

УДК 622.014.3:553.042

П.А. Заулочный, Г.В. Седельникова

БИОГЕОТЕХНОЛОГИЯ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Проведен обзор зарубежных исследований и практического применения бактериальных методов при подземном и кучном выщелачивании меди, урана из бедных и забалансовых руд.

Ключевые слова: биогетехнология, забалансовые руды, выщелачивание, плотность пульпы, бактерии.

Семинар № 25

P.A. Zaulochniy, G.V. Sedelnikova THE BIOGEOTECHNOLOGY AND ITS IMPLEMENTATION IN THE PROCESSES OF RAW MATERIALS REFINEMENT

The review of abroad studies and practical implementation of bacterial methods during underground and heap leaching of copper and uranium from poor out of balance ores is given.

Key words: biological geotechnology, out of balance ores, leaching, pulp density, bacteria.

Снижение качества перерабатываемого промышленностью минерального сырья, а также увеличение требований к охране окружающей среды обуславливают необходимость разработки новых технологий. Биогетехнология относится к одному из современных направлений научно-технического прогресса в области переработки минерального сырья. Применение микроорганизмов в процессах извлечения цветных и благородных металлов позволяет значительно повысить комплексность использования сырья и обеспечить эффективную охрану окружающей среды.

Наибольшее распространение биогетехнология получила при кучном

бактериальном выщелачивании бедных и забалансовых руд меди и урана, а также при чановом выщелачивании упорных концентратов благородных и цветных металлов (медных, цинковых, никель-кобальтовых и др.). С использованием микроорганизмов проводят очистку сточных вод, селективную флотацию сульфидных минералов, биосорбцию металлов и др.

В настоящее время в промышленных масштабах бактериальные методы применяются примерно в двадцати странах мира, на 40 предприятиях при подземном и кучном выщелачивании меди, урана из бедных и забалансовых руд, при переработке отходов обогатительных фабрик и горнорудных предприятий.

Впервые в промышленном масштабе в 1982 г. на медном руднике *Lo Aguirre* компании *Sociedad Minera Pudahuel* (Чили) была использована биотехнология для извлечения меди из низкосортной свежедобытой руды: дробление - формирование кучи - бактериальное выщелачивание руды с содержанием около 1% меди - извлечение меди по технологии SX-EW. Производительность предприятия

Таблица 1

Минералогический и химический состав пыли

Содержание минералов, %	Cu ₂ S	CuFeS ₂	Cu ₅ FeS ₄	Cu	CuS	FeS ₂
	16,36	2,6	2,58	1,34	0,08	1,25
Содержание элементов, %	Cu _{сумм}	Cu _{оксид.}	Fe	S	SiO ₂	As
	29,15	13,43	22,23	8,97	4,2	2,37

составляла 14 тыс. т катодной меди в год [1].

Вскоре аналогичный процесс был внедрен на 17 предприятиях, в том числе на 10 рудниках Чили, а также в США, Перу, Австралии.

Бактериальное чановое выщелачивание применяется для окисления упорных сульфидных руд и концентратов, в которых благородные металлы находятся в тонко вкрапленном состоянии в сульфидных минералах. Последующее извлечение «вскрытого» золота осуществляется с помощью цианирования остатков биоокисления. Эта технология получила название биогидрометаллургическая.

В настоящее время в мире работает около 20 промышленных биогидрометаллургических установок. Максимальную производительность 1200 т концентрата в сутки имеет завод в Ашанти (Гана) [2]. Мощностью единственной в России биогидрометаллургической установки на Олимпиадинской золотоизвлекательной фабрике ЗАО «Полюс» составляет 350-400 т/сутки. В 2008 г. планируется ввести в эксплуатацию третью очередь обогатительной фабрики (5 млн.т руды в сутки) с цехом бактериального выщелачивания производительностью 700-800 т концентрата в сутки.

