

УДК 579,66

Т.С. Хайнасова

**ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИАЛЬНО-ХИМИЧЕСКОГО
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ
ИЗ СУЛЬФИДНОЙ РУДЫ КОБАЛЬТ-МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАНУЧ**

*Исследованы окислительные процессы с использованием автохтонной ассоциации ацидофильных хемолитотрофных мезофильных микроорганизмов *A. ferrooxidans* и *A. thiooxidans* в отношении ионов закисного железа, элементарной серы и сульфидной руды. Выявлено превалирующая активность микробной ассоциации в отношении закисного железа и сульфидной кобальт-медно-никелевой руды. В процессе исследования кинетики бактериально-химического выщелачивания богатой сульфидной кобальт-медно-никелевой руды с высоким содержанием пирротина установлено, что можно добиться следующей степени извлечения ценных металлов: до ~56% никеля, ~7% меди, до ~54% кобальта. При увеличении плотности пульпы от 4,76% до 9,09% твердого вещества степень выщелачиваемости металлов снижается. Дополнительное внесение ионов закисного железа практически не влияет на селективное извлечение никеля и кобальта, в отличие от меди, способствуя вскрытию халькопирита и увеличивая концентрацию металла в растворе на 23,49%.*

Ключевые слова: бактериально-химическое выщелачивание, ацидофильные хемолитотрофные бактерии.

Биогеотехнология металлов подразумевает использование хемолитотрофных микроорганизмов, источниками энергии для которых служат неорганические соединения, с целью окисления сульфидных минералов и перевода целевых компонентов (металлов) в растворенное состояние (Каравайко и др., 1972). Бактериально-химические процессы с использованием микроорганизмов служат альтернативным способом извлечения ценных компонентов в связи с возрастающими требованиями к охране окружающей среды. В настоящее время бактериальные методы получили широкое применение порядка в двадцати странах (Заулочный, Седельникова, 2009). Развитие и оптимизация данной технологии является одной из первостепенных задач со-

временных отечественных и иностранных исследований. С целью изучения кинетики извлечения никеля, меди и кобальта из сульфидной руды бактериально-химическим способом проводили биовыщелачивание кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч в мезофильных условиях в одностадийном периодическом режиме. Исследование включало бактериально-химические (БХВ) и химические (ХВ) (с подавлением развития аборигенной микрофлоры) процессы с добавлением ионов Fe^{2+} и без.

Основная роль микроорганизмов состоит в окислении Fe^{2+} , элементарной серы и восстановленных ее соединений, сульфидных минералов. Детальное изучение этих процессов позволяет оценить вклад микроорганизмов в растворение металлов и способст-

вует развитию микробных технологий в комплексном освоении минерального сырья.

С целью исследования возможности бактериально-химического выщелачивания никеля, меди и кобальта из сульфидной руды и кинетики данного процесса проводились эксперименты по окислительной активности.

Материалы и методы

В качестве объекта для исследования брали богатую сульфидную руду кобальт-медно-никелевого месторождения Шануч. Известно, что при использовании привнесенного микробного компонента в ходе процесса начинают преобладать именно выделившиеся аборигенные штаммы микроорганизмов, поэтому инжиниринг биовыщелачивающих микроорганизмов не имеет большого приоритета (Battaglia-Brunet et al., 1998; Watling, 2006). В связи с этим процесс осуществляли с использованием ассоциаций ацидофильных мезофильных хемолитотрофных микроорганизмов (ОБВ), выделенную ранее из окисленной руды кобальт-медно-никелевого месторождения Шануч и культивируемую на используемом в исследовании аналогичном полиметаллическом субстрате в реакторных условиях с периодическим перемешиванием, а также в колбах Эрленмейера объемом 250 мл, 800 мл.

Исследование окислительной активности автохтонной ассоциации микроорганизмов ОБВ осуществляли в лабораторных условиях в периодическом режиме в колбах Эрленмейера объемом 250 мл на качалке при перемешивании ~140 об/мин в мезофильных условиях (30 ± 2 °C). Процесс включал окисление: 1) ионов двухвалентного же-

леза при использовании среды Сильвермана и Люндгрена (9К) (Каравайко и др., 1989), 2) окисление элементарной серы при использовании модифицированного варианта среды Ваксмана с заменой сульфатных форм соединений на хлоридные (Каравайко и др., 1989) и 3) окисление сульфидной руды кобальт-медно-никелевого месторождения Шануч (при плотности пульпы 4,76 % твердого вещества) с использованием раствора солей среды 9К без добавления ионов закисного железа.

