 0 до 8 г/л ионов Cu^{2+} не изменяется - 81,5 мкл O_2 /ч и 1,1 г(Fe^{3+})/л×ч и находится на достаточном уровне для проведения выщелачивания.

Выявлен ряд флотационных реагентов, действие которых на микроорганизмы вызывает глубокое подавление окислительной активности клеток, даже при незначительных концентрациях (20-50 мг/л). К ним относятся флотанол, сосновое масло и бутиловый аэрофлот. Основной причиной, вызывающей ингибирование микроорганизмов в присутствии этих соединений, являются их высокие поверхностно-активные свойства, которые нарушают морфологию и функциональность клетки, вплоть до полной деструктуризации клеточной оболочки.

Действие реагентов, таких как бутиловый ксантогенат и медный купорос вызывают снижение окислительной активности микроорганизмов (на 10-20 %) на первоначальной стадии, в дальнейшем, в течении суток, скорость окисления двухвалентного железа нормализуется в результате адаптации бактерий.

При изучении бактериального выщелачивания никельсодержащего пирротинового концентрата продолжительностью 75 часов, при температуре 35°C показано, что скорость

выщелачивания железа, никеля и меди из пирротинового концентрата различна. По экспериментальным данным вычислены скорости выщелачивания каждого из элементов концентрата (рисунок 5).

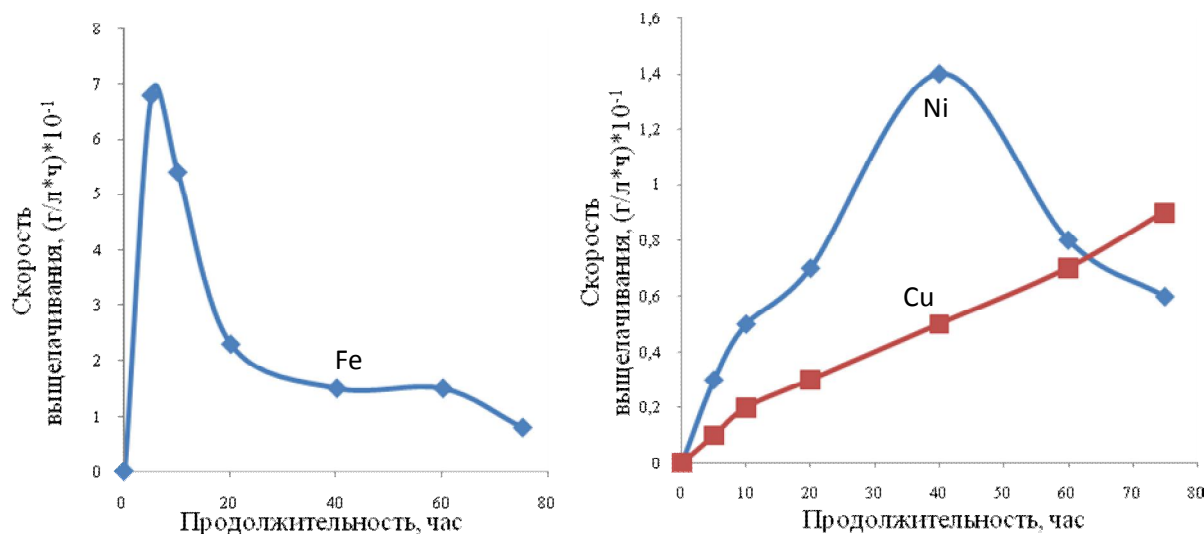


Рисунок 5 – Изменение скорости бактериального выщелачивания металлов из никельсодержащего пирротинового концентрата (при температуре 35°C)

Скорость извлечения железа из концентрата самая высокая и достигает максимум после 12–15 ч выщелачивания, скорость извлечения никеля меньше, максимум достигает после 40 ч, выщелачивание меди из халькопирита медленно увеличивается до окончания исследований (75 часов). Полученные закономерности определяются значительным различием электрохимических потенциалов основных сульфидных минералов концентрата.

В результате исследований показано, что бактериальное выщелачивание никельсодержащего пирротинового концентрата с использованием окисления железа бактериями (2) в одном аппарате с выщелачиванием сульфидов (1), является не эффективным. Извлечение цветных металлов в раствор при температуре 35°C за 75 ч не превышает 50-55 % (таблица 5), так как условия осуществления интенсивного окисления сульфидов отличаются от условий жизнедеятельности микроорганизмов.