Во всем мире ведутся исследования по расширению сферы применения биотехнологии. Ниже приводится обзор последних достижений в области биотехнологии минерального сырья, представленных на XXIII Международном конгрессе по обогащению

минерального сырья, проходившем в Турции в сентябре 2007 г.

Биовыщелачивание меди из пыли отражательных медеплавильных печей и конверторов завода Sarcheshmeh (Иран) исследовано в работе [3]. Применение микробиологического метода обусловлено недостатками традиционной технологии, которая предусматривает заворот пыли в «голову» процесса, что отрицательно сказывается на работе печей. Циркулирующая нагрузка приводит к преждевременному разрушению футеровки печей. При этом отмечается повышенный пылевынос и потери меди при транспортировке и перегрузке пыли. По гранулометрическому составу пыль была представлена фракциями крупностью более 80% -80 мкм.

Предпосылкой для использования бактерий является благоприятный состав пыли (табл. 1), в которой медь находится в основном в сульфидной форме, преимущественно во вторичных сульфидах (халькозин, борнит, ковелин), которые, как известно, эффективнее окисляются бактериями по сравнению с халькопиритом.

Для извлечения меди, находящейся в окисленной форме (13,43%), рекомендуется проводить растворение пыли в 0,7М растворе серной кислоты в течение 1 часа при плотности пульпы 25%. При этом извлекается около 90% растворимой меди или 38% от исходного содержания меди. Дальнейшая переработка пыли проводится с применением микробиологического выщелачивания. Химический и минералогический анализ пы-

Таблица 2

Минералогический и химический состав пыли после сернокислого выщелачивания

Содержание минералов, %	Cu ₂ S	CuFeS ₂	Cu ₅ FeS ₄	Cu	CuS	FeS ₂
	25,82	7,65	0,53	0,80	0,00	0,29
Содержание элементов, %	Cu _{сумм}	Cu _{оксид.}	Fe	S	SiO ₂	As
	27,98	3,89	29,68	8,42	7,0	0,73

ли после кислотного растворения приведен в табл. 2.

Медная пыль завода Sarcheshmeh с преимущественным содержанием халькозина является хорошим субстратом для биовыщелачивания, так как мезофильные бактерии быстро и легко разрушают данный минерал. Бактериальное выщелачивание проводилось смесью мезофильных бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* и *Thiobacillus thiooxidans* с использованием различных питательных сред (9К, НР, Norris, D1, D2).

Как показали опыты, наиболее полное извлечение меди было достигается при применении самой традиционной и распространенной среды 9К. Продолжительность процесса составляет 22 суток. При этом окислительный потенциал последовательно возрастает с 280 мВ и до 350 мВ (6 суток выщелачивания) и достигает уровня 620 мВ к 13 суткам. Извлечение меди из пыли с помощью микробиологического выщелачивания остатков химического растворения составляет 87%.

При переработке медьсодержащего сырья, в котором медь в основном представлена халькопиритом, использование мезофильных бактерий типа *Thiobacillus ferrooxidans* и *Thiobacillus thiooxidans* малоэффективно. Промышленная практика кучного выще-

лачивания показывает, что температура внутри кучи, во время процесса, может повышаться до 80°C и это губительно сказывается на бактериях.

Китайскими учеными [4] исследованы термофильные бактерии *thermoacidophilic archae*, которые могут окислять серу, пирит, халькопирит и другие минералы. При этом окислительная способность у данного вида бактерий выше, чем у мезофильных бактерий.

Объектом исследований являлась бедная руда предприятия Dahongshan, состав которой приведен в табл. 3.

Минеральный состав руды представлен следующими минералами: халькопиритом, гематитом, лимонитом, ковеллином, малахитом, биотитом, полевым шпатом, доломитом, кварцем, хлоритом и др.

Исследования по выщелачиванию проводились двумя способами: перемешиванием в агитаторе (чановое) и в режиме кучного выщелачивания в колонне.

