

УДК 579.66 (66.061.34)

Т.С. ХАЙНАСОВА

Бактериально-химическое выщелачивание сульфидной кобальт-медно-никелевой руды в лабораторных условиях с использованием посевной культуры микроорганизмов

В лабораторных условиях исследован периодический режим бактериально-химического выщелачивания никеля, меди и кобальта из сульфидной руды при использовании различных объемов посевной культуры автохтонных хемолитотрофных микроорганизмов. За 27 сут окислительного процесса удалось достичь следующих значений степени извлечения металлов: 70,13 % Ni, 33,69 % Cu, 72,43 % Co. Экспериментально определены оптимальные объемы микробной культуры, которые обеспечивают повышение продуктивности биовыщелачивания никеля на 14,9 %, меди – на 30,28 %, кобальта – на 19,01 %.

Ключевые слова: бактериально-химическое выщелачивание, сульфидная кобальт-медно-никелевая руда, род Acidithiobacillus, род Sulfolobus.

Bacterial-chemical leaching of sulphide cobalt-copper-nickel ore in laboratory conditions using inocula.
T.S. KHAINASOVA (Research Geotechnological Centre, FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky).

The periodic mode of bacterial-chemical leaching of nickel, copper and cobalt from sulphide ore with use of various volumes of autochthon chemolithotrophic microorganisms was studied. The following values of degree of metal recovery: 70.13 % Ni, 33.69 % Cu, 72.43 % Co were achieved in 27 days of oxidative process. The optimal microbial volumes which provide increase of productivity of bioleaching nickel on 14.9 %, copper on 30.28 % and cobalt on 19.01 % were experimentally determined.

Key words: bacterial-chemical leaching, sulphide cobalt-copper-nickel ore, Acidithiobacillus spp., Sulfolobus spp.

Бактериально-химическое выщелачивание – признанный метод переработки минерального сырья, имеющий ряд преимуществ в сравнении с традиционными пирометаллургическими способами извлечения ценных компонентов. Данный метод отличается простотой организации и способностью к самоподдержанию процессов [9].

Бактериально-химические исследования связаны, как правило, с технологиями извлечения меди и золота [7, 10, 20]. В связи с ростом потребности в нержавеющей стали на мировом рынке металлов возрос спрос на никель [17]. Поэтому в последние годы многие ученые больше внимания стали уделять исследованию биовыщелачивания никеля и сопутствующих ему ценных компонентов из сульфидных и латеритных руд [13, 16, 19]. Экспериментальные изыскания касаются определения кинетики растворения металлов как из отдельных минералов, так и из богатых полиминеральных и низкосортных руд [5, 6, 11, 12, 14, 15, 18].

Несмотря на важность латеритных руд, более перспективными для комплексной переработки минерального сырья являются сульфидные руды, поскольку помимо никеля со-

ХАЙНАСОВА Татьяна Сергеевна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник (Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский).
E-mail: khainasova@yandex.ru

держат и другие не менее ценные компоненты: кобальт, медь, золото, металлы платиновой группы. Сульфидные медно-никелевые руды обычно подвергаются флотации для получения концентратов, а затем концентраты направляются на высокотемпературную переработку. Однако на смену традиционному подходу к извлечению ценных компонентов могут и должны прийти технологии биовыщелачивания [19], если будут решены проблемы повышения эффективности. Для обеспечения рентабельности производственных процессов необходимо разработать методологию их оптимизации [8]. Основные пути повышения продуктивности выщелачивания заключаются в применении высокоактивных культур микроорганизмов, выборе оптимальных условий и схем переработки минерального сырья.

На эффективность процесса бактериально-химического выщелачивания в агитационных условиях (чановым способом) влияют такие факторы, как степень измельчения руды, плотность пульпы, температура. Большое значение имеет и расход посевной культуры микроорганизмов. При производстве в промышленных масштабах может возникнуть проблема получения больших объемов биомассы клеток. Операции, связанные с их накоплением (осаждением), трудоемки, затратны по времени и расходу реактивов и могут снижать рост и окислительную активность используемой микробной культуры, что впоследствии негативно скажется на скорости выщелачивания руды.