Исследование по бактериально-химическому выщелачиванию включало **бактериально-химические** (БХВ) и **химические** (ХВ) (контрольные, с подавлением развития аборигенной микрофлоры) **процессы выщелачивания с добавлением и без ионов закисного железа** в одностадийном периодическом режиме. Использование в процессе ионов закисного железа рассматривали как легкодоступный источник энергии для микроорганизмов, а также источник дополнительной регенерации Fe^{3+} -окислителя в выщелачивающей пульпе. Проведение данных процессов осуществлялось аналогичным образом: в колбах Эрленмейера объемом 250 мл, на качалке при перемешивании ~140 об/мин в мезофильных условиях (30 ± 2 °C). Рабочий объем пульпы составлял 165 мл. В состав жидкой фазы (ж.ф.) входил раствор минеральных солей среды 9К с добавлением ионов Fe^{2+} в концентрации порядка 9 г/л и *без них* и культура микроорганизмов ОБВ. Соотношение объема посевной культуры к объему соответствующей среды составляло 1:4 (30 мл культуры + 120 мл среды). На-

Минералогический и химический составы сульфидной руды кобальт-медно-никелевого месторождения Шануч

№ п/п	Основной минералогический состав		Химический состав	
	Минерал	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
1	Пирротин ($Fe_{1-x}S$)	85—90	Никель (Ni)	7,38
2	Пентландит ($(Fe,Ni)_9S_8$)	5—6	Медь (Cu)	0,97
3	Халькопирит ($CuFeS_2$)	2—5	Кобальт (Co)	0,17
4	Виоларит ($FeNi_2S_4$)	0,2—0,5	Оксид железа (Fe_2O_3)	48,7

веска руды — 15 г. Плотность пульпы — 1:10 (9,09 % твердого вещества). Подкисление пульпы не осуществляли с целью выяснения сероокисляющей активности микроорганизмов, начальный уровень кислотности ж. ф. — 1,82. В контрольных процессах химического выщелачивания использовали раствор минеральных солей среды 9К (с Fe^{2+} и без него) и руду с добавлением бактерицидной смеси. Состав смеси: 2 %-й тимол + 95 %-й этанол (1:1) (5 мл на 100 мл среды). Продолжительность выщелачивания составляла 15 суток.

Воспроизводимость результатов для всех окислительных процессов обеспечивали проведением экспериментов в трех повторах. Кинетику процесса исследовали путем периодического контроля pH с помощью портативного pH-метра Hanna HI 98103, Eh — портативным Eh метром Hanna HI 98120. Изменение концентрации численности микроорганизмов определяли прямым подсчетом под микроскопом ЛОМО-МИКМЕД 5 с фазово-контрастным устройством. Концентрацию ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Feобщ измеряли комплексометрически с Трилоном Б (Резников и др., 1970). Концентрацию сульфат-иона в растворе определяли титрованием с $BaCl_2$ (Резников и др., 1970). Определение целевых металлов при исследовании

окисления руды ионы Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} в жидкой фазе и содержания их в твердой фазе осуществляли на атомно-абсорбционном спектрофотометре 62000 Shimadzu.

Результаты

Используемая в работе сульфидная полиметаллическая руда является богатым никелевым концентратом и характеризуется высоким содержанием пирротина. Химический и приблизительный минералогический состав (по материалам отчета по совместной работе МИСИСа и ИНМИ, 2001) представлен в таблице.

На основании анализа ПЦР было подтверждено присутствие в используемой в исследовании ассоциации микроорганизмов представителей рода *Acidithiobacillus* sp.: *A. ferrooxidans* и *A. thiooxidans*.

Исследование окислительной активности смешанной ассоциации *A. ferrooxidans* и *A. thiooxidans* осуществляли в отношении ионов закисного железа, элементной серы и сульфидной руды.

Окисление ионов закисного железа осуществляли при использовании различных начальных значений концентраций Fe^{2+} (4,5 г/л, 9 г/л, 18 г/л). При окислении железа в процессе принимала участие только бактерия *A. ferrooxidans* и обнаруживала высокую железокисляющую активность. Так окисление соответствующей концентрации железа со-

ставило 30 ч, 39 ч, 57-58 ч для вариантов с концентрацией Fe^{2+} 4,5 г/л, 9 г/л, 18 г/л.

