

**Фундаментальні засади органохімічного вилуговування кольорових, рідкісних та благородних металів з мінеральної природної та вторинної техногенної сировини**  
**Фундаментальные основы органохимического выщелачивания цветных, редкоземельных и драгоценных металлов с минерального природного и вторичного техногенного сырья**  
**Fundamental bases of the organochemical leaching of the metals coloured, rare-earth and precious from mineral natural and second technogenic raw material**

1. **Номер державної реєстрації теми – 0110U002211, НТУУ “КПІ” – 2319 – ф.**
2. **Науковий керівник – д.т.н., проф. Астрелін І.М., Астрелин И.М., Astrelin Igor M.**
3. **Суть розробки, основні результати.**  
**(укр.)**

Визначення механізмів взаємодії біогенних чинників з мінералами дозволяє цілеспрямовано використовувати закономірності їх взаємодії для селективного вилучення цільових елементів. Оцінку спроможності органічних кислот до реакцій вилуговування виконували за класичними термодинамічними параметрами - за зміною енергії Гіббса ( $\Delta G_f^0$ ), ентальпії утворення продуктів реакцій ( $\Delta H_f^0$ ), ентропії реакцій ( $\Delta S_f^0$ ), енергією активації процесу вилуговування ( $E_p$ ), константами рівноваги реакцій ( $K_p$ ) та енергією кристалічної ґратки цільового мінералу ( $U_{кр}$ ). Алгоритм прогнозування перебігу реакції та її енергетичної спроможності базується на визначенні йонної сили (ступеню дисоціації) органічної кислоти, рН та температури середовища, ступеню дисперсності мінеральної фази, співвідношенням твердої фази (мінералу) до рідини (розчину кислоти) та активності перемішування компонентів реакції. На створеному макеті модулятора процесів біоконверсії проведено дослідження по прискоренню перебігу реакцій за участю органічних кислот у тисячі, або навіть і мільйони разів. Завдяки такому пристрою можна досить оперативно визначити спроможність того чи іншого біогенного чинника до вилуговування мінералів, або навпаки – оцінити стійкість чи придатність окремих видів мінералів до розчинення органічними сполуками.

Поглиблене дослідження процесів біоконверсії мінеральної сировини, тобто, перетворення мінералів у водорозчинні (або нерозчинні) солі за участю органічних кислот, дозволило вирішити цілий ряд теоретичних та технологічних проблем гідрометалургійних методів видобутку цінних хімічних елементів. Використовуючи ряд чинників біологічного походження - таких органічних кислот, як лактатна, оксалатна тощо, було доведено, що завдяки своїм фізико-хімічним властивостям і за певних умов, останні забезпечують достатньо ефективно (до 90 – 95%) розкриття карбонат- та фосфатвміщуючих мінералів. Нашими дослідженнями було доведено, що стійкі до вилуговування включення самородкового золота піддаються розчиненню сульфуровмісними чинниками (тіокарбамідом) лише після попередньої декарбонізації та дефосфатизації мінералів органічними кислотами.

На основі виконаних розрахунків та аналітичних досліджень обґрунтовано фундаментальні засади принципово нової технології переробки мінеральної сировини з використанням біогенних чинників мікробного походження. Лабораторними експериментами доведено доцільність використання такої технології у гірничо-видобувній галузі.

**(рос.)**

Выяснение механизмов взаимодействия биогенных факторов с минералами позволяет целенаправленно использовать закономерности их взаимодействия с целью селективного извлечения целевых элементов. Оценку способности органических кислот к реакциям выщелачивания проводили по классическим термодинамическим параметрам – по изменению энергии Гиббса ( $\Delta G_f^0$ ), энтальпии образования продуктов реакций ( $\Delta H_f^0$ ), энтропии реакций ( $\Delta S_f^0$ ), энергии активации процесса выщелачивания ( $E_p$ ), константам равновесия реакций ( $K_p$ ) и энергии кристаллической решетки целевого минерала ( $U_{кр}$ ).

Алгоритм прогнозирования возможности выполнения реакции и её энергетической состоятельности основан на определении ионной силы (степени диссоциации) используемой органической кислоты, pH и температуры реакционной среды, степени дисперсности минеральной фазы, соотношения твердой фазы (минерала) к жидкости (раствору кислоты), а также активности перемешивания компонентов реакции. На созданном макете модулятора процессов биоконверсии минералов выполнены исследования по ускорению прохождения реакций с участием органических кислот в тысячи, или миллионы раз. Благодаря такому устройству можно оперативно определять возможность использования того или иного биогенного фактора для выщелачивания минералов, или наоборот – оценить устойчивость минералов к растворению органическими соединениями.