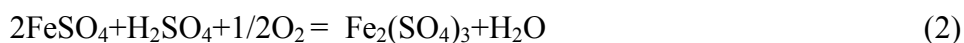
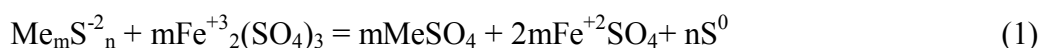


Таблица 5 – Показатели бактериального выщелачивания никельсодержащего пирротинового концентрата (продолжительность 75 часов)

Продукт	Содержание, % / Концентрация, г/л*		Извлечение, %	
	Никель	Медь	Никель	Медь
Раствор выщелачивания*	1,10	0,31	54,4	50,7
Кек выщелачивания	0,54	0,11	45,6	49,3
Исходный концентрат	1,15	0,21	100	100

Для интенсификации извлечения металлов из концентратов с использованием микроорганизмов целесообразно разделить химическую и биологическую стадии и осуществлять выщелачивание сульфидных минералов и бактериальную регенерацию растворов трехвалентного железа в разных аппаратах, по схеме представленной на рисунке 6.

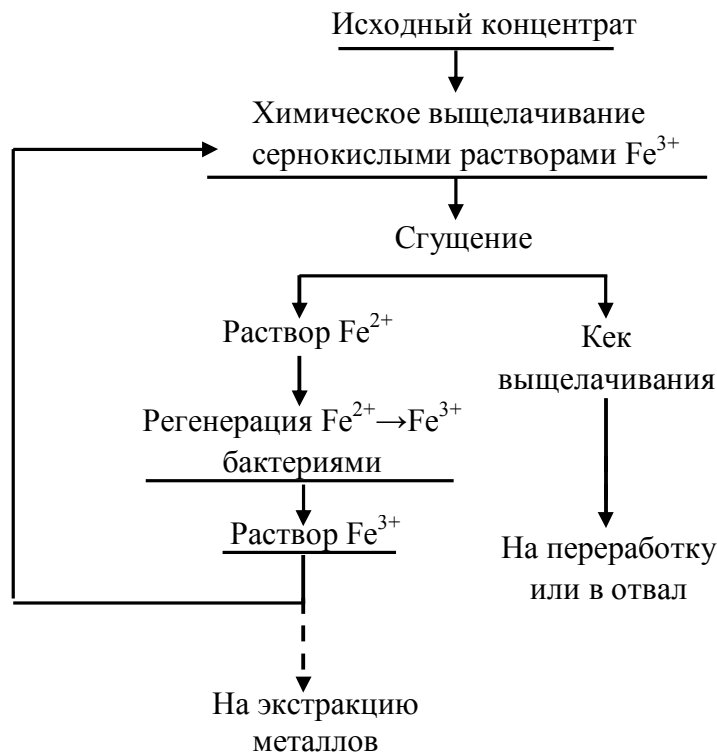


Рисунок 6 – Принципиальная схема чанового выщелачивания сульфидных концентратов с регенерацией окислителя в отдельной стадии

Предлагаемая схема переработки позволяет осуществлять извлечение металлов в более агрессивных условиях – при повышенной температуре, плотности пульпы, высокой концентрации железа и кислоты, интенсивном перемешивании, и создать благоприятные условия для бактериальной регенерации железа.

Для эффективной регенерации растворов трехвалентного железа бактериями в отдельной стадии биологической регенерации трехвалентного железа предложено применять процесс адсорбционной иммобилизации клеток микроорганизмов. Иммобилизация – способность клеток закрепляться на поверхности твердого пористого носителя (иммобилизатора), что позволяет существенно повысить концентрацию биомассы и как следствие ее окислительную активность одновременно с увеличением периода жизнедеятельности микроорганизмов.

Для исследования адсорбционной иммобилизации применяемых в опытах микроорганизмов использовались наиболее доступные материалы, основные свойства которых приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Свойства пористых носителей, используемых для иммобилизации бактерий

Пористый носитель	Адсорбционная емкость (Ws), см ³ /г		Удельная поверхность (S _{уд}), м ² /г	Радиус пор (R _{пор}), нм	Объем пор (Vs), см ³ /г
	По H ₂ O	По C ₆ H ₆			
Керамзит	0,01	0,06	40	800	0,64
Полипропиленовое волокно	0,49	0,69	3000	2500	0,05
Стружка оргстекла	0,05	0,003	1000	800	0,09
Полиуретановая пена	0,19	0,22	800	5000	0,63
Синтетическая губка	0,23	0,25	900	4000	0,57
Активированный уголь	0,04	0,03	500	1000	0,05

В течение суток на иммобилизаторах накапливалась культура микроорганизмов путем непосредственного контакта суспензии клеток с сорбентом в культуральной среде. Процесс иммобилизации клеток сопровождался постоянным контролем окислительной и дыхательной активности используемых микроорганизмов. Далее в течение семи дней через колонну с иммобилизатором пропусклся раствор двухвалентного железа концентрацией 15 г/л при скорости разбавления 2,5 ч⁻¹. Смена раствора производилась раз в сутки. Схема установки для регенерации железа в отдельной стадии изображена на рисунке 7.

