

В процесі досліджень отримані ізотерми сорбції марганця різними типами ґрунтів і визначені параметри ізотерм сорбції Фрейндліха, які для різних порід змінюються в діапазоні: K від 1,00 до 1,58; n від 1,57 до 2,44.

Встановлено, що значення коефіцієнтів K ізотерм адсорбції зменшуються з зменшенням величини рН вихідного розчину. Це обумовлено зміною стану комплексів металу в розчині. При рН > 6,5 переважають гідратні комплекси типу $MnOH^+$, а при рН < 6,0 – хлоридні комплекси $MnCl^+$ або комплексні іони $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$.

Отримані результати експериментальних досліджень сорбції марганця свідчать, що кількість сорбованого металу залежить, головним чином, від мінерального складу ґрунтів, і, в меншій мірі, від гранулометричного. Серед мінеральних складових частин порід важливу роль в процесі сорбції грають карбонатні мінерали. Їх наявність, в першу чергу кальциту, передбачає суттєвий ріст рН розчину, підвищуючи буферні властивості таких ґрунтів.

Таким чином, серед вивчених осадових порід півдня України найбільш перспективним для очищення підземних вод від іонів марганця є лесс, який характеризується високим вмістом карбонатних мінералів. Проведені дослідження мають важливе значення при розробці заходів по захисту підземних вод від забруднення іонами марганця.

Бібліографічні посилання

1. Василечко В. Адсорбція марганцю на закарпатському кліноптилоліті / В. Василечко, Г. Гришук, Ю. Сулим, Ю. Кузма // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2003. – Вип. 43. – С. 100–107.
2. Эльпинер Л. И. Междисциплинарный подход к оценке условий использования подземных вод для питьевых целей / Л. И. Эльпинер, И. С. Зекцер // Водные ресурсы. – 1999. – Т. 26. № 4. – С. 389–396.

Надійшла до редакції 17.12.09

УДК 553.549:550.4:553.462/463(477)

С. К. Малінкіна, Д. А. Томчакова, М. З. Серебряна

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара

БІОВИЛУЖЕННЯ МОЛІБДЕНУ З ЗОЛОТОМОЛІБДЕНОВОЇ РУДИ СХІДНО-СЕРГІЇВСЬКОГО РУДОПРОЯВУ

Показана можливість руйнації MoS_2 – складової частини золото-молібденової руди при застосуванні мінеральних та органічних кислот.

Ключові слова: біовилуження, молібден, золото-молібденові руди.

Показана возможность деструкции MoS_2 – составной части золото-молибденовой руды при использовании минеральных и органических кислот.

Ключевые слова: биовыщелачивание, молибден, золото-молибденовые руды.

It was shown the possibility of MoS_2 destruction from aurum-molybdenum ores under mineral and organic acids treatment.

Key words: bioleaching, molybdenum, gold-molybdate ores.

Молібден присутній у рудах Сергіївського родовища здебільшого у вигляді сульфіду (MoS_2). Ураховуючи той факт, що застосування етапу біовилуження золотомолібденової руди

© С. К. Малінкіна, Д. А. Томчакова, М. З. Серебряна, 2010

вміщуючих стійких руд пов'язане з наявністю золотоміщуючих сульфідів (пірит, халькопірит), з'являється можливість одночасної біотрансформації всіх сульфідів (включаючи як золото, так і молібден). У науково-технічній та патентній літературі практично відсутні дані про існування досліджень щодо біовилуження молібдену та золота в одному технологічному процесі. Тому наші дослідження були спрямовані на пошук способів комплексного витягу вказаних металів із руд Східно-Сергіївського рудопрояву, який містить сульфідні сполуки молібдену та асоційоване з сульфідами золото. Для кращого розділення молібдену та золота необхідно цей процес проводити в два етапи. У зв'язку з цим на першому етапі (вилучення молібдену) можливо використовувати не тільки біоокислення, а і мінеральні та органічні розчинники.

Для підтвердження цієї думки проведені експерименти, в яких використовувались в якості розчинників мінеральні кислоти – хлоридна та сульфатна, органічні кислоти – цитринова, щавлева та бурштинна. Сенса використання органічних кислот полягає в їх здібності до руйнування сполук молібдену, як сульфідних, так і, особливо, окисних.

