

УДК 66.061.34 + 579.66

О.О. ЛЕВЕНЕЦ

Бактериально-химическое выщелачивание сульфидной кобальт-медно-никелевой руды при разных плотностях пульпы

Исследовано бактериально-химическое выщелачивание сульфидной кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч (Камчатка) при разных плотностях пульпы ($T : Ж 1 : 5, 1 : 3, 1 : 2$) в мезофильных условиях. В качестве микробного инокулята использована аборигенная мезофильная ассоциация хемолитотрофных бактерий, выделенная из зоны окисления кобальт-медно-никелевого месторождения Шануч и состоящая из *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Sulfobacillus* sp. Наивысшие показатели извлечения металлов достигнуты при $T : Ж 1 : 5$ (67,8 % Ni; 28,3 % Cu; 59,2 % Co). Также показано, что с повышением плотности пульпы растет доля химического выщелачивания.

Ключевые слова: бактериально-химическое выщелачивание, сульфидная руда, плотность пульпы, извлечение металлов.

Bacterial-chemical leaching of sulfide cobalt-copper-nickel ore under different pulp densities.
O.O. LEVENETS (Research Geotechnological Center, FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky).

*Bacterial-chemical leaching of sulfide cobalt-copper-nickel ore from Shanuch deposit (Kamchatka) under different pulp densities (solid : liquid 1 : 5, 1 : 3, 1 : 2) and mesophilic conditions was investigated. The indigenous mesophilic consortium of chemolithotrophic bacteria isolated from the oxidation zone of cobalt-copper-nickel Shanuch deposit and consisted of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Sulfobacillus* sp. was used as a microbial inoculum. The highest amounts of metal extraction were achieved at pulp density 1 : 5 (67.8 % Ni; 28.3 % Cu; 59.2 % Co). The research results showed also that the fraction of chemical leaching increases with rise of pulp density.*

Key words: bacterial-chemical leaching, sulfide ore, pulp density, metal extraction.

Сульфидные руды, содержащие никель и медь, обычно перерабатывают путем флотации с получением концентратов, направляемых затем на высокотемпературную переработку. Альтернативные технологии, такие как биовыщелачивание, обладают высоким потенциалом благодаря снижению капитальных затрат и вредного воздействия на окружающую среду [3]. Более 50 % никеля добывается из сульфидных руд. Пентландит $[(Fe, Ni)_9S_8]$ – наиболее экономически значимый сульфидный минерал никеля – часто ассоциирован с другими сульфидами: пирротином ($Fe_{1-x}S$), пиритом (FeS_2), халькопиритом ($CuFeS_2$). Все эти минералы могут быть выщелочены при помощи хемолитотрофных микроорганизмов. Однако особенности таких руд, обусловленные их минеральным составом и некоторыми физико-химическими параметрами, могут являться лимитирующим фактором в биогидрометаллургических процессах [4]. Пирротин может составлять от 10 до 50 % сульфидных компонентов никелевых сульфидных руд. Соответственно, он играет значительную роль в химии выщелачивания [7].

В кислых условиях пирротин достаточно быстро разрушается с образованием Fe^{2+} и H_2S :



ЛЕВЕНЕЦ Ольга Олеговна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник (Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский). E-mail: leveolga@yandex.ru

Также может происходить неполное окисление пирротина с образованием серы:



Железо может образовывать нерастворимые осадки в виде ярозита $[\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ (где $\text{M} - \text{H}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$), швертманнита $[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4]$, гетита (FeOOH), ферригидрита $[\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})]$, гематита (Fe_2O_3) [4]. Двухвалентное железо служит источником энергии для железоокисляющих микроорганизмов в пульпе выщелачивания, окисляется ими до трехвалентного, которое, в свою очередь, активно окисляет сульфидные минералы. Микроорганизмы, используемые в биовыщелачивании, также способны окислять элементарную серу до серной кислоты, тем самым поддерживая благоприятные для данного процесса кислые условия.