Цель работы – выяснить оптимальный объем посевной культуры микроорганизмов применительно к бактериально-химическому выщелачиванию сульфидной кобальт-медно-никелевой руды.

Материалы и методы

Образец руды. Для исследования использована богатая полиметаллическая кобальт-медно-никелевая руда месторождения Шануч (Камчатский край, Россия), состоящая из 60 % рудных (сульфидных) и 40 % нерудных минералов. Степень измельчения исходной пробы составляла 100 мкм (~100 %). Основной минеральный состав руды указанного месторождения: пирротин (Fe_{1-x}S) – 85–90 %, пентландит ($(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$) – 5–6 %, халькопирит (CuFeS_2) – 2–5 %, виоларит (FeNi_2S_4) – 0,2–0,5 %. Содержание никеля в пробе $3,57 \pm 0,36$ %, меди – $0,55 \pm 0,08$ %, кобальта – $0,093 \pm 0,015$ %, оксида железа – $29,4 \pm 1,8$ %.

Микробная культура. В качестве инокулята использована автохтонная бактериальная культура, выделенная из окисленной руды кобальт-медно-никелевого месторождения Шануч. Первичное накопление микроорганизмов проводили в колбах Эрленмейера объемом 800 мл в стационарных условиях ($T = 30$ °C) с использованием образца руды и питательной среды Сильвермана и Лундгрена (9 К) без сульфата железа [1]: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 3,0$, $\text{KCl} - 0,1$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 - 0,5$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,5$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - 0,01$ г/л, pH 1,8. Соотношение руды и питательной среды 1 : 10. Дальнейшее культивирование и сохранение микроорганизмов осуществляли в стационарных (колбы) и агитационных (лабораторный реактор) условиях при неизменном температурном режиме и составе минеральных солей.

В результате молекулярно-биологических исследований (полимеразной цепной реакции в реальном времени) среди микроорганизмов обнаружены представители родов *Acidithiobacillus* (*A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*) и *Sulfobacillus* (*S. thermosulfidooxidans*).

Перед экспериментом микробная ассоциация культивировалась в лабораторных реакторах в агитационных (скорость вращения механической мешалки ~100 об./мин) условиях при температуре 30 °C с применением раствора питательных солей среды 9 К без сульфата железа и руды, аналогичной образцу, использованному в настоящей работе.

Экспериментальные условия. Бактериально-химическое выщелачивание проводили в периодическом режиме в серии лабораторных реакторов (чановым способом). Рабочий объем пульпы составлял 1887 мл. В состав жидкой фазы пульпы, равной объему 1800 мл, входили микробная культура и раствор питательных солей среды 9 К без сульфата железа в различных соотношениях – 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4, 1 : 10. Отношение твердой фазы пульпы к

жидкой во всех вариантах составляло 1 : 5. Начальное значение рН питательной среды 1,62. В ходе процесса раствор не подкисляли. Температурный режим поддерживали на уровне 30 °С. Агитацию содержимого реактора осуществляли с помощью механической мешалки при скорости ее вращения ~100 об./мин. Продолжительность бактериально-химического выщелачивания составляла 27 сут.

Аналитические исследования. После остановки перемешивания и осаждения руды в течение 5–10 мин измеряли основные параметры пульпы: рН, Eh, концентрацию бактериальных клеток в 1 мл раствора, концентрации железа, никеля, меди и кобальта. Контроль рН и Eh пульпы проводили с помощью портативного устройства РН-099 Waterproof рН/ORP/Temperature meter («Kelilong Electron Co., Ltd», Китай). Численность клеток подсчитывали с помощью микроскопа Микромед 3 вар. 3–20 с фазово-контрастной насадкой («Микромед», Китай). Концентрации Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}_{\text{общ}}$ определяли титрованием с трилоном Б по стандартной методике [2]. Перед химическим анализом на остальные металлы (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}) пробы пульпы предварительно центрифугировали при 4 000 об./мин в течение 5–15 мин.