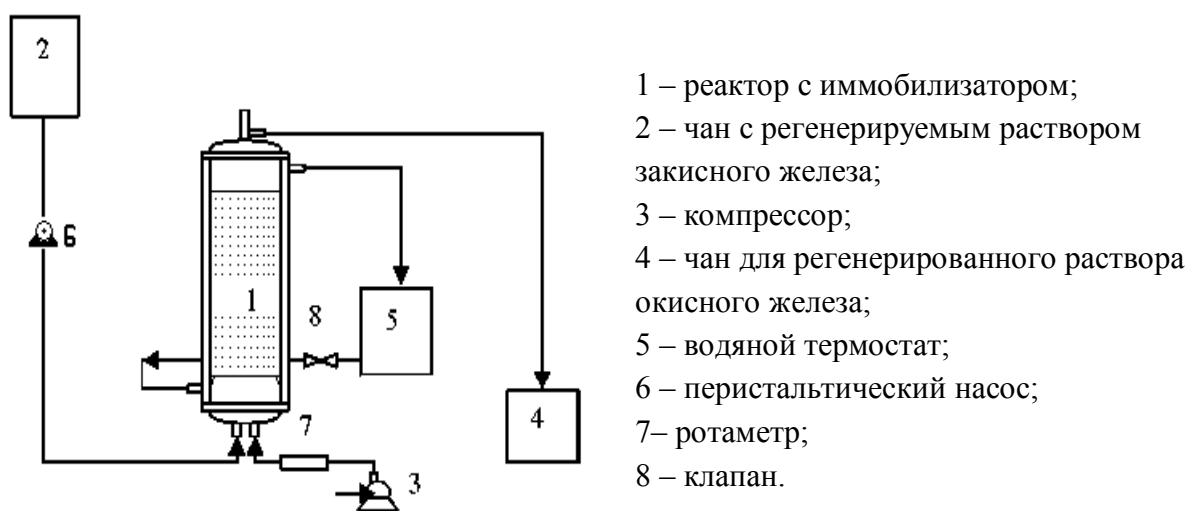


Рисунок 7 – Схема экспериментальной установки для регенерации растворов иммобилизованными на твердых носителях бактериями

Исследование окислительной активности железooksисляющей культуры микроорганизмов, иммобилизованной на носителях в течение 7 дней показало, что максимальные скорости окисления закисного железа достигаются на 3 материалах: активированный уголь, полиуретановая пена и керамзит, и составляют 21,3 г/(л×ч), 16,8 г/(л×ч), 6,9 г/(л×ч) соответственно (рисунок 8). Окислительная активность свободной культуры не превышала 1,2 г/(л×ч).

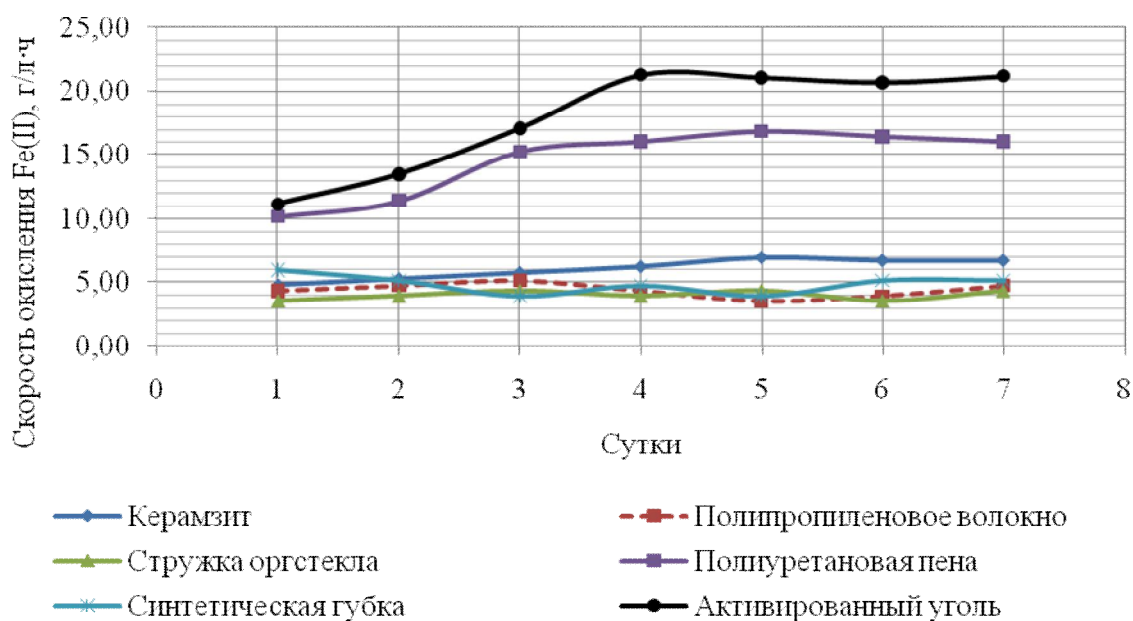


Рисунок 8 – Скорость окисления закисного железа биомассой иммобилизованной на различных носителях