Проведены сравнительные испытания по четырем вариантам чанового выщелачивания меди из руды в течение 12 суток: первый – раствором серной кислоты, второй – сульфатом трехвалентного железа, третий – при температуре 30 °С с применением бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* и четвертый – при температуре 65°C с

Таблица 3

Химический состав руды

Компонент	Cu	S	Fe	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Содержание, %	0,89	0,9	23,92	4,5	2,88	7,46	32,8

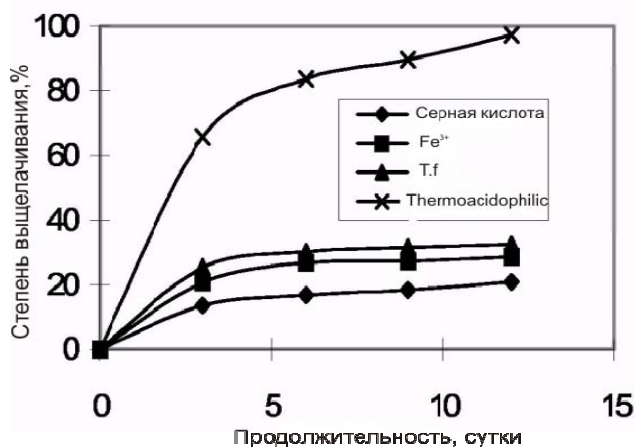


Рис. 1. Зависимость извлечения меди от продолжительности выщелачивания

применением бактерий *thermoacidophilic archae* (*thermoacidophilic chemoautotrophic bacterium* подобные *Sulfolobus acidocaldarius*). Результаты испытаний (рис. 1) показывают, что при использовании термофильных бактерий извлечение меди в раствор составляет 97,0 %, мезофильных бактерий – 32,43%. Более низкие показатели получены для сернокислого железа – порядка 26% и сернокислых растворов – 20,92 %. Растворение халькопирита прошло на 97,05 % с помощью термофильных бактерий и всего лишь на 15,43 % при использовании мезофильных бактерий.

Перколяционное выщелачивание проводилось в колонне в течение 196 дней тремя способами: с использованием монокультур *thiobacillus ferrooxidans* и *thermoacidophilic archae* и с использованием смеси мезофильных и термофильных бактерий. Причем последние (*thermoacidophilic archae*) добавлялись на второй стадии процесса.

Извлечение меди в раствор во всех трех случаях находилось на низком

уровне и составляло соответственно 22,51, 24,38 и 32,78%. Авторами работы сделан вывод о том, что перспективно проведение двухстадийного процесса бактериального выщелачивания: с использованием на первой стадии мезофильных бактерий, на второй - термофильных.

Метод бактериального окисления используется для извлечения полезных компонентов из отходов. Так, например, для извлечения кобальта из хвостов медного производства шахты Kalyadi (Индия).

Пиритные хвосты с содержанием 0,3 % кобальта предлагается перерабатывать по схеме, включающей предварительную пенную флотацию пирита для концентрирования кобальта до 1% и последующее биовыщелачивание [5].

Основной кобальтсодержащий минерал, который присутствует в перерабатываемом продукте – пирит, с небольшими включениями кварца, халькопирита, сфалерита. Для биовыщелачивания были использованы бактерии *Acidithiobacillus ferrooxidans*, выращенные на среде 9К и предварительно адаптированные к условиям выщелачивания.

