

УДК 542.8:546.3

**А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Т. В. Васильева,  
Л. И. Слюсаренко**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
Биотехнологический научно-учебный центр,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

### **ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТВАЛОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

Проведено электрохимическое исследование процесса выщелачивания металлов из твердого техногенного субстрата методом циклической вольтамперометрии. Установлена зависимость скорости окислительно-восстановительных реакций от состава минеральных растворов, присутствия штаммов бактерий и длительности процесса выщелачивания.

**Ключевые слова:** выщелачивание, отвал, циклическая вольтамперометрия.

При биовыщелачивании минералов протекают электрохимические и химические реакции минералов с раствором для выщелачивания и внеклеточными полисахаридными слоями на микроорганизмах [1, 2]. В результате протекания окислительно-восстановительных реакций в растворе устанавливается смешанный окислительно-восстановительный потенциал между одноименными ионами переменной валентности. Скорость изменения смешанного потенциала будет определять кинетику реакций в системе раствор – твердый субстрат. Установление постоянного значения равновесного потенциала в системе свидетельствует об окончании процесса выщелачивания.

Цель работы – определить влияние состава минеральных растворов со штаммами бактерий и в их отсутствии, а также длительности процесса на скорость окислительно-восстановительных реакций, протекающих при химическом и бактериальном выщелачивании отвала техногенного происхождения методом циклической вольтамперометрии.

#### **Материалы и методы исследования**

Исследования проводили на примере красного образца горного отвала углеобогащения с длительным сроком хранения в природных условиях в растворах минеральных компонентов: 0,1н  $H_2SO_4$  (I); питательная среда (II). Состав питательной среды, г/л:  $(NH_4)_2SO_4$  – 3,0; KCl – 0,1;  $K_2HPO_4$  – 0,5;  $MgSO_4$  – 0,5;  $Ca(NO_3)_2$  – 0,01;  $FeSO_4$  – 2,5; 0,001н  $H_2SO_4$ ;  $pH \leq 1,6 \div 1,7$ . Соотношение твердой и жидкой фазы – 1:10. Окислительно-восстановительные процессы изучали для следующих систем: отвал + 0,1н  $H_2SO_4$  (1); питательная среда (2); отвал + питательная среда (3); отвал + питательная среда + штаммы бактерий (4).

Электрохимические исследования проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 в трехэлектродной ячейке при температуре 30°C в течение 15-16 суток. В качестве рабочего и вспомогательного электродов использовали пористые электроды на основе ацетиленовой сажи, изготовленные прессованием гидрофобизированных активного и запорного слоев с токовым коллектором и последующей термической

обработкой. Методика испытаний включала снятие  $I$ - $E$  кривых при разворачивании потенциала от стационарного в катодную или анодную область в зависимости от определяемого иона один раз в сутки. Предварительно был определен оптимальный режим испытаний: интервал потенциала  $-0,05 \div 1$  В (электрод сравнения  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ); скорость сканирования потенциала  $20$  мВ/с. В данном интервале потенциалов протекают исследуемые окислительно-восстановительные процессы, и не наблюдается выделение  $\text{O}_2$  ( $>1$  В) и  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $<-0,05$  В). Более четкие максимумы на  $I$ - $E$  кривых получены при скорости сканирования потенциала  $20$  мВ/с.

### Результаты и их обсуждение

Типичные  $I$ - $E$  кривые, полученные для системы (3) при разворачивании потенциала в анодную и катодную области, приведены на рис. 1. На  $I$ - $E$  кривых наблюдаются ярковыраженные максимумы, которые отвечают основным окислительно-восстановительным процессам.

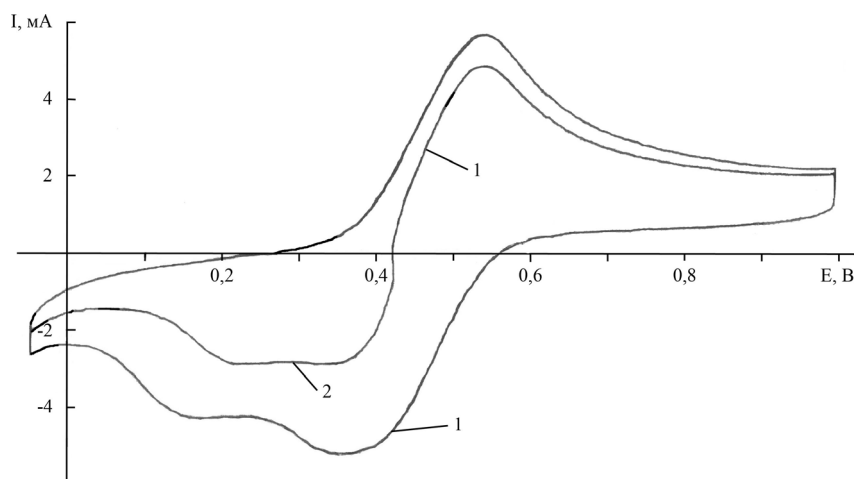


Рис. 1. Циклические  $I$ - $E$  кривые при разворачивании потенциала в анодную (1) и катодную (2) области для системы отвал + питательная среда. Условия съемки:  $\dot{u}_{\text{раз}} = 20$  мВ/с;  $x = 50$  мВ/см;  $y = 1$  мА/см