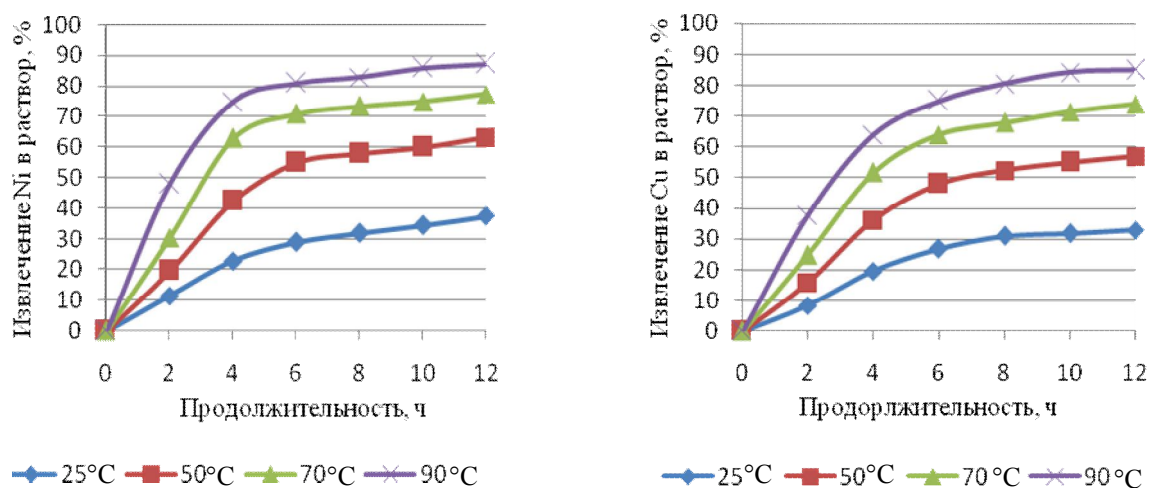
Установлено, что прочность закрепления микроорганизмов зависит от материала-адсорбента. Прочность закрепления бактерий на поверхности иммобилизатора определялась по изменению скорости окисления железа биомассой в результате промывки материала-носителя пятью объемами раствора питательной среды бактерий без железа. Скорость окисления железа бактериями иммобилизованными на активированном угле после промывки снижается на 13%, на керамзите – на 15%, на полиуретановой пене на 21 %, на других адсорбентах уменьшение скорости окисления составляет 41-66 %.

Определены оптимальные значения скорости разбавления (количество объемов проходящей жидкости равных полезному объему иммобилизатора в единицу времени) при регенерации двухвалентного железа в колонне с иммобилизацией на активированном угле, керамзите и полиуретановой пене, которое находится в промежутке 3-5 ч⁻¹. При более высоком значении скорости разбавления наблюдается вымывание биомассы с поверхности носителей.

Установлено повышение степени резистентности иммобилизованной биомассы к изменению температуры и высоким концентрациям ионов цветных металлов в растворе относительно не прикрепленных бактерий, свободно находящихся в растворе. Увеличение температуры до 40-45 °С, ингибирующее мезофильные бактерии в растворе, практически не влияет на окислительную активность иммобилизованных бактерий. Иммобилизованные на угле микроорганизмы обладают устойчивостью к концентрациям ионов никеля до 25 г/л меди до 14 г/л, и железа до 50 г/л.

Для установления оптимальных режимов отдельной стадии выщелачивания никельсодержащего пирротинового концентрата ТОФ, растворами полученными иммобилизованной биомассой, исследовано влияние физико-химических параметров процесса на извлечение ценных компонентов.

При выщелачивании никельсодержащего пирротинового концентрата ТОФ раствором, регенерируемым иммобилизованной биомассой, металлы активно извлекаются в раствор в первые 4-6 часов, далее процесс замедляется и идет не интенсивно (рисунок 9). При увеличении температуры выщелачивания от 25°C до 90°C извлечение никеля и меди за 12 ч повышается более чем на 50 %. При этом отмечен самопроизвольный разогрев пульпы до 55-65°C, как следствие экзотермической реакции окисления пирротина, в результате чего потребовалось принудительное охлаждение пульпы выщелачивания в опытах с температурой 25 и 50 °C.