При разрушении пирротина образуется элементарная сера, которая в биовыщелачивающих процессах удаляется биотическим путем. Элементарная сера для ассоциации явилась единственным источником энергии только для *A. ferrooxidans*, так как при пересеве на содержащую серу среду *A. thiooxidans* не было обнаружено. При исследовании окислительного процесса трехсуточной и шестисуточной культурой в отношении S^0 (при начальной ее концентрации 10 г/л) *A. ferrooxidans* характеризовалась слабой сероокисляющей активностью. За 13 суток соответственно для каждого возраста культуры образовалось 451 мг/л и 655 мг/л сульфат-иона.

Исследование сульфидоокисляющей активности проводили с использованием ассоциации *A. ferrooxidans* и *A. thiooxidans* и сульфидной руды кобальт-медно-никелевого месторождения Шануч при плотности пульпы твердого вещества 4,76 % в течение 15 суток. Возможность окислительной активности оценивали по интенсивности изменения основных параметров процесса: pH, Eh, численности микробных клеток в 1 мл, концентрации ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Feобщ, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} . Высокая численность микроорганизмов ($\sim 10^8$ - 10^9 кл/мл), значительное подкисление пульпы (на вторые сутки от 3,01 до 2,51 ед. pH после уменьшения кислотности раствора от 1,94 до 3,01 мВ) и перевод ионов железа в трехвалентную форму указывает на высокую сульфидоокисляющую активность. При этом окислительный процесс происходит при низких значениях окислительно-восстано-

вительного потенциала (не превышая 514 мВ). Процесс извлечения целевых металлов явился селективным для никеля и кобальта. За 15 суток бактериального окисления руды концентрация металлов в растворе составила 1887 мг/л никеля, 21,21 мг/л меди и 42,05 мг/л кобальта, 870 мг/л трехвалентного железа, что составляет $Ni^{2+} = 56,15$ %, $Cu^{2+} = 4,80$ %, $Co^{2+} = 54,13$ %, $Fe^{3+} = 3,78$ %.

При проведении бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч с добавлением и без добавления ионов закисного железа, но уже при плотности пульпы 9,09 % твердого вещества в течение 15 суток установили, что выщелачивание пирротинсодержащей руды как и в варианте с сульфидоокислением характеризуется повышением значений pH жидкой фазы до ~ 3 и выше. При этом в процессе с добавлением сернокислого железа защелачивание среды происходило не так интенсивно и максимальные значения pH спустя сутки составляли 2,55 ед. pH и 2,29 для БХВ и ХВ соответственно. В условиях окисления без добавления железа pH составляли для БХВ 2,88 ед. pH и для ХВ 3,78 ед. pH.

Процесс разрушения кобальт-медно-никелевой руды за установленный период происходил при низких значениях окислительно-восстановительного потенциала, в частности из-за невысокой концентрации Fe^{2+}/Fe^{3+} в растворе, не превышая 556 мВ — для процесса без Fe и 572 мВ — для процесса с железом.

С целью выяснения потенциальной способности в отношении сульфидной серы при повышенной плотности пульпы в ходе экспери-

ментов подкисление не осуществляли. В связи с этим поддержание железа в растворенном состоянии ограничивалось, и концентрация общего железа не превышала ~1 г/л для БХВ без железа. В случае процесса с серноокислым железом в растворе концентрация общего Fe уменьшалась до 3,12 г/л и только к концу процесса (12 сутки) наблюдался его прирост (до 3,71 г/л). Таким образом, при выщелачивании железо явилось второстепенным показателем процесса разрушения рудного субстрата.

Процесс осуществлялся в условиях с достаточно высокой численностью клеток. Концентрация микроорганизмов возрастала от $\sim 10^8$ до $\sim 10^9$ кл/мл. Присутствие дополнительного источника энергии существенно не влияло на колебание числа клеток микроорганизмов в растворе. В сравнении с процессом без дополнительного добавления Fe, вероятно, наоборот, ионы Fe ингибирует процесс бактериального выщелачивания металлов, сокращая численность планктонных форм бактерий в растворе.