Дослідження проводили протягом 48 годин, наважку руди обробляли розчинами мінеральних та органічних сполук для встановлення початкового рівня рН=(1,0–1,5). Здібність застосованих розчинів руйнувати сульфідні сполуки, зокрема, сульфідні молібдену вираховували за наявністю у вилужених розчинах іонів заліза (руйнування піриту) та зниження вмісту молібдену в руді (руйнування молібденіту). Дані наведені в таблиці 1, свідчать, що взаємодія кислот з рудою приводить до суттєвого підвищення рівня рН, яке більш значне при обробці мінеральними кислотами. У розчинах органічних кислот значно менше змінюється рівень рН, а у щавлевій кислоті зовсім не змінюється. Стрімко падає рівень Eh, що свідчить про зниження відновлювального потенціалу.

Таблиця 1

Вплив добової обробки органічними та мінеральними кислотами на вилуження золото-молібденової руди та витяг молібдену

Розчинник	Вихідні показники		Кінцеві показники			
	pH	Eh, mv	pH	Eh, mv	Fe загальне, мг/дм ³	Вміст молібдену ¹ після вилуження, %
Цитринова кислота	1,56	506	2,20	241	625,00	0,064
Щавлева кислота	1,08	428	1,04	218	1550,00	0,060
Бурштинна кислота	1,90	441	2,95	243	380,00	–
Хлоридна кислота	2,13	562	7,40	148	0,45	–
Сульфатна кислота	2,21	533	7,49	140	0,45	–

¹Початковий вміст молібдену в руді – 0,092 %.

Отримані дані дозволяють припустити, що на відміну від хлоридної та сульфатної кислот, які майже не переводять у розчин сполуки заліза до (0,45 мг Fe/дм³), органічні кислоти виявляють здібність до значного розчинення сполук заліза (380– 1550 мг Fe/дм³). Найбільша активність відмічена у щавлевої кислоти.

Таблиця 2

Витяг молібдену із золотомолібденової руди Східно-Сергіївського рудопрояву при обробці культуральною рідиною *T. ferrooxidans*

Умови обробки технологічної проби	Показники рН, Eh та вмісту заліза												Вміст молібдену, після вилуження, %		
	Тривалість експерименту, діб						13 доба							Вміст сірки, %	
	1 доба			7 доба			pH			Eh, mv					Fe загалом, мг/дм ³
	pH	Eh, mv	pH	Eh, mv	pH	Eh, mv	Fe загалом, мг/дм ³	pH	Eh, mv	Fe загалом, мг/дм ³	Fe ³⁺ , мг/дм ³				
Культуральна рідина + 0,1N HNO ₃ , 5 см ³	1,97	657	2,71	485	2,01	522	157,5	1937,0	140,0	1,4700	0,80				
Культуральна рідина + 0,05N HNO ₃ , 5 см ³	2,04	640	3,14	615	1,96	645	120,0	1675,0	126,0	—	0,073				
Культуральна рідина + 0,01N HNO ₃ , 5 см ³	2,25	640	3,04	645	3,01	646	122,5	1750,0	132,0	—	0,075				
Розчин HNO ₃	0,49	616	0,47	775	0,93	740	190,0	1625,0	130,0	0,1139	0,052				
Розчин HNO ₃	1,05	590	2,59	355	3,25	370	23,5	205,0	1,0	—	0,058				
Розчин HNO ₃	1,55	568	3,81	286	4,36	311	12,0	640,0	1,2	—	0,068				
Вода, контроль	5,18	380	7,70	242	8,0	277	5,0	5,5	0	0,3240	0,092				

Таблиця 3

Витяг молібдену із золотомолібденової руди Східно-Сергіївського рудопрояву під дією органічних кислот

Умови обробки технологічної проби	Показники рН, Eh та вмісту заліза												Вміст молібдену, після вилуження, %	
	Тривалість експерименту, діб						13 доба							Вміст сірки, %
	1 доба			7 доба			7 доба			13 доба				
	pH	Eh, mv	pH	Eh, mv	pH	Eh, mv	Fe загальне, мг/дм ³	pH	Eh, mv	Fe загальне, мг/дм ³	Fe ³⁺ , мг/дм ³			
Оцтова кислота 0,1N, 25 см ³ + 0,1N HNO ₃ , 5 см ³	1,10	553	3,58	281	32,0	319	390,0	28,0	-	-	0,80	-		
Бурштинна кислота 0,1N, 25 см ³ + 0,1N HNO ₃ , 5 см ³	1,45	557	4,35	280	55,0	313	22,5	0,8	-	-	0,078	-		
Цитринова кислота 0,1N, 25 см ³ + 0,1N HNO ₃ , 5 см ³	1,80	557	4,19	315	52,5	343	630,0	37,5	-	-	0,080	-		
Щавлева кислота 0,1N, 25 см ³ + 0,1N HNO ₃ , 5 см ³	1,83	441	3,07	271	44,0	290	590,0	15,6	-	-	0,057	-		
Щавлева кислота + 0,1N H ₂ SO ₄	0,56	548	0,84	322	185,0	340	1630,0	1,4	2,100	2,100	0,071	2,100		
Щавлева кислота + 0,1N H ₂ SO ₄	1,05	515	1,09	292	110,0	321	1250,0	4,4	-	-	0,081	-		
Щавлева кислота + 0,1N H ₂ SO ₄	1,48	517	1,47	280	105,0	315	1050,0	2,2	-	-	0,080	-		
Вода	5,18	380	7,70	242	5,0	277	5,5	0	0,324	0,324	0,092	0,324		