Отобранный объем жидкой фазы пульпы компенсировали добавлением равного объема раствора минеральных солей 9 К без сульфата железа (рН 1,62), испарение – дистиллированной водой. Кеки после выщелачивания дважды промывали дистиллированной водой в объеме, равном объему жидкой части пульпы, высушивали, истирали и отправляли на химический анализ.

Определение концентрации металлов (Ni, Cu, Co) в жидкой и твердой фазах осуществлялось сотрудниками химико-технологической лаборатории Научно-исследовательского геотехнологического центра ДВО РАН на атомно-абсорбционном спектрофотометре 6300 Shimadzu («Shimadzu corporation», Япония) в пламени ацетилен–воздух.

Результаты и их обсуждение

Анализ основных параметров бактериально-химического выщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч показал следующее. По литературным и экспериментальным данным, полученным ранее [3], известно, что активизация окислительного процесса в руде происходит в основном в результате химического выщелачивания, сопровождающегося расходом протонов водорода и, как следствие, повышением значений рН. Это явление наблюдалось в первые сутки эксперимента, за исключением случая, когда соотношение объема инокулята и питательной среды составляло 1 : 10. При такой пропорции на протяжении отдельных этапов окисления обнаруживалась самая слабая сероокисляющая активность микроорганизмов. В целом можно заключить, что существенного влияния различных объемов культуры на концентрацию протонов водорода в растворе не наблюдается. Несмотря на небольшое снижение значений водородного показателя для случая с соотношением 1 : 4, рН стабилизировался и во всех процессах к концу биовыщелачивания был на одном уровне – 1,85.

Аналогичная ситуация прослеживалась и в отношении клеточной численности: первоначальная концентрация клеток существенно не влияла на дальнейшее развитие микробной культуры. Развития бактерий по стандартной кривой не происходило. Колебания численности клеток наблюдались во всех вариантах эксперимента, тем самым можно говорить о некоторой стадийности в развитии клеток. Их численность достигала достаточно высоких значений – в среднем до $2,3 \cdot 10^9$ кл./мл.

В основной состав исследуемой руды входят такие сульфидные минералы, как пирротин, пентландит и халькопирит, которые образуют устойчивую минеральную ассоциацию [4]. Для нее характерно высокое содержание пирротина. В связи с этим особый интерес представляет процесс извлечения железа как показатель хода и интенсивности разложения пирротинсодержащей составляющей – минерального продукта с высоким его