В работе изучали влияние времени и плотности пульпы на выщелачивание сульфидных минералов, а также контролировали такие параметры как: Eh, pH, количество клеток, концентрацию закисного/окисного железа и кобальта. Эксперименты проводили при плотности пульпы 5 и 10% твердого. Показано, что в первые 50 дней количество клеток увеличивается, а далее – уменьшается до 2×10^8 кл/мл, pH сначала снижается от 1,8

до 1, а далее наблюдается тенденция к увеличению рН до 2,2. Окислительно-восстановительный потенциал увеличивается от исходного 470 мВ до 650 мВ в течение первых 10 суток выщелачивания и далее до 770 мВ в последующие 20 суток. Затем потенциал попеременно возрастает и снижается на протяжении всех 160 суток выщелачивания (несколько уменьшается до 680-720 мВ в период 30-60 суток и снова возрастает до максимальной величины 750-770 мВ в период 60-90 суток). Высокие значения окислительно-восстановительного потенциала свидетельствуют о наличии хороших окислительных условий. В течение 110 суток выщелачивания в бактериальном растворе количество Fe^{3+} преобладает над Fe^{2+} , а к 120 суткам количество закисного железа становится больше. Извлечение кобальта в раствор приближается к 100% для обеих изученных плотностей пульпы, причем в начальный период времени большее извлечение наблюдается при плотности пульпы 5% твердого.

Известно, что упорный характер золотосодержащих руд (слабая способность к цианированию) определяется наличием тонкой вкрапленности золота в сульфиды, а также присутствием природного углеродистого вещества (УВ) – органического углерода, обладающего сорционной активностью и способного сорбировать золото в процессе цианирования руд.

В 1991 г. Portier использовал гетеротрофные бактерии и различные *fungi*, а Amankwah – растворяющие уголь *actinomycete* и *Streptomyces setoni* для пассивации УВ. В 1993 г. Брайли с сотрудниками применил для этой цели смесь гетеротрофных бактерий, включающую *Pseudomonas maltophila*, *Pseudomonas oryzae*, *Achromobacter sp.* и *Arthrobacter sp.*

Данные виды бактерий были обнаружены в месторождениях упорных руд, содержащих УВ. Во всех исследованиях было отмечено увеличение извлечения золота после бактериальной обработки.

Исследования с применением бактерий *Streptomyces setonii* получили дальнейшее развитие для пассивации УВ в работе канадских ученых [6]. Объектами исследования являлись два типа упорного золотосодержащего сырья: флотационный концентрат (проба А) после бактериального окисления и не сульфидная углистая руда (проба Б). Пробу Б измельчали до 80% класса -0,075 мм, а проба А уже была измельчена (перед флотацией и в процессе биоокисления). Содержание золота в пробе А составляло 76,0 г/т, органического углерода 7,03%, в пробе Б соответственно 8,1 г/т и 4,51%.

Анализ ИК-спектров исследуемых проб позволил установить наличие в их составе функциональных групп C=C, а в пробе А дополнительно групп C=O. Известно, что последние менее прочные, чем группы C=C. Поэтому авторы делают предположение о том, что углеродистое вещество пробы А обладает большей способностью к пассивации по сравнению с пробой Б.

Пассивация УВ проводилась бактериями *Streptomyces setonii*, которые были предварительно выращены и адаптированы к условиям опытов. В ходе экспериментов учитывалось влияние плотности пульпы и количества кислорода на эффективность пассивации УВ. При уменьшении твердого в пульпе с 40 до 5% эффективность пассивации УВ пробы А возрастает с 38 до 80%. Похожая картина наблюдается и для пробы Б. Эффективность пассивации УВ увеличивается с 0,3% до 60% при

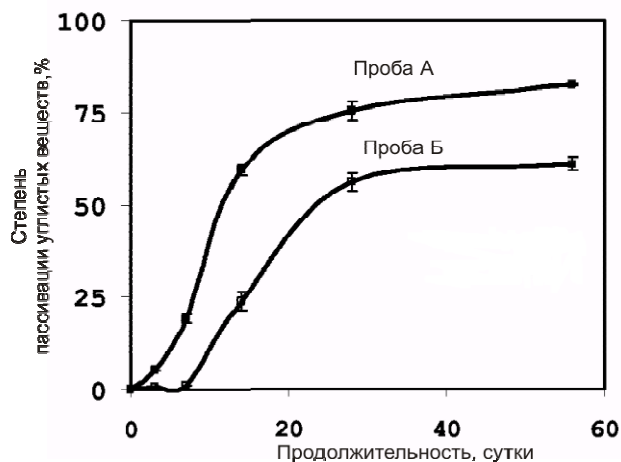


Рис. 2. Зависимость пассивации углистых веществ от продолжительности микробиологической обработки