$n = 500$ об/мин, $T:Ж = 1:4$, $[Fe^{3+}] = 30$ г/л, $[H_2SO_4] = 10$ г/л

Рисунок 9 – Зависимость извлечения никеля и меди от продолжительности выщелачивания никельсодержащего пирротинового концентрата ТОФ

Установлены зависимости извлечения никеля и меди в раствор от начальной концентрации трехвалентного железа, плотности пульпы и скорости перемешивания (таблица 7, 8, 9).

Таблица 7 – Влияние концентрации окислителя на извлечение никеля и меди ($t = 80^\circ C$; $\tau = 12$ ч, $n = 500$ об/мин, $T:Ж = 1:4$, $[H_2SO_4] = 10$ г/л)

№ опыта	$[Fe^{3+}]$	Средняя скорость выщелачивания никеля	Средняя скорость выщелачивания меди	Извлечение никеля в раствор	Извлечение меди в раствор
п/п	г/л	г/(л×ч)	г/(л×ч)	%	%
1	5	0,079	0,011	41,18	33,71
2	15	0,151	0,025	78,57	75,81
3	25	0,155	0,027	81,06	79,95
4	35	0,163	0,028	85,19	82,83

Начальная концентрация трехвалентного железа в растворе выщелачивания в промежутке от 15 до 35 г/л на извлечение металлов влияет незначительно, при снижении концентрации до 5 г/л наблюдается недостаток $Fe(III)$ для окисления сульфидной массы материала, в результате чего извлечение никеля и меди, как и средняя скорость выщелачивания, находится на низком уровне.

Таблица 8 – Влияние плотности пульпы на выщелачивание никеля и меди ($t=80^{\circ}\text{C}$, $\tau=12$ ч, $n=500$ об/мин, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=10$ г/л, $[\text{Fe}^{3+}]=30$ г/л)

№ опыта	% тв.	Средняя скорость выщелачивания никеля	Средняя скорость выщелачивания меди	Извлечение Ni в раствор	Извлечение Cu в раствор
п/п	%	г/(л×ч)	г/(л×ч)	%	%
1	20	0,16	0,028	87,7	83,5
2	25	0,21	0,035	85,5	83,4
3	33	0,27	0,045	84,9	81,9
4	40	0,24	0,040	63,4	60,5
5	50	0,23	0,028	47,9	33,5

Влияние плотности пульпы на извлечения меди и никеля в раствор ограничивается расходом окислителя, который увеличивается с повышением содержания твердой фазы. Эта зависимость выражается в понижении извлечения цветных металлов, тогда как средняя скорость выщелачивания изменяется незначительно.

Таблица 9 – Влияние скорости перемешивания на выщелачивание никеля и меди ($t=80^{\circ}\text{C}$, $\tau=12$ ч, Т:Ж= 1:4, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=10$ г/л, $[\text{Fe}^{3+}]=30$ г/л)

№ опыта	n	Средняя скорость выщелачивания никеля	Средняя скорость выщелачивания меди	Извлечение Ni в раствор	Извлечение Cu в раствор
п/п	об/мин	г/(л×ч)	г/(л×ч)	%	%
1	100	0,152	0,027	79,1	80,1
2	250	0,158	0,027	82,5	81,8
3	500	0,165	0,028	85,9	82,6

Скорость перемешивания практически не влияет на технологические показатели процесса, что исключает диффузионное замедление процесса, которое могло бы происходить в результате образования на поверхности минералов слоя мелкодисперсной элементной серы – продукта окисления пирротина.