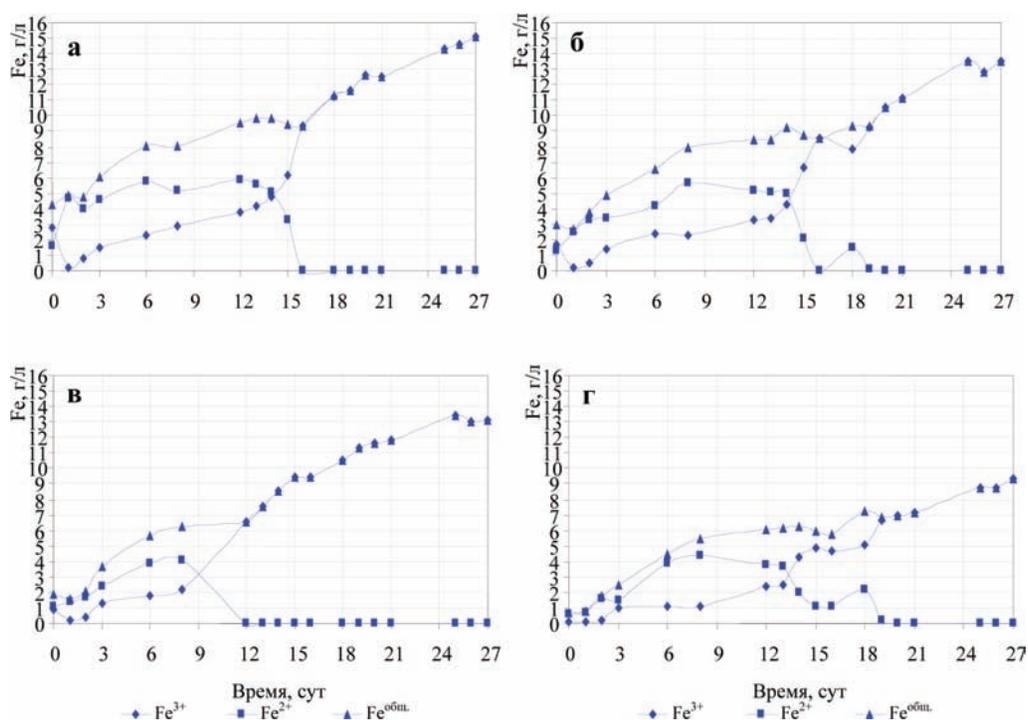


Рис. 1. Изменение концентрации железа в пульпе в процессе бактериально-химического выщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч при соотношении посевной культуры и питательной среды: а – 1 : 1, б – 1 : 2, в – 1 : 4, г – 1 : 10

содержанием. На основе анализа динамики изменения концентрации металла в пульпе (рис. 1) можно заключить, что при соотношении инокулята и питательной среды 1 : 4 отмечается более стабильный и плавный окислительный процесс биовыщелачивания. Переход ионов железа в трехвалентную форму, связанный с увеличением железоокисляющей активности микроорганизмов, происходил быстрее в период с 8-х по 12-е сутки. В случае с иным соотношением инокулята и питательной среды ионы железа в трехвалентную форму переходили ближе к 15-м суткам или даже позже.

Максимальные концентрации трехвалентного железа (15,15 г/л) – основного окисляющего агента – достигаются при соотношении 1 : 1. Однако его концентрации во всех вариантах обусловлены не столько интенсивностью окислительных процессов, сколько количеством металла, изначально попавшего с инокулятом.

Динамика изменения содержания железа в растворе определяла изменение окислительно-восстановительного потенциала пульпы, максимальные значения которого не превышали 555 мВ. Рост данного параметра происходил быстрее в варианте эксперимента с соотношением микробной культуры и раствора питательных солей 1 : 4.

Результаты экспериментальных исследований показали, что бактериально-химическое выщелачивание повышает степень извлечения целевых металлов и позволяет получать богатые сложные по составу полиметаллические растворы с концентрацией никеля до 5,77, меди 0,39, кобальта 0,15 г/л. Обнаружено, что извлечение меди после 3 сут прекращается, в то время как никеля и кобальта еще продолжается (рис. 2). Таким образом, это подтверждает ранее выявленные факты снижения или отсутствия прироста концентрации меди в растворе после 3 сут [3], а также селективность растворения никеля и кобальта.

В результате биовыщелачивания были получены кеки с еще достаточно высоким содержанием целевых металлов в процентном отношении к содержанию в исходной руде. Это обусловлено не только недостаточностью выщелачивания, но и тем, что металлы,