Анализ результатов электрохимических исследований показал, что на циклических  $I$ - $E$  кривых для всех систем наблюдаются максимумы разной интенсивности в катодной и анодной областях, отвечающие восстановлению ( $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) и окислению ( $\text{Fe}^{2+} - \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ) ионов железа, соответственно. Интенсивность данных максимумов определяется концентрацией ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе. Кроме того, для систем (3) и (4) в катодной области в интервале потенциалов  $0,1 \div 0,25$  В наблюдается еще один максимум, которому отвечает окислительно-восстановительный процесс, связанный с переходом  $\text{Me}^{y+} + x\bar{e} \rightarrow \text{Me}^{(y-x)+}$ , одинаковой интенсивности для двух систем (рис. 1). Данная реакция в отличие от реакции для ионов железа протекает необратимо. Очевидно, ион  $\text{Me}^{y+}$ , присутствующий в отвале, окисляет ион  $\text{Fe}^{2+}$ , и переходит в раствор. Катализаторами данного процесса являются, очевидно, аборигенные бактерии или введенные штаммы бактерий.

По предварительным данным качественного и количественного анализов данному катиону отвечает ион  $Mn^{7+}$ .

Согласно результатам зависимости смешанного потенциала от времени выщелачивания (рис. 2) для всех исследуемых систем, за исключением системы (2), наблюдается скачок потенциала, вызванный изменением соотношения концентраций ионов железа от  $Fe^{2+} : Fe^{3+} > 1$  до  $Fe^{2+} : Fe^{3+} < 1$  (рис. 3, 4).

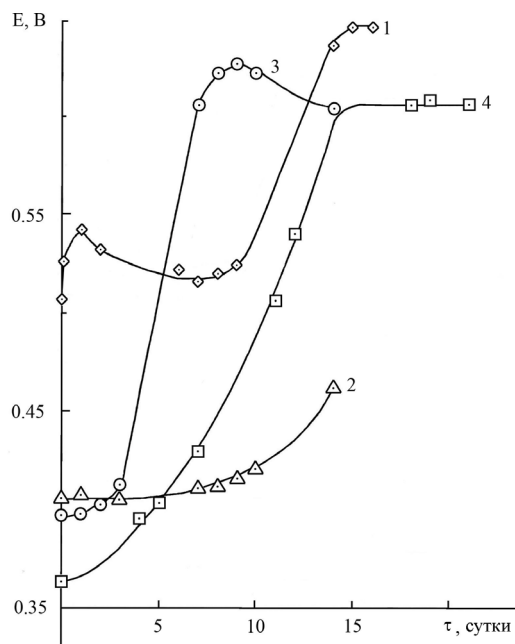


Рис. 2. Зависимость смешанного потенциала от времени выщелачивания для систем:  
 1 – отвал + 0,1н  $H_2SO_4$ ; 2 – питательная среда; 3 – отвал + питательная среда;  
 4 – отвал + питательная среда + штаммы бактерий

Незначительное изменение концентрации одного из ионов вблизи равновесных концентраций  $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$  вызывает резкое изменение величины потенциала. В данном случае наблюдается рост потенциала от 0,4 до 0,6 В. После скачка потенциала наступает его стабилизация для всех систем, кроме системы (2). Время стабилизации потенциала для систем (1) и (4) составило 14 суток, а для системы (3) – 7 суток. Стабилизация потенциала при значении 0,6 В наступает при достижении рН гидратообразования малодиссоциированных ионов  $FeOH^{2+}$ , равного 1,5 [3], и выпадении их в осадок. Для системы (2) за время эксперимента не достигается состояние равновесия  $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$ . Происходит медленное окисление ионов  $Fe^{2+}$  кислородом воздуха в отсутствие катализатора с дальнейшим выпадением в осадок  $FeOH^{2+}$ .

Изучение зависимости концентрации ионов, которую определяли по емкости полувольтны окислительно-восстановительных процессов [5], от времени выщелачивания показало, что для системы (1) (рис. 3) концентрация  $Fe^{3+}$  выше, чем  $Fe^{2+}$  на протяжении всего эксперимента.