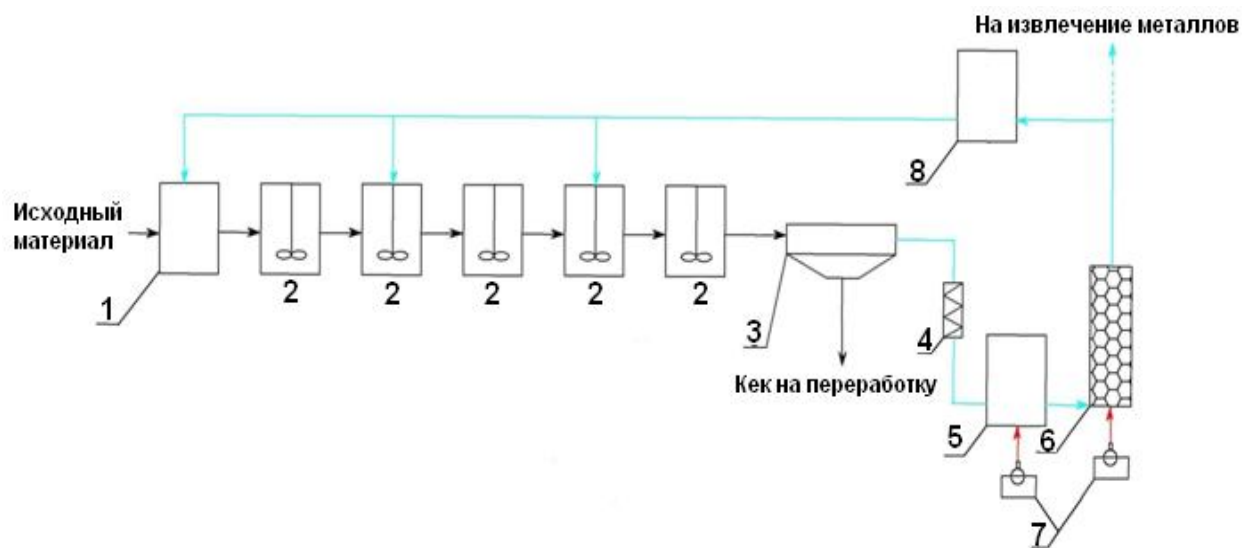
В пятой главе представлено описание разработанной технологической схемы переработки никельсодержащего пирротинового концентрата Талнахской обогатительной фабрики с атмосферным выщелачиванием концентрата и флотационном выделении из кека выщелачивания металлов платиновой группы.

Изучение физико-химических основ процесса бактериально-химического выщелачивания с отдельной стадией биологической регенерации трехвалентного железа и процесса иммобилизации клеток микроорганизмов позволили обосновать эффективную технологическую схему переработки никельсодержащего пирротинового концентрата Талнахской обогатительной фабрики (рисунок 10).

Рекомендуются следующие режимы выщелачивания: температура – 80°C , длительность – 12 ч, плотность пульпы 20-33 %, поддержание концентрации серной кислоты – 10 г/л, концентрации трехвалентного железа не менее – 15 г/л.

Продолжительность выщелачивания составляет 12 часов. Материал подается в распульповочный чан, где смешивается с сернокислыми растворами трехвалентного железа до содержания твердого 33 %. Далее пульпа подается в каскад чанов выщелачивания,

состоящий из 4-8 штук (в зависимости от предполагаемой производительности). Для обеспечения дробной подачи окислителя в выщелачивание, предусмотрено добавление свежего регенерированного раствора, в каждый последующий чан или с промежутком через один, таким образом, чтобы плотность пульпы в последнем чане не снижалась менее 20 % по содержанию твердой фазы.



1 – пульпоподготовка и перемешивание; 2 – выщелачивание; 3– обезвоживание; 4 – теплообменник для понижения температуры раствора; 5 –накислораживание раствора;6 – регенерация окислителя иммобилизованной биомассой; 7 – воздухоподувки; 8 - чан-накопитель для раствора

Рисунок 10 – Принципиальная схема реализации чанового бактериально-химического выщелачивания с отдельной стадией регенерации окислителя иммобилизованной биомассой

Пульпа после последнего чана направляется на обезвоживание, где отделяется твердая и жидкая фазы. Процесс обезвоживания предпочтительней осуществлять непрерывной противоточной декантацией в системе сгустителей для эффективного отделения мелкодисперсной фазы, содержащей S^0 и $FeOOH$. Твердая фаза направляется на дальнейшую переработку, в т.ч. на извлечение металлов платиновой группы.

Жидкая фаза, подается в теплообменник, где температура доводится до приемлемой для жизнедеятельности мезофильных микроорганизмов ($35-40^{\circ}C$). После нагнетания, необходимого для бактериального окисления двухвалентного железа, раствор подается в колонну с иммобилизованной на активированном угле биомассой. После регенерации часть жидкой фазы (15-20 %) направляется на извлечение цветных металлов экстракцией, другая часть (80-85 %) направляется в чан-накопитель для распределения ее по чанам выщелачивания.

Извлечение меди и никеля по предлагаемой схеме и режимам составляет не менее 87 % и 83 % соответственно, при общей продолжительности выщелачивания 12 часов. Результаты лабораторных испытаний предложенной технологической схемы представлены в таблице 10. Опыты проводились в каскаде из четырех чанов рабочим объемом 2,5 литра каждый, на пробе пирротинового концентрата массой 2 кг.