В ходе исследования биовыщелачивания никельсодержащих отработанных катализаторов (spent catalyst) умеренными термофилами установлено, что извлечение никеля практически одинаково при плотностях пульпы 5 и 10 %, при этом потребление кислоты пульпой заметно выше во втором случае [6]. Изучение биовыщелачивания низкосортной медной руды при разных плотностях пульпы (5, 10, 15, 20, 30 % (масса/объем)) показало, что повышение ее плотности до 20 % не оказывает отрицательного влияния на рост микроорганизмов, что подтверждается максимальным значением соотношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при данной плотности пульпы [5]. Дальнейшее сгущение пульпы ведет как к снижению соотношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, так и к замедлению роста бактерий вследствие ухудшения диффузии кислорода в среде.

В настоящей работе рассматривается процесс бактериально-химического выщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч (Камчатка). Цель исследования – выявление оптимальной плотности пульпы выщелачивания данной руды в условиях перемешивающего реактора.

Материалы и методы

Использован образец сульфидной кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч. Содержание рудных минералов – 60–65 %, из которых 85–90 % – пирротин, 5–6 – пентландит, 2–5 – халькопирит, 0,2–0,5 % – виоларит. Содержание металлов: Ni – 3,14 %, Cu – 0,55, Co – 0,10 %. Степень измельчения ~44 мкм.

В качестве инокулята служила автохтонная мезофильная ассоциация хемолитотрофных микроорганизмов, выделенная из зоны окисления месторождения Шануч. Ассоциация выращена на сульфидной кобальт-медно-никелевой руде данного месторождения в питательной среде Сильвермана–Люндгрена 9К [1] без железа (соотношение массы руды к объему питательной среды – 3 %). Культивирование осуществляли в стационарных колбах при комнатной температуре. В состав ассоциации входили преимущественно *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Sulfobacillus* sp. (по данным ПЦР-диагностики).

Количество бактериальных клеток в жидкой фазе пульпы во всех экспериментах определяли прямым подсчетом в микроскопе с фазово-контрастной насадкой «МИКРОМЕД 3 вар. 3-20» (Россия). Количество клеток в 1 мл среды рассчитывали по формуле

$$X = N_m \cdot 1,22 \cdot 10^7,$$

где X – число клеток в 1 мл, N_m – среднее арифметическое число клеток в m полях зрения.

Коэффициент $1,22 \cdot 10^7$ рассчитан с учетом объема анализируемой пробы 2 мкл, площади покровного стекла 324 мм^2 и площади поля зрения $0,0132 \text{ мм}^2$. Величины pH и Eh (окислительно-восстановительный потенциал) измеряли с помощью портативного мультимонитора pH и Eh «Kelilong PH-099-KL» (Германия). Концентрацию ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в жидкой фазе пульпы определяли методом комплексонометрического титрования трилоном Б [2].

Определение никеля, кобальта и меди в жидкой и твердой фазах осуществляли атомно-абсорбционным методом при помощи спектрофотометра «6300 Shimadzu» (Япония). Используются следующие методики количественного химического анализа: «Определение Cu, Zn, Cd, Bi, Sb, Pb, Co, Ni, Fe и Mn атомно-абсорбционным методом в твердых сыпучих материалах, НСАМ методика № 155-ХС-1 в пламени ацетилен–воздух», «Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-абсорбционным методом М-03-505-119-08».

Условия эксперимента. Эксперимент проводили в реакторе с механической мешалкой (≈ 120 об/мин). Соотношение культуры и свежей питательной среды – 1 : 4. Параметры пульпы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры пульпы в процессе биовыщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды при разных плотностях пульпы

Плотность пульпы (Т : Ж)	Объем инокулята, мл	Объем питательной среды 9К без Fe, мл	Масса руды, г	Объем пульпы при плотности руды 3,15 см ³
1 : 5	350	1400	350	$1750 + 350/3,15 \approx 1861$
1 : 3	330	1320	550	$1650 + 550/3,15 \approx 1825$
1 : 2	320	1280	800	$1600 + 800/3,15 \approx 1854$

Температура составляла 28 ± 1 °С. Пульпу не подкисляли. Испарения восполняли дистиллированной водой, объем раствора, отобранный на химический анализ, – питательной средой 9К без Fe. Продолжительность опыта – 28 сут.