Одночасно з розчиненням заліза у руді зменшується вміст молібдену з 0,092 % до (0,06–0,064 %), що складає 34,7 % вилуження.

Проведені дослідження доводять, що певні органічні кислоти (цитринова, шавлева) спроможні руйнувати сульфідні сполуки молібдену, що має значення для розробки технології вилучення його із сульфідних руд.

Наступним етапом дослідження було виявлення можливості витягу молібдену при вилуженні руди культуральною рідиною *T. ferrooxidans*. Цей експеримент тривав сім діб, протягом яких в умовах постійного струшування руда оброблялась культуральною рідиною при співвідношенні тверде-рідке (Т:Р)=1:10 при додаванні нітратної кислоти. В якості контрольних розчинів використані розчини HNO_3 з початковим рівнем $\text{pH}=0,5-1,5$.

Використання нітратної кислоти на 7 добу призводить до розчинення заліза до 190 мг/дм^3 залежно від її початкової концентрації, а на 13 добу зростає до 1625 мг/дм^3 .

При тривалому (до 13 діб) використанні культуральної рідини у суміші з нітратною кислотою досягнуто значне вилуження заліза, яке зростає з підвищенням концентрації нітратної кислоти у суміші. Але використання просто розчинів HNO_3 з початковим рівнем $\text{pH} = 0,5; 1,0; 1,5$, дозволяє досягти не гірших результатів, як у вилуженні сульфідів заліза, так і молібдену. Уміст сульфідної сірки в розчині HNO_3 з початковим $\text{pH} = 0,5$ знижується майже в три рази (з 0,324 % до 0,1139 %).

Таким чином наведені в табл. 2 результати свідчать про неефективність використання культуральної рідини *T. ferrooxidans* для вилуження молібдену.

Проведені експерименти щодо встановлення можливості витягу молібдену до розчинів органічних кислот. У цих дослідах вивчено вплив органічних кислот у суміші з мінеральними (HNO_3 , H_2SO_4) на стійкість молібденіту до вилучення.

Аналіз отриманих даних (табл. 3) свідчить, що найбільш активною є шавлева кислота у суміші з сульфатною. У цьому випадку відмічено найбільший витяг заліза у вилужений розчин (від 1050 мг/дм^3 до 1630 мг/дм^3), який зростає майже пропорційно рівню кислотності розчину. Найменшу активність виявляє бурштинна кислота (витяг заліза досягає лише $22,5 \text{ мг/дм}^3$); трохи більш активна оцтова кислота (до 390 г Fe/дм^3). Незважаючи на значно менший витяг заліза до розчину шавлевої кислоти у присутності HNO_3 (до 590 мг Fe/дм^3), в цих умовах впливу на руду витяг молібдену самий значний (38,04 %). Тому найефективнішим розчинником молібденіту необхідно визнати шавлеву кислоту у суміші з нітратною.

Проведені дослідження довели, що для здійснення комплексного витягу молібдену та золота із руд Східно-Сергіївського рудопрояву можливо проводити перед етапом біоокислення руд часткове вилучення молібдену при застосуванні розчинів органічних та мінеральних кислот.

Надійшла до редколегії 20.12.09

№	Розчин	Витяг заліза, мг/дм ³	Витяг молібдену, мг/дм ³	Витяг сірки, мг/дм ³
1	0,5% HNO ₃	190	0,064	0,324
2	1,0% HNO ₃	1625	0,06	0,1139
3	1,5% HNO ₃	1625	0,06	0,1139
4	0,5% HNO ₃ + шавлева кислота	590	0,064	0,1139
5	0,5% HNO ₃ + бурштинна кислота	22,5	0,064	0,1139
6	0,5% HNO ₃ + оцтова кислота	390	0,064	0,1139
7	0,5% HNO ₃ + шавлева кислота + сульфатна кислота	1630	0,064	0,1139