Углубленное исследование процессов биоконверсии минерального сырья, т.е. превращения минералов в водорастворимые (или нерастворимые) соли с участием органических кислот, позволило решить целый ряд теоретических и технологических проблем в области гидрометаллургических методов извлечения ценных химических элементов. Используя ряд экстрагентов биологического происхождения – таких органических кислот, как молочная, щавелевая и других, было установлено, что благодаря своим физико-химическим свойствам и в определенных условиях, последние обеспечивают эффективное (до 90 – 95%) вскрытие карбонат- и фосфатсодержащих минералов. Установлено, что устойчивые к выщелачиванию включения самородного золота поддаются растворению серосодержащими реагентами (тиокарбамидом) после предварительной стадии декарбонизации и дефосфатизации минералов органическими кислотами.

На основании выполненных расчетов и аналитических исследований обоснованы теоретические положения принципиально новой технологии переработки минерального сырья с использованием биогенных экстрагентов микробного происхождения. Лабораторными исследованиями подтверждена целесообразность использования такой технологии в горно-добывающей промышленности.

**(англ.)**

Investigation of the mechanisms of bioleaching minerals extractant can use their patterns for selective removal of target chemical elements. The estimation of possibility of organic acids to the reactions of lixiviating was executed after classic thermodynamics parameters – the change of energy of Gibbs ( $\Delta G^0_f$ ), enthalpy of formation of reaction products ( $\Delta H^0_f$ ), entropy of reaction ( $\Delta S^0_f$ ), energy of activating of lixiviating process ( $E_r$ ), constant of equilibrium of reaction ( $K_r$ ) and energy of crystalline grate of having a special purpose mineral ( $U_{cryst}$ ). Algorithm of prognostication of motion of reaction and it energetical possibility is based on determination of ionic force (to the degree of dissociation) of organic acid, pH and temperatures of reaction mixing, degree of dispersion of mineral phase, by correlation of hard phase (the mineral) to the liquid (the solution of acid) and activity of interfusion of reaction components.

On the created model of keyer of processes of minerals bioconversion research of him is conducted technological possibility to the acceleration of motion of reactions with participation of organic acids in thousands, or even and millions one times. Due to such device it is possible it is enough operatively to define possibility of that or other biogenic factor to lixiviating of minerals, or vice versa – to estimate firmness or fitness of separate types of minerals to dissolution organic compounds. Deep research of processes of bioconversion of mineral raw material, that, converting of minerals into soluble (or insoluble) salts with participation of organic acids, allowed to decide a number of theoretical and technological problems of hydrometallurgical methods of extraction of targets chemical elements. Using the row of factors of biological origin - such organic acids, as lactic, oxalic and others like that, it was well-proven that due to the physical and chemical properties and at certain terms, the last provide the effective (to 90 – 95%) enough opening of carbonat- or phosphatenclosings minerals. Using a number of biological factors - such organic acids as lactic, oxalic, etc., it was shown that due to their physical and chemical properties and, under certain conditions, the latter provides quite effective (90 - 95%) the disclosure of carbonate and phosphate minerals. Our studies have shown that resistant to leaching of gold becomes soluble with

sulphureous factors (thyokarbamide) only after preliminary decarbonization and dephosphatization of the minerals with organic acids. Based on the calculations and analyzes substantiated the fundamental principles of a new technology mineral processing using biogenic factors of microbial origin. Laboratory experiments demonstrated the expediency of using this technology in the mining industry.

#### **4. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності.**

- Патент на корисну модель № 64419. Пристрій для вилуговування / Астрелін І.М., Черненко В.Ю., Андруховець В.М., Сівенок Д.В. – опубл. 10.11.2011 р. Бюл. №21;
- Патент на корисну модель № 64421. Спосіб бактеріального вилуговування полі мінеральних руд / Астрелін І.М., Черненко В.Ю., Андруховець В.М., Сівенок Д.В. – опубл. 10.11.2011 р. Бюл. №21;
- Патент на корисну модель № 73356. Спосіб переробки низькоякісної фосфатної сировини / Донцова Т.А., Астрелін І.М. – опубл. 25.09.2012 р. Бюл. № 18.