уменьшении твердого в пульпе с 40 до 5%. Исследователи отмечают, что в очень плотной пульпе бактерии подвергаются воздействию твердых частиц, что наносит вред колонии, разрушая её, а также происходит замедление доставки кислорода к биомассе. Уменьшение количества растворенного кислорода в пульпе отрицательно сказывается на работе бактерий и, как следствие, на пассивации ими углеродистого вещества.

Для изучения фактора времени, опыты проводились в течение 56 дней в пульпе с содержанием 20% твердого. После 14 дней обработки пробы А бактериями эффективность пассивации УВ составила 59%, к концу процесса она достигала 80%. Пассивация УВ пробы Б проходила значительно хуже. В течение 7 дней обработки эффективность пассивации УВ пробы Б составила всего 1 %, за 56 дней – 60% (рис. 2).

В результате бактериальной обработки пробы А перед цианированием извлечение золота увеличивается с 81,1% до 90% при пассивации УВ на

20% и до 94% при пассивации УВ на 60%.

Проба Б значительно хуже цианируется по сравнению с пробой А (повидимому, является более упорной, чем проба А). При одинаковых показателях по пассивации УВ извлечение золота из пробы Б цианированием значительно ниже. Так при 20%-ной пассивации УВ извлечение золота составляет всего лишь 24,8%, при 40%-й пассивации – 33% и при 60% – всего лишь 51,6%.

На основании проведенных исследований авторы рекомендуют применять биопассивацию в качестве предварительного метода перед цианированием упорного золотосодержащего сырья.

Микроорганизмы находят применение не только в гидрометаллургических процессах, их используют также при обогащении минерального сырья, например, при флотации.

Известно, что действие органических и неорганических реагентов схоже с действием различного типа минеральных и жирных кислот, полисахаридов, протеинов и хелатов, вырабатываемых микроорганизмами. С учетом этого микроорганизмы могут использоваться в качестве флотационных реагентов.

Селективное разделение пирита и галенита с помощью бактерий изучено в работе [7]. Объектом исследования являлась руда предприятия Вајази (Китай). По результатам рентгенофазового анализа руда содержала следующие сульфидные минералы: пирит (45,91% Fe, 49,42% S) и галенит (85,28 % Pb, 13,2 % S). Перед экспериментами пробы измельчали до

крупности -0,074 мм и отправляли на адсорбцию бактериями *Mycobacterium phlei* (*M.p.*), выращенными на питательной среде 9К.

Экспериментальные исследования показали, что процесс адсорбции бактерий проходит довольно быстро (10-20 минут). Бактерии *M.p.*, проявляют большую склонность к адсорбции на поверхности пирита (80 %), по сравнению с галенитом (20 %).

Плотность пульпы оказывает существенное влияние на адсорбцию бактерий. При концентрации минералов в пульпе ниже, чем 2,0 г/л, адсорбционная эффективность бактерий очень низка для обоих минералов. С увеличением концентрации минералов, увеличивается адсорбция бактерий на поверхности минералов. Наилучшая селективность наблюдалась при концентрациях минералов 6,0 г/л.

Отмечается обратно пропорциональная зависимость степени адсорбции от количества клеток бактерий. Степень адсорбции бактерий на поверхности пирита уменьшается с 90,28 % до 74,52 % при увеличении биомассы с 0,5 г/л до 4 г/л, а адсорбционная способность по отношению к галениту уменьшается с 35,42 % до 9,31 %.