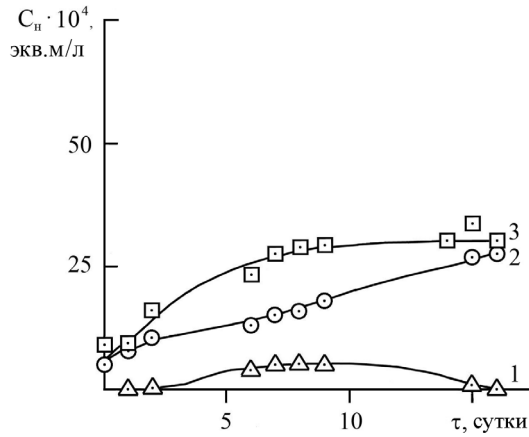


Рис. 3. Зависимость концентрации ионов от времени выщелачивания для системы отвал + 0,1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. C<sub>н</sub>, экв.м./л: 1 – Fe<sup>2+</sup>, 2 – Fe<sup>3+</sup>, 3 – Fe<sub>общ</sub>.

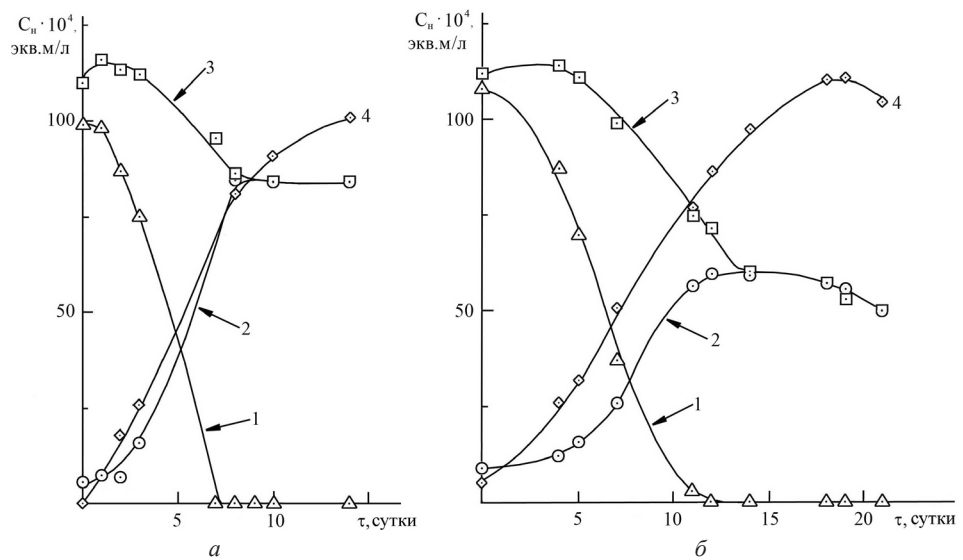


Рис. 4. Зависимость концентрации ионов от времени выщелачивания для системы отвал + питательная среда без штаммов бактерий (а) и в их присутствии (б). C<sub>н</sub>, экв.м./л: 1 – Fe<sup>2+</sup>, 2 – Fe<sup>3+</sup>, 3 – Fe<sub>общ</sub>, 4 – Me<sup>v+</sup>.

Для системы (3) (рис. 4а) скорость окисления ионов Fe<sup>2+</sup> значительно возрастает, и на 7 сутки их концентрация равна нулю. Очевидно, в присутствии питательной среды активизируются аборигенные бактерии отвала, что подтверждается работой [4]. Скорость увеличения концентрации ионов Me<sup>v+</sup> практически совпадает со скоростью изменения концентрации ионов Fe<sup>3+</sup>. Стабилизация концентрации ионов Me<sup>v+</sup> наблюдается на 14 сутки.

Введение штаммов бактерий в систему (3) (рис. 4б) не изменяет характера кривых зависимости концентрации определяемых ионов от времени выщелачивания. Для всех систем, кроме системы (1), через 4 суток наблюдается снижение общей концентрации железа ( $C_{\text{Fe(общ)}}$ ), что вызвано достижением значения рН гидратообразования малодиссоциированных ионов  $\text{FeOH}^{2+}$  и выпадением их в осадок.

На рис. 5 показана зависимость скорости изменения потенциала от времени выщелачивания для исследуемых систем.