#### **5. Порівняння зі світовими аналогами.**

Результати відповідають світовому рівню, а фундаментальні засади нової концепції переробки мінеральної сировини органічними кислотами мікробного походження з метою безвідходного вилуговування кольорових, рідкоземельних та благородних металів не мають аналогів у світовій практиці технології неорганічних речовин.

#### **6. Економічна привабливість для просування на ринок**

Застосування нової технологічної схеми переробки мінералів дозволяє значно знизити собівартість видобутку цінних хімічних елементів з бідної мінеральної сировини за рахунок:

- підвищення на 120% продуктивності процесу збагачення сировини шляхом декарбонізації за рахунок утворення водорозчинних солей - лактатів кальцію, магнію, заліза та марганцю, що утворюються як побічні продукти реакцій вилуговування, але мають комерційну привабливість у галузі виробництва мінеральних добрив;
- зниження витрат (на 50%) на природоохоронні заходи за рахунок відмови від використання токсичних вилуговуючих реагентів, у першу чергу – ціанідів (KCN, NaCN, HCN), та значного обмеження використання мінеральних кислот ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , HCl) і лугів (NaOH, KOH);
- підвищення (на 25%) коефіцієнта використання органічних кислот за рахунок їх регенерації при відновленні лактатів металів до металевого стану та повторного використання у технологічному циклі.
- зниження захворюваності (на 5 - 10%) серед обслуговуючого персоналу за рахунок зменшення кількості виробничих токсичних чинників та екологічно безпечних викидів.

#### **7. Потенційні користувачі (галузі, міністерства, підприємства, організації).**

Технологія вилуговування кольорових, рідкоземельних та дорогоцінних металів з використанням органічних кислот мікробного походження може застосовуватись на підприємствах гірничо-видобувної галузі України, у тому числі на підприємствах, що виробляють мінеральні добрива не лише з імпортованої, а також з бідної вітчизняної мінеральної сировини. Суттєву зацікавленість до цієї розробки можуть мати такі вагомні вітчизняні виробничі об'єднання, як: Державне Підприємство "Іршанський Гірничо - збагачувальний комбінат" (переробка ільменитових (титанових) родовищ); Державна Холдингова Компанія "Титан України"; Національна Акціонерна Компанія "Надра".

#### **8. Стан готовності розробки.**

Теоретично обґрунтована та перевірена в лабораторних умовах нова технологія переробки мінералів може бути впроваджена у виробництво після проведення додаткових

досліджень безпосередньо на цільовій мінеральній сировині галузевого підприємства (гірничо-збагачувального комплексу), переробка якої становить економічну доцільність. Розроблені та виготовлені лабораторні макети діючого технологічного обладнання створюють підґрунтя для виготовлення більш масштабованого обладнання, придатного для використання у промислових цілях.

#### 9. Існуючі результати впровадження.

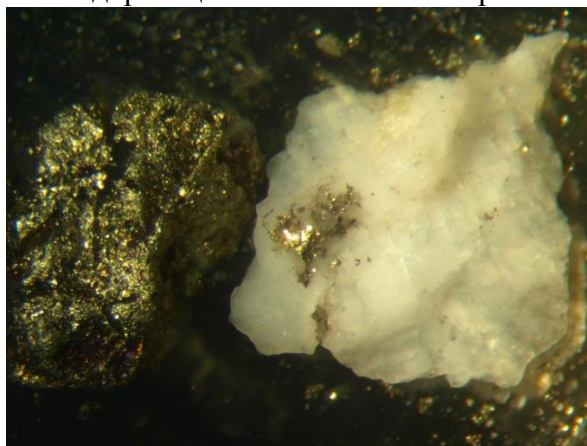
Результати роботи впроваджено спільно з Державним підприємством Сумський НДІ мінеральних добрив та пігментів у технологічну лінію цеху комплексних мінеральних добрив (м. Суми). Основні положення роботи використано на підприємстві ПАТ “Біолік” спільно з ТОВ “Грінбі Технолоджіс” (м.Ладижин, Вінницька обл.) для очищення цеоліту – мінерального наповнювача антибіотичного препарату “Біовіт” ветеринарного призначення. За матеріалами роботи підготовлена докторська дисертація за темою: “Технологія вилугування аурумвмісних мінералів та поліметалевих руд органічними кислотами мікробного походження”. Головні положення роботи викладено у підготовленій до друку монографії “Технологія органохімічного вилугування мінеральної сировини”.