Таблица 10 – Результаты испытаний предлагаемой схемы бактериально-химического выщелачивания

Продукт	Содержание/Концентрация*, %/г/л*		Извлечение, %	
	Никель	Медь	Никель	Медь
Раствор выщелачивания*	2,95	0,86	87,5	83,6
Кек выщелачивания	0,18	0,04	12,5	16,4
Исходный концентрат	1,21	0,23	100	100

Для извлечения металлов платиновой группы, исследован процесс флотации кека бактериально-химического выщелачивания никельсодержащего концентрата на пробе материала, содержащего: 0,18 % никеля, 0,03 % меди и 3,4 г/т МПГ.

Оптимальные показатели флотационного обогащения кека бактериально-химического выщелачивания никельсодержащего пирротинового концентрата, достигнуты

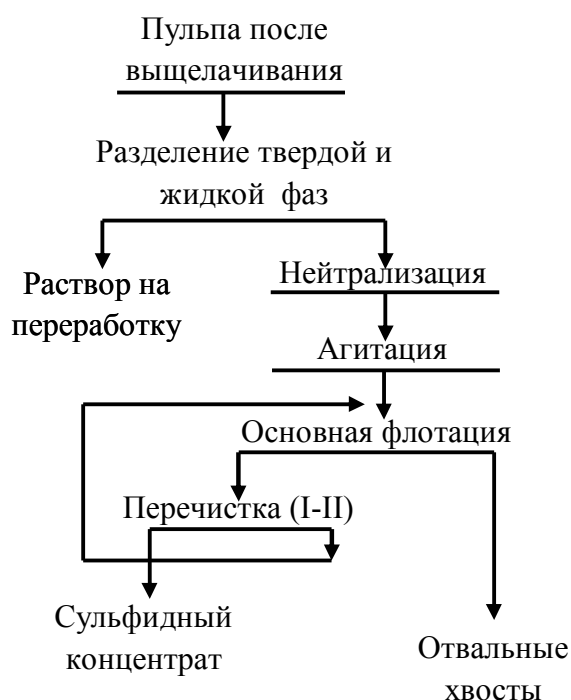


Рисунок 11 – Схема опыта по флотационному обогащению кека выщелачивания

с применением схемы представленной на рисунке 11. В качестве реагентов-собирателей использовался бутиловый ксантогенат калия (БКК) в сочетании с бутиловым аэрофлотом (БА) и реагентом AeroPhine3418A – 50 % раствор диизобутил-дитиофосфината натрия (Cytac Industries Inc.), селективным к платиновым металлам и их минералам. Расход флотационных реагентов был следующим: 120 г/т бутилового ксантагената калия, 70 г/т бутилового аэрофлота и 100 г/т AeroPhine3418A, при значении pH 9,0-9,5 и времени основной операции 15 минут, перечистой операции 7 минут. Результаты флотационного обогащения представлены в таблице 11.

Показана возможность извлечения более 80 % металлов платиновой группы во флотационный концентрат, содержащий 42 г/т суммы МПГ.

В концентрат также извлекается не выщелоченные пентландит и халькопирит (содержание: 1,8 % никеля и 0,25 % меди) и часть элементарной серы, образующейся в результате разложения пирротина в процессе бактериально-химического выщелачивания.

Таблица 11 – Результаты флотационного обогащения кека бактериально-химического выщелачивания

Продукт	Выход %	Содержание, %			Извлечение					
					От кека, %			От концентрата, %		
		Ni	Cu	МПГ*	Ni	Cu	МПГ	Ni	Cu	МПГ
Сульфидный концентрат	6,5	1,8	0,25	42,37	64,1	54,5	81,0	9,2	9,0	81,0
Отвальные хвосты	93,5	0,07	0,01	0,69	35,9	45,5	19,0	5,2	7,5	19,0
Кек выщелачивания	100	0,18	0,03	3,40	100	100	100	14,5	16,6	100

*- содержание в г/т

Проведены технико-экономические расчеты эффективности внедрения разработанной биотехнологии гидрометаллургической переработки никельсодержащего концентрата Талнахской обогатительной фабрики, которые показали, что экономический эффект от ее применения может составить при производительности отделения 1 млн. т/год 238,6 млн руб/год, при рентабельности производства 47,8 %, со сроком окупаемости капитальных вложений около двух лет.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

Обнаружено изменение состава, физико-химических и реологических свойств сернокислых растворов трехвалентного железа, полученных регенерацией бактериями по сравнению с полученными без их участия (химическим окислением), проявляющееся в повышении окислительно-восстановительного потенциала, увеличении растворимости соединений железа и вязкости раствора, понижении поверхностного натяжения растворов обусловленные полным связыванием ионов железа в бактериальных растворах в высокомолекулярные комплексы.