Поскольку важным аспектом в интенсификации и оптимизации процесса является достижение максимального контакта с рудой, то внесение ионов закисного железа — легкодоступного источника энергии для микроорганизмов, возможно, способствует откреплению микроорганизмов от субстрата, а наличие высокой концентрации железа в растворе приводит к сокращению числа бактерий и удлинению адаптации микроорганизмов в процессе БХВ. Однако, в целом, резких изменений в стратегии поведения клеток обнаружено не было.

Степень извлечения целевых металлов в продуктивный раствор в

процессе бактериально-химического выщелачивания и абиотического химического (с подавлением развития аборигенной микрофлоры) составила:

1) БХВ без железа: $\text{Ni}^{2+} = 42,73 \%$, $\text{Cu}^{2+} = 5,57 \%$, $\text{Co}^{2+} = 47,06 \%$,
2) БХВ с железом: $\text{Ni}^{2+} = 44,08 \%$, $\text{Cu}^{2+} = 7,28 \%$, $\text{Co}^{2+} = 47,06 \%$,
3) ХВ без железа: $\text{Ni}^{2+} = 12,78 \%$, $\text{Cu}^{2+} = 0,00 \%$, $\text{Co}^{2+} = 10,38 \%$,
4) ХВ с железом: $\text{Ni}^{2+} = 6,99 \%$, $\text{Cu}^{2+} = 0,02\%$, $\text{Co}^{2+} = 5,04\%$. Таким образом, при анализе бактериально-химического выщелачивания присутствие ионов железа в растворе (при начальной концентрации 6,49 г/л Fe^{2+} и 0,37 г/л Fe^{3+}) преимущественно не влияло на извлечение никеля и кобальта в отличие от ситуации с медью. В ходе бактериально-химического выщелачивания микроорганизмы способствовали растворению и поддержанию большей концентраций никеля и кобальта в растворе во времени преимущественно в процессе без дополнительного внесения Fe^{2+} . При этом присутствие железа (в начале процесса в форме ионов Fe^{2+}) в растворе, в конечном счете, не оказывает существенного влияния на конечный выход никеля, повышая степень извлечения металла всего на 3,06 %, и вообще не влияет на извлечение кобальта. Однако ионы железа способствовали большему выщелачиванию меди, увеличивая концентрацию данного металла в продуктивном растворе на 23,49 %.

Полученные данные свидетельствуют о том, что основная функция микробной ассоциации *A. ferrooxidans* и *A. thiooxidans* состояла в окислении ионов закисного железа и сульфидной руды (сульфидной серы), но не в отношении элементной серы. При бактериально-химических

процессах при большей плотности пульпы (9,09 % твердого вещества) дополнительное внесение ионов закисного железа на селективное извлечение никеля и кобальта практически не влияет. Наличие железа в пульпе непременно благоприятно сказывается на извлечении меди. Таким образом, ионы железа в оп-

ределенной концентрации способствуют разрушению медьсодержащего халькопирита. В сравнении процессов бактериально-химического выщелачивания при плотности пульпы 4,76 % и 9,09 % твердого вещества извлечение металлов выше при меньшей концентрации руды в рабочем растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заулочный П.А., Седельникова Г.В. Биоготехнология и ее использование в процессах переработки минерального сырья // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2009. № 6. С. 382—389.

2. Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голломзик А.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. М.: Наука, 1972. 248 с.

3. Под ред. Каравайко Г.И., Росси Дж., Агате А., Грудев С., Авакян З.А. Биоготехнология металлов. М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1989. 375 с.

4. *Материалы* отчета «Разработка комбинированной технологии переработки медно-никелевых руд месторождения Шануч» совместной работы МИСИСа и ИНМИ, 2001. С. 3—137.

5. Battaglia-Brunet F., d'Hugues P., Cabral T., Cezac P., Garcia J.L., Morin D. The mutual effect of mixed thiobacilli and leptospirilli populations on pyrite bioleaching // Minerals engineering, 1998. V. 11. № 2. P. 195—205.

6. Watling H. The bioleaching of sulfide minerals with emphasis on copper sulfide – a review // Hydrometallurgy, 2006. V. 84. P. 81—108. **ТАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРЕ

Хайнасова Татьяна Сергеевна – младший научный сотрудник, khainasova@yandex.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения РАН.



Главный инвестор книгоиздания – книжная торговля.