#### 10. Назва організації, телефон, e-mail

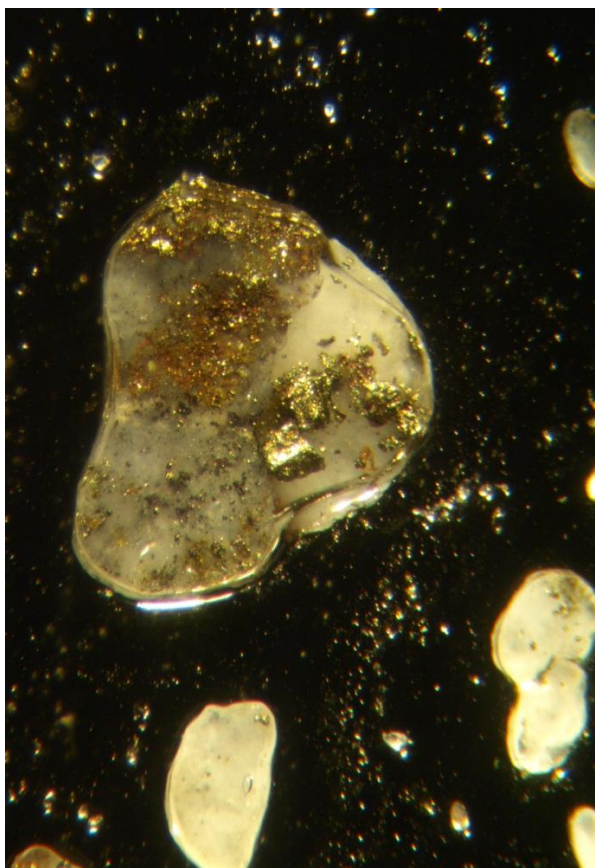
НТУУ “КПІ”, хіміко-технологічний факультет, кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології, +38(044) -454-98-85, <http://xtf.ntu-kpi.kiev.ua>



Діюча модель технологічного комплексу для біоорганічного вилугування кольорових, рідкоземельних та дорогоцінних металів з мінеральної сировини.



Загальний вигляд піриту ( $\text{FeS}_2$ ) (ліворуч) та доломітової породи ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) у полі зору під мікроскопом (збільшення 112 x) до обробки органічною кислотою. Розміри мінеральних часток становлять близько 1,5 x 2,0 мм.



Після розчинення доломіту утворюються водорозчинні солі – кальцію та магнію лактат, а у полі зору залишаються нерозчинені часточки піриту. Відбувається селективне розчинення карбонатвмісної породи (доломіту) та, відповідно, збагачується фракція золотовмісного піриту (збільшення 112 x).

#### 11. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання роботи

1. Черненко В.Ю. Термодинамічне підґрунтя екологічно безпечної технології розчинення карбонатвмісної полімінеральної сировини біогенними чинниками / В.Ю. Черненко, І.М. Астрелін // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. - 2010. - № 5 - С. 145–152.
2. Сівенок Д.В. Дослідження природної мікрофлори рудних тіл Вольногорського та Криворізького ГМК / Д.В. Сівенок, О.В. Новікова // Біотехнологія XXI століття: IV наук.-практ. конф.: тези доп., Київ, 19 – 23 квітня 2010 р. – Київ: НТУУ “КПІ”, 2010. – С. 23.
3. Сівенок Д.В. Дослідження мікроорганізмів – потенційних вилуговувачів металів з мінеральних руд / Д.В. Сівенок, О.В. Новікова // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: тези доп., Київ, 21-23 квітня 2010 р. – Київ: НТУУ “КПІ”, 2010. – С.56.
4. Бондарець Ю.А. Особливості розчинення фосфорито-глауконітової руди Амвросієвського родовища в розведеній молочній кислоті / Ю.А. Бондарець // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: тези доп., Київ, 21-23 квітня 2010 р. – Київ: НТУУ “КПІ”, 2010. – С.41.