Измерения рН, Eh, количества клеток в растворе, Fe³⁺/Fe²⁺ производили 1 раз в сутки. Измерения концентрации Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ – в 1-е, 3-и, 8-е, 14-, 21-, 28-е сутки.

Результаты и обсуждение

График изменения Eh жидкой фазы пульпы (рис. 1) наглядно демонстрирует разницу в интенсивности выщелачивания при разных плотностях пульпы. Окислительно-восстановительный потенциал отражает особенности окислительно-восстановительных реакций, протекающих в пульпе в процессе биовыщелачивания, в котором ионы Fe³⁺/Fe²⁺ являются доминирующей окислительно-восстановительной парой. Значение Eh в начале процесса во всех трех случаях снижается в среднем на 100 мВ в результате низкой концентрации Fe³⁺ и постепенного перехода в раствор Fe²⁺ из разрушаемых сульфидов. Затем Fe²⁺ окисляется железобактериями до Fe³⁺, что отражается в увеличении Eh.

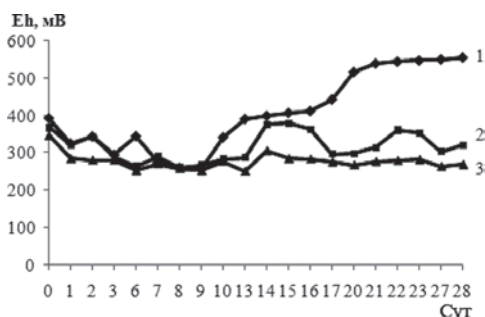


Рис. 1. Изменение окислительно-восстановительного потенциала в жидкой фазе пульпы в процессе биовыщелачивания сульфидной руды при разных плотностях пульпы (Т : Ж): 1 : 5 (1), 1 : 3 (2), 1 : 2 (3)

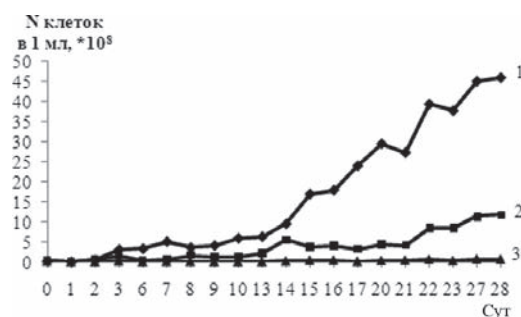


Рис. 2. Изменение количества бактериальных клеток в жидкой фазе пульпы в процессе биовыщелачивания сульфидной руды при разных плотностях пульпы (Т : Ж): 1 : 5 (1), 1 : 3 (2), 1 : 2 (3)

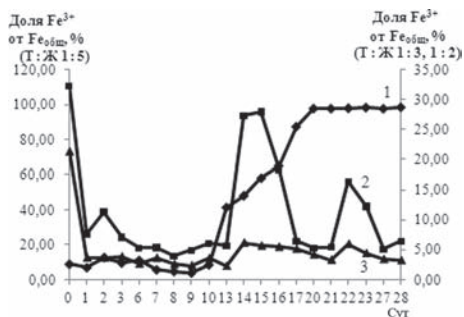


Рис. 3. Изменение доли окисного железа от суммарного железа в процессе биовыщелачивания сульфидной руды при разных плотностях пульпы (Т : Ж): 1 : 5 (1), 1 : 3 (2), 1 : 2 (3)