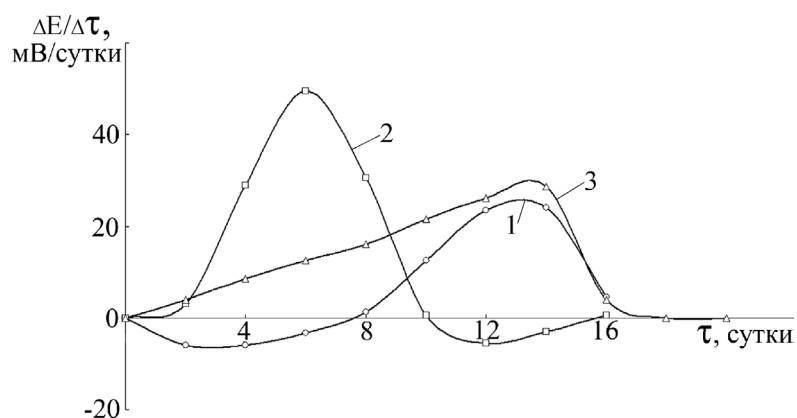


Рис. 5. Зависимость скорости изменения потенциала от времени выщелачивания для разных систем:  
 1 – отвал + 0,1н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 – отвал + питательная среда;  
 3 – отвал + питательная среда + штаммы бактерий

Максимальная скорость изменения потенциала при выщелачивании образца отвала (~ 50мВ/сутки) наблюдается для системы (2) на 6 сутки. Для систем (1) и (3) скорость изменения потенциала примерно одинаковая (25-30 мВ/сутки) и наблюдается на 14 сутки. Наличие максимумов на кривых зависимости обусловлено установлением равновесия  $\text{Fe}^{2+}_{\text{p-ор}} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}_{\text{p-ор}}$ .

Проведенные исследования показали, что при выщелачивании образца отвала наблюдается последовательное протекание трех процессов: переход ионов  $\text{Fe}^{2+}$  из отвала в раствор; окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  кислородом воздуха или штаммами бактерий; гидролиз ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с образованием малодиссоциированных ионов  $\text{FeOH}^{2+}$ . Максимальная скорость изменения потенциала, а значит и скорость выщелачивания, наблюдается для системы отвал + питательная среда, в состав которой входят ионы  $\text{Fe}^{2+}$ . В присутствии бактерий процесс выщелачивания замедляется, что частично связано [6] с образованием осадка продуктов гидролиза ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , который, очевидно, препятствует транспортным процессам на поверхности клетки.

## Литература

1. *Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes* / G.S. Hansford, T. Vargas // Hydrometallurgy. – 2001. – Vol. 59. – P. 135-145.
2. *Electrobioleaching of chalcopyrite* / Abhakumari and K.A. Natarajan // XXVI International Mineral Processing congress (MPC): Proceedings. – New Delhi (India), 2012. – P. 717.
3. *Скорцеллетти В.В.* Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1969. – 608 с.

4. Джамбек А.А., Джамбек О.И., Блайда И.А., Васильева Т.В. Электрохимическое исследование процессов химического и бактериального выщелачивания металлов // Сб. докл. II Междунар. науч.-практ. конф. «Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы». – Одесса, 2012. – С. 247-252.
5. Джамбек А.А., Джамбек О.И., Блайда И.А., Васильева Т.В., Слюсаренко Л.И. Электрохимическое исследование окислительно-восстановительных процессов, протекающих при химическом выщелачивании металлов // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, вип. 1 (45). – С. 39-43.
6. Biological oxidation of ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review on kinetic aspects / Nemati, M., Harrison, S.T.L., Hansford, G.S., Webb, C. // Biochemical Engineering Journal 1. – 1998. – P. 171-190.

Стаття надійшла до редакції 10.02.14

**О. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Т. В. Васильева,  
Л. И. Слюсаренко**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,  
Биотехнологический научно-научный центр,  
вул. Дворянская, 2, Одеса, 65082, Україна

### **ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ВИЛУДЖУВАННЯ ВІДВАЛІВ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ МЕТОДОМ ЦИКЛІЧНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ**

#### **Резюме**

Проведено електрохімічне дослідження процесу вилуджування металів з твердого техногенного субстрату методом циклічної вольтамперометрії. Встановлено залежність швидкості окислювально-відновних реакцій від складу мінеральних розчинів, присутності штамів бактерій та тривалості процесу вилуджування.

**Ключові слова:** вилуджування, відвал, циклічна вольтамперометрія.

**A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, I. A. Blayda, T. V. Vasyleva, L. I. Slyusarenko**  
Odessa National University, Biotechnological Scientific – educational Centre,  
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

### **THE STUDYING OF KINETICS OF DUMPS LEACHING OF COALCONCENTRATING WITH METHOD OF CYCLIC VOLTAMMETRY**

#### **Summary**

Electrochemical research of process of leaching of metals from firm anthropogenic substrate was carried by cyclic voltammetry method. The dependence of oxidation-reduction reactions speed from composition of mineral solutions, presence of bacterial strains and duration of leaching process is determined.

**Key words:** leaching, dump, cyclic voltammetry.