5. Нагірняк С.В. Перспективи переробки фосфатвмісної сировини органохімічним вилуговуванням / С.В. Нагірняк // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: тези доп., Київ, 21-23 квітня 2010 р. – Київ: НТУУ “КПІ”, 2010. – С. 43.
6. Найденко С.В. Декарбонізація фосфоритів лактатною кислотою / С.В. Найденко // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: тези доп., Київ, 21-23 квітня 2010 р. – Київ: НТУУ “КПІ”, 2010. – С.30.
7. Натіна Ю.І. Поведінка зернових незбагачених фосфоритів Маневицького родовища в умовах біовилуговування органічними кислотами. / Ю.І. Натіна // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: тези доп., Київ, 21-23 квітня 2010 р. – Київ: НТУУ “КПІ”, 2010. – С.44.
8. Небога І.І. Дослідження взаємодії фосфатів рідкоземельних металів з карбоновими кислотами / І.І. Небога // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології”: тези доп., Київ, 21-23 квітня 2010 р. – Київ: НТУУ “КПІ”, 2010. – С.45.
9. Піндур М.Л. Одержання харчової фосфорної кислоти з українських фосфоритів біовилуговуванням / М.Л. Піндур // III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: тези доп., Київ, 21-23 квітня 2010 р. – Київ: НТУУ “КПІ”, 2010. – С.46.
10. Донцова Т.А. Теоретичний аналіз переробки фосфатовмісної сировини органохімічним вилуговуванням / Т.А. Донцова, І.М. Астрелін, В.Ю. Черненко, Н.М. Толстопалова // Доповіді Національної академії наук України. – 2010. - № 6. – С.124-129.
11. Донцова Т.А. Биовыщелачивание карбонатов из бедных украинских фосфоритов молочной кислотой // Т.А. Донцова, И.М. Астрелин, С.В. Найденко / Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2010. – № 11. - С. 24-29.
12. Донцова Т.А. Селективне вилуговування карбонатів з українських фосфоритів лактатною кислотою / Т.А. Донцова, О.Ф. Алексеєв, Т.І. Небога, С.В. Нагірняк // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – Київ: НТУУ “КПІ”. - 2010. – № 3. - С. 56-59.
13. Донцова Т.А. Біотехнологічні методи очищення стічних вод / Т.А. Донцова // Вода в харчовій промисловості: наук.-практ. конф. з міжнародною участю: тези доп. - Одеса: ОНАХТ. - 2010. – С. 62.
14. Небога Т.І., Взаємодія карбонових кислот з природними карбонатами / Т.І. Небога, Т.А. Донцова // Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”: тези доп., Київ, 19-21 травня, 2010 р. – Київ: НУУ ім. Т.Г. Шевченко.
15. Донцова Т.А. Разложение карбонатов украинских фосфоритов молочной кислотой / Т.А. Донцова, И.М. Астрелин, С.В. Найденко // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій: тези доп., Міжнар. наук.-техн. конф., 27-28 травня 2010 р. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2010.- С.22-23.
16. Донцова Т.А. Переробка низькоякісних фосфоритів органохімічним вилуговуванням / Т.А. Донцова, І.М. Астрелін, В.І. Супрунчук // VI Міжнародна конференція “Стратегія якості у промисловості і освіті”: тези доп., Варна, 4 - 11 червня 2010 р. – Варна: Технічний університет, 2010. - Матеріали у 4 томах. Том 1(Ч.1). - Дніпропетровськ - Варна, 2010. – С. 208-211.
17. Донцова Т.А. Переробка карбонатвмісної фосфатної сировини органічними кислотами / Т.А. Донцова, І.М. Астрелін, О.Ф. Алексеєв // Хімічна промисловість України, 2012. - № 6. - С. 14.
18. Черненко В.Ю. Экологически безопасная технология биовыщелачивания полиминералов / В.Ю. Черненко, И.М. Астрелин // Біотехнологія XXI сторіччя: IV