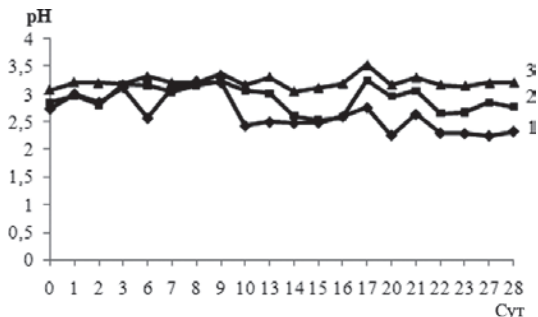


Рис. 4. Изменение pH в жидкой фазе пульпы в процессе биовыщелачивания сульфидной руды при разных плотностях пульпы (Т : Ж): 1 : 5 (1), 1 : 3 (2), 1 : 2 (3)

Динамика роста микробной популяции (рис. 2) отражает изменение количества только планктонных клеток в жидкой фазе пульпы и не дает представления о микроорганизмах, прикрепленных к поверхности руды и также участвующих в ее выщелачивании. Тем не менее, сопоставление рис. 1 и рис. 2 позволяет проследить тесную взаимосвязь между развитием бактериальной биомассы и активностью окислительно-восстановительных процессов в пульпе. Наивысшие показатели Eh достигаются благодаря активному приросту бактерий и их железозакисляющей деятельности.

Во всех экспериментах происходит выщелачивание значительного количества железа, но лишь при Т : Ж 1 : 5 все оно в конечном итоге переходит в трехвалентную форму (рис. 3) благодаря окислительной деятельности бактерий. Активное развитие бактериальной биомассы в пульпе наблюдается только при Т : Ж 1 : 5. Начиная с 10-х суток происходит экспоненциальный рост бактерий, которые начинают окислять Fe²⁺ до Fe³⁺ и серу до серной кислоты. Интенсификация окислительно-восстановительных процессов в пульпе с помощью микроорганизмов отражается в снижении pH (рис. 4) и повышении Eh раствора. Снижение pH в пульпе также свидетельствует о разрушении пирита:



В целом процесс биовыщелачивания во всех экспериментах можно разделить на три этапа средней продолжительностью 9–10 сут. На первом этапе (0–9-е сутки) существенных различий между экспериментами нет: количество бактериальных клеток низкое, повышаются pH и концентрация Fe²⁺, снижаются Eh и концентрация Fe³⁺, медленно начинает расти концентрация никеля, меди и кобальта в растворе. На втором этапе (10–18-е сутки) при Т : Ж 1 : 5 происходит полное окисление Fe²⁺ до Fe³⁺ с одновременным ростом концентрации суммарного железа, наиболее значительный рост Eh, подкисление жидкой фазы пульпы, экспоненциальный рост бактериальной биомассы. При Т : Ж 1 : 3 наблюдается окисление части Fe²⁺ до Fe³⁺ также с одновременным ростом концентрации суммарного железа и количества бактерий в пульпе. Таким образом, на данном этапе прослеживается некоторое сходство между процессами при Т : Ж 1 : 5 и 1 : 3, в то время как при Т : Ж 1 : 2 не происходит существенного изменения параметров пульпы и окисления железа. На третьем этапе (19–28-е сутки) становится заметным отличие процесса биовыщелачивания при Т : Ж 1 : 5, выражающееся в снижении pH, заметно более высоком Eh, пребывании почти всего железа в окисленной форме, высокой концентрации бактерий.

При Т : Ж 1 : 5 в первые трое суток выщелачивание Ni и Co происходит химическим путем за счет серной кислоты, изначально присутствующей в питательной среде для бактерий. Затем скорость выщелачивания снижается, что согласуется с lag-фазой развития бактерий в пульпе, после чего возрастает до максимальных значений во время экспоненциального роста биомассы. Таким образом, второй этап выщелачивания Ni и Co происходит биологическим путем.

При Т : Ж 1 : 2 доминирует химическое выщелачивание с максимумом извлечения Ni и Co в первые 3 сут. В дальнейшем не только резко снижается скорость извлечения (табл. 1), но и наблюдается переосаждение нерастворимых форм никеля и кобальта (табл. 2).