При $pH < 4$ наблюдается высокая и почти одинаковая адсорбция бактерий на поверхности пирита и галенита. При этом селективное разделение минералов не обеспечивается. При увеличении pH среды до 4-5, адсорбция бактерий на поверхности галенита резко снижается до 20 - 30%, тогда как на пирите адсорбция снижается очень незначительно (80-89 %). Относительно низкая адсорбция бактерий на галените и высокая на пирите сохраняется в широкой области $pH = 5-12$.

Степень адсорбции повышается с увеличением температуры и достигает экстремального значения при 40°C, а дальше резко падает. Оптимальная температура для процесса составляет 28-32°C. В этом интервале температур бактерии имеют максимальную активность. Отмечается, что чрезмерное повышение температуры приводит к образованию пленки гидроокиси железа на поверхности минералов и ухудшает процесс адсорбции бактерий.

В зависимости от скорости перемешивания, степень адсорбции сначала повышается с увеличением числа оборотов мешалки и достигает максимума при 600 об/мин, дальнейшее увеличение оборотов приводит к снижению степени адсорбции бактерий. Наилучшие показатели по селективной адсорбции бактерий составляют – 91,22 % и 11,22 % соответственно для пирита и галенита.

Приведенный обзор зарубежных исследований свидетельствует о перспективности применения бактерий в процессах переработки минерального сырья цветных и благородных металлов: кучного выщелачивания меди из бедных руд, чанового выщелачивания упорных золотосульфидных руд и концентратов, извлечения ценных компонентов из отходов горно-металлургического комплекса, флотации руд цветных металлов, пассивации углеродистого вещества перед цианированием и др. Применение биогеотехнологий позволяет вовлечь в переработку бедное и труднообогатимое минеральное сырье благородных и цветных металлов, повысить комплексность его переработки и извлечение полезных компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамов Э.В., Панин В.В. Биотехнология металлов, М.: «Учеба», 2003.
2. Седельникова Г.В., Савари Е.Е., Ким Д.Х. Использование биотехнологии – перспективный путь вовлечения в эксплуатацию месторождений с упорными рудами золота. Горный журнал, 2006, №10.
3. Oliazadeh M., Massinaie M., Bagheri A.S. Biological copper extraction from melting furnaces dust of Sarcheshmeh copper mine. In Proceedings of XXIII International mineral processing congress. Istanbul, Turkey 3-8 September 2006, v.2, p.1388-1387.
4. Zou P., Zhang W.B., Lei T., K J. Wang. Study on bioleaching of primary chalcopyrite ore with thermoacidophilic archae. In Proceedings of XXIII International mineral processing congress. Istanbul, Turkey 3-8 September 2006, v.2, p.1293-1297.
5. Thomas J., Subramanian S., Ulla M.S. R., Louis K.T., Gundewar G.S.. Studies on the biodissolution of cobaltic pyrite from copper tailings. In Proceedings of XXIII International mineral processing congress. Istanbul, Turkey 3-8 September 2006, v.2, p.1329-1333.
6. Amankwah R. K., Yen W.-T. Effect of ore type on microbial degradation of carbonaceous matter in refractory gold ores. In Proceedings of XXIII International mineral processing congress. Istanbul, Turkey 3-8 September 2006, v.2, p.1298-1302.
7. Wei D.Z., Shen Y.B., Zhu Y.M.. Adsorptive characteristics of mycobacterium phlei on the surface of pyrite and galena. In Proceedings of XXIII International mineral processing congress. Istanbul, Turkey 3-8 September 2006, v.2, p.1318-1323. **ГИАБ**

Коротко об авторах

Заулочный П.А. – аспирант,
Седельникова Г.В. – доктор технических наук, зам. директора,
Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов" (ЦНИГРИ), tsnigri@tsnigri.ru



ДИССЕРТАЦИИ

ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Автор	Название работы	Специальность	Ученая степень
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ			
ГЛАДЫШЕВ Владислав	Квалиметрическая оценка запасов месторождений медно-никелевых руд	25.00.16	к.т.н.

Владимирович			
--------------	--	--	--