- Всеукраїнська наук.-практ. конф.: тези доп., Київ, 5 квітня 2012 р. – Київ: НТУУ “КПІ”, 2012. - С.127-128.
19. Марченко О.М. Дослідження стабілізованого зневодненого активного мулу станції біологічної очистки “Бортничі”. Визначення вмісту сполук заліза / О.М. Марченко, В.Ю. Черненко // Біотехнологія XXI сторіччя: IV Всеукраїнська наук.-практ. конф.: тези доп., Київ, 5 квітня 2012 р. - Київ: НТУУ “КПІ”, 2012. - С.182-183.
  20. Черненко В.Ю. Альтернативные методы переработки минералов органическими кислотами микробного происхождения / XV Міжнародна наук.-практ. конф. студентів, аспірантів і молодих учених “Екологія. Людина.Суспільство”: тези доп., Київ, 28-30 вересня 2012 р. – Київ : НТУУ “КПІ” (укладач Д.Е. Бенатов), 2012. – С.104.
  21. Донцова Т.А. Взаємодія кальцій фосфату з оксалатною кислотою / Т.А. Донцова, Т.І. Небога / Наукові вісті НТУУ “КПІ”. - 2011. - № 2 - С. 148-151.
  22. Барановська Ю.С. Поведінка лактату кальцію при мікробіологічній мобілізації фосфору з низькогатурних фосфоритів / Ю.С. Барановська, І.А. Лапінська // Хімія та сучасні технології: V Міжнародна наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених: тези доп., Дніпропетровськ, 20 – 22 квітня 2011 р. – Дніпропетровськ: ДДТУ, 2011. – Т. I. - С.460.
  23. Лапінська І.А. Застосування грибів у виробництві органомінеральних фосфорних добрив / І.А. Лапінська, Ю.С. Барановська, О.О. Слюсар // Хімія та сучасні технології: V Міжнародна наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених: тези доп., Дніпропетровськ, 20 – 22 квітня 2011 р. – Дніпропетровськ: ДДТУ, 2011. – Т. I. - С.486.
  24. Черненко В.Ю. Біогідрометалургія. Фізико-хімічні та мікробіологічні аспекти. / В.Ю. Черненко, І.М. Астрелін // Біотехнологія XXI століття: V регіональна наук.-практ. конф. викладачів, науковців, аспірантів, молодих вчених та студентів: тези доп., Київ, 26 квітня 2011 р. – Київ: НТУУ “КПІ”, 2011. – С.38.
  25. Лапінський А.В. Застосування біотехнологій для переробки українських фосфоритів у органо-мінеральні фосфатні добрива / А.В. Лапінський, І.М. Астрелін, В.Ю. Черненко // Карпатська конференція з проблем охорони довкілля: міжнародна наук.-практ. конф. “Carpathian Environmental Conference” СЕС-2011: тези доп., Мукачево, 15—18 травня, 2011 р. - Мукачево - Ужгород. – С.255-256.
  26. Лапінський А.В. Потенційні гальмуючі фактори розкладання високо карбонатних фосфоритів органічними кислотами / А.В. Лапінський, І.М. Астрелін, Г.В. Кривець, О.Б. Костюк // I Всеукраїнська наук.-техн. конф. „Хімічна технологія: наука та виробництво” : тези доп., Шостка, 7-9 листопада 2011 р. - Шостка – Суми: СУМДУ, 2011. – С.54.
  27. Черненко В.Ю. Спосіб бактеріального вилуговування бідних полімінеральних руд / Астрелін І.М., Черненко В.Ю., Андруховець В.М., Сівенок Д.В. // Патент України № 64421 від 10.11.2011.
  28. Черненко В.Ю. Пристрій для бактеріального вилуговування / І.М. Астрелін, В.Ю. Черненко, В.М. Андруховець, Д.В. Сівенок // Патент України на корисну модель № 64419 від 10.11.2011.
  29. Донцова Т.А. Спосіб переробки низькоякісної фосфатної сировини / Т.А. Донцова, І.М. Астрелін // Патент України на корисну модель № 73356. – опубл. 25.09.2012 р. Бюл. № 18.
  30. Черненко, В.Ю. Альтернативные методы переработки минералов – основа конкурентоспособности отечественных ГОК’ов / В.Ю. Черненко, И.М. Астрелин, С.Б. Шехунова, Е.В. Новикова // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22 – 23 ноября 2012 г.: в 2 ч. – Минск: БГТУ, 2012. - Ч. 1. – С.140 – 144.

31. Черненко В.Ю. Біотехнологічний шлях утилізації відвалів вугледобування / О.В. Новікова, А.Б. Шестозуб, М.Д. Волошин, В.Ю. Черненко, О.О. Фішбейн // Хімічні проблеми сьогодення: V Всеукраїнська наук. конф. студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю : тези доп., Донецьк, 14 – 17 березня 2011 р. – Донецьк: ДНУ, 2011. – С. 136.
32. Новікова О.В. Дослідження бактеріального вилуговування відвалів шахти “Степова” / О.В. Новікова, А.Б. Шестозуб, М.Д. Волошин, В.Ю. Черненко, О.О. Фішбейн // Вопросы химии и химической технологи. – 2011, №3. – С. 19 – 22.