Таблица 2

**Скорость выщелачивания металлов в процессе биовыщелачивания
сульфидной кобальт-медно-никелевой руды при разных плотностях пульпы, мг/л·сут**

Время, сут	Ni ²⁺			Cu ²⁺			Co ²⁺		
	1 : 5	1 : 3	1 : 2	1 : 5	1 : 3	1 : 2	1 : 5	1 : 3	1 : 2
0–3	167	293	227	22,3	74,3	63,0	3,8	7,0	6,5
4–8	58	24	26	14,0	-1,2	-30,6	2,2	1,5	1,4
9–14	78	102	8,3	11,3	51,8	55,3	1,1	1,4	-0,7
15–21	187	39	26	4,3	-6,0	-20,7	5,5	1,5	0,3
22–28	144	77	-16	1,6	20,7	32,9	4,9	1,0	0,2
Среднее	127	107	54,3	10,7	27,9	20,0	3,5	2,5	1,5

Результаты исследования показали, что в данных условиях биовыщелачивания оптимальной является плотность пульпы Т : Ж 1 : 5. Наиболее интенсивно выщелачивание с помощью микроорганизмов происходит с 9-х по 21-е сутки. С повышением плотности пульпы растет доля химического выщелачивания.

Таблица 3

**Извлечение металлов
в процессе биовыщелачивания
сульфидной кобальт-медно-никелевой руды
при разных плотностях пульпы, %**

Плотность пульпы, Т : Ж	Ni	Cu	Co
1 : 5	67,8	28,3	59,2
1 : 3	31,4	41,2	22,3
1 : 2	12,1	2,9	9,0

В целом при Т : Ж 1 : 5 и 1 : 2 извлечение меди значительно ниже, чем извлечение никеля и кобальта, что согласуется с результатами предыдущих исследований и соответствует теории электрохимического растворения полиминеральных руд. Однако при Т : Ж 1 : 3 медь переходит в раствор интенсивнее, чем никель и кобальт (табл. 3). Значительное снижение эффективности биовыщелачивания при Т : Ж 1 : 2 также может быть связано с ухудшением контакта среды с частицами руды.

Таким образом, установлено, что с повышением плотности пульпы растет доля химического выщелачивания. В мезофильных условиях оптимальной плотностью пульпы для выщелачивания никеля и кобальта является Т : Ж 1 : 5 (67,8 % Ni, 59,2 % Co), для выщелачивания меди – Т : Ж 1 : 3 (41,2 % Cu).

В целях улучшения комплексности извлечения целевых металлов выщелачивание следует начинать при плотности пульпы Т : Ж 1 : 3, при которой лучше извлекается медь, а затем разбавлять пульпу до Т : Ж 1 : 5 для эффективного извлечения никеля и кобальта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каравайко Г.И., Росси Дж., Агате А., Грудев С., Авакян З.А. Биоготехнология металлов. М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1989. 375 с.
2. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970. 488 с.
3. Gericke M., Govender Y. Bioleaching strategies for the treatment of nickel-copper sulphide concentrates // Minerals Engineering. 2011. Vol. 24. P. 1106–1112.
4. Munoz A., Bevilacqua D., Garcia O. jr, Sand W. Preliminary study on the bioleaching behavior of a high acid-consuming pentlandite/pyrrhotite ore 1: biotic vs abiotic leaching // Biohydrometallurgy: biotech key to unlock mineral resources value : Proceedings of the 19th International Biohydrometallurgy Symposium (Sept. 18–22, 2011, Changsha, China). Changsha, 2011. P. 656–659.
5. Pradhan D., Pal S., Sukla L.B., Chaudhury G.R., Das T. Bioleaching of low-grade copper ore using indigenous microorganisms // Indian J. Chem. Technol. 2008. Vol. 15. P. 588–592.
6. Srichandan H., Gahan C.S., D.-J. Kim, Lee S.-W. Bioleaching of spent catalyst using moderate thermophiles with different pulp densities and varying size fractions without Fe supplemented growth medium // Int. J. Chem. Biol. Eng. 2012. Vol. 6. P. 22–28.
7. Watling H.R. The bioleaching of nickel-copper sulfides // Hydrometallurgy. 2008. Vol. 91. P. 70–88.