Выявлено влияние ионного состава растворов выщелачивания сульфидных никельсодержащих концентратов на окислительную и дыхательную активность железобактерий и показано, что наибольшее ингибирующее действие на бактерии оказывает присутствие в растворе флотационных реагентов, обладающих сильными поверхностно-активными свойствами.

Предложен способ интенсивной регенерации трехвалентного железа для выщелачивания сульфидных концентратов с применением адсорбционной иммобилизации биомассы на пористых материалах в отдельной стадии, определены параметры, влияющие на окислительную активность иммобилизованной биомассы и выбор материала-адсорбента, установлен наиболее эффективный адсорбент – активированный уголь.

Разработан способ и режимы извлечения металлов из никельсодержащего пирротинового концентрата Талнахской обогатительной фабрики, включающий атмосферное выщелачивание концентрата сернокислыми растворами трехвалентного железа с регенерацией окислителя иммобилизованной биомассой железобактерий в отдельной стадии и последующим флотационным выделением металлов платиновой группы из кеков выщелачивания. В результате извлечение никеля и меди в раствор составило 87,5 и 83,6 % соответственно, извлечение металлов платиновой группы при флотации получаемого кека – 81 %.

На основании выполненных технико-экономических расчетов эффективности внедрения разработанной биотехнологии переработки никельсодержащего концентрата Талнахской обогатительной фабрики показано, что экономический эффект от ее применения может составить при производительности отделения 1 млн. т/год 238,6 млн руб/год, рентабельность производства 47,8 %, срок окупаемости капитальных вложений около двух лет.

Основные положения диссертации опубликованы в работах

1. Гусаков М.С., Крылова Л.Н., Адамов Э.В. Выщелачивание никеля из пирротиновых концентратов железом, окисленным иммобилизованной биомассой.// Цветные металлы. №4 2011. С. 15-19.
2. Крылова Л.Н., Гусаков М.С., Адамов Э.В., Вайнштейн М. Применение процесса бактериально-химического окисления для переработки никельсодержащего сырья.//Цветная металлургия. № 5 2011. С.14-19.
3. Gusakov M.S., Krylova L.N., Adamov E.V. Using of microorganisms immobilization for the metals biotechnology. Proceedings of the XIV Balkan Mineral Processing Congress, June 14th – 16th 2011 Tuzla, Bosnia and Herzegovina. V.II, pp. 597-599.
4. Gusakov M.S., Krylova L.N., Adamov E.V. Application of Bacterial_Chemical Oxidation for Processing of Nickel Containing Raw Materials.// Russian Journal of Metallurgy of nonferrous metals. 2011, Vol. 52, No. 5, pp. 410–415.
5. Гусаков М.С., Крылова Л.Н., Адамов Э.В. Возможности использования биоокисления в переработке никельсодержащего минерального сырья.// Материалы Международного совещания «Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья» (Плаксинские чтения-2011) 19-24 сентября 2011 г. Верхняя Пышма - Екатеринбург, С.330-334.
6. Крылова Л.Н., Канарский А.В., Гусаков М.С., Адамов Э.В. Активность бактериального окисления селективных золотосодержащих антимонитового и арсенопиритового концентратов выделенных из коллективного сульфидного.//Материалы Международного совещания «Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья» (Плаксинские чтения-2011) 19-24 сентября 2011 г. Верхняя Пышма - Екатеринбург, С.484-487.
7. Gusakov M., Krylova L., Adamov E. The usage of immobilized Acidithiobacillus ferrooxidans cells for stirred tank leaching of non-ferrous metals.// 19-th International Biohydrometallurgy Symposium IBS2011. 18-22 September, 2011 Changsha-Hunan-China. pp.609-610.
8. Гусаков М.С., Крылова Л.Н., Адамов Э.В. Использование иммобилизованной биомассы в биотехнологии извлечения металлов.// Сборник материалов VIII Конгресс обогатителей стран СНГ. М.: МИСиС, 2011. С.57-60.
9. Гусаков М.С., Адамов Э.В. Применение иммобилизованной биомассы для окисления железа в технологии извлечения металлов из минерального сырья.// Тезисы VI Московского международного конгресса «Биотехнология состояние и перспективы развития» 21-25 марта 2011. Москва. С.327-328.
10. Гусаков М.С., Крылова Л.Н., Адамов Э.В. Различия технологических свойств химически и бактериально полученных растворов сульфата трехвалентного железа.// Сборник материалов восьмой международной научной школе молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» 2011 г., Москва, УРАН ИПКОН РАН. С. 409-412
11. Гусаков М.С. Различие окислительных свойств сернокислых растворов трехвалентного железа полученных химическим и бактериальным способом.// Горный информационно-аналитический бюллетень. № 4, 2012. С. 381-384.