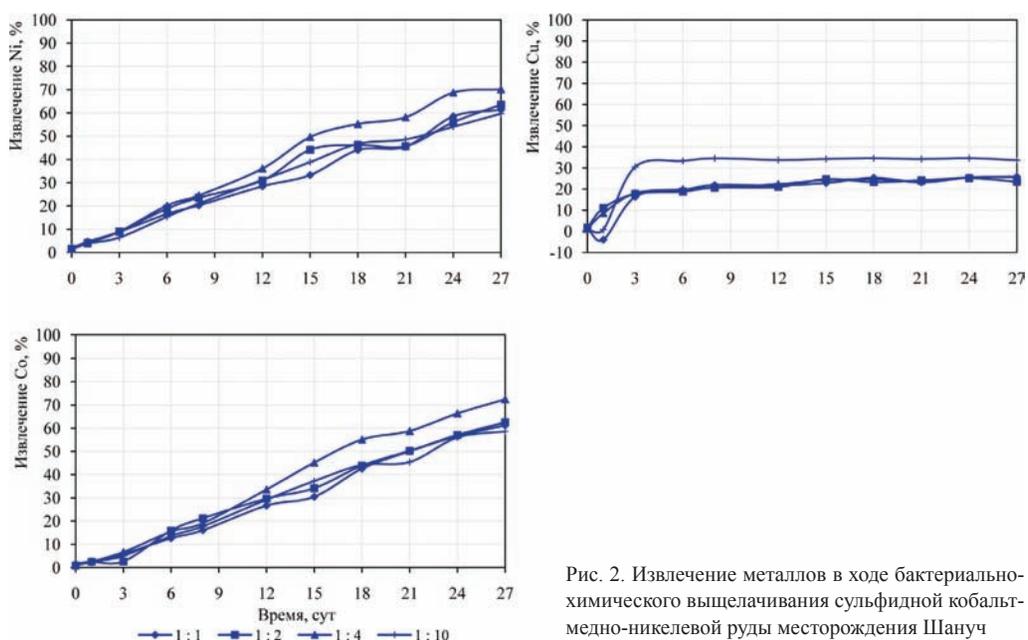


Рис. 2. Извлечение металлов в ходе бактериально-химического выщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч

выпадая из раствора в осадок, формировали вторичные продукты окисления на поверхности руды. То есть при подборе технологических схем переработки сульфидной кобальт-медно-никелевой руды необходимо учитывать явление переосаждения металлов. В любом случае на выходе получается минеральный продукт с высоким содержанием меди.

С точки зрения расхода микробной культуры показано, что добавление больших объемов инокулята нецелесообразно (табл. 1). В условиях периодического режима в лабораторных реакторах соотношение посевной культуры и раствора питательных солей 1 : 4 являлось оптимальным для выщелачивания никеля и кобальта, степень извлечения которых составляла 70,13 и 72,43 % соответственно. Максимальные содержания меди были отмечены при соотношении посевной культуры и питательной среды 1 : 10. Ранее наблюдали, что медь, входящая в состав халькопирита, в периодическом режиме не выщелачивается в абиотическом процессе [3]. Однако, как показали наши исследования, биовыщелачивание этого металла более интенсивно происходит в условиях эксперимента с самой низкой концентрацией биомассы в начале процесса, т.е. высокая численность клеток тоже подавляет его растворение (рис. 2).

При рассмотрении объема посевной культуры как фактора, влияющего на биовыщелачивание, установлено, что степень извлечения металлов при экспериментально оптимальном соотношении культуры и среды в среднем увеличивалась на 8,60 % для никеля, на 8,66 % для меди и на 11,66 % для кобальта. При этом оптимальное значение данного параметра повышает продуктивность биовыщелачивания никеля на 9,38–14,9 %, меди на 23,24–30,28 % и кобальта на 13,70–19,01 %.

Таблица 1

Степень извлечения металлов после бактериально-химического выщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч

Соотношение объема посевной культуры и объема питательной среды	Степень извлечения металлов, %		
	Ni	Cu	Co
1 : 1	61,35	25,86	61,21
1 : 2	63,55	23,49	62,51
1 : 4	70,13	25,73	72,43
1 : 10	59,68	33,69	58,60

Анализ данных по скорости выщелачивания металлов подтверждает факт стадийности (дискретности) выщелачивания целевых металлов, отмеченный ранее в наших исследованиях в периодическом режиме в колбах [3]. В последнем случае не было обеспечено активного массообмена твердой и жидкой фаз пульпы, поэтому явление стадийности могло сформироваться при недостаточной гомогенизации пульпы. Тем не менее обнаружение этого эффекта в реакторных условиях подтверждает исключительно электрохимическую природу растворения слагающих руду минералов. Полученная информация может быть использована для управления составом выщелачивающего раствора в сложных технологических схемах биовыщелачивания руды. Средние и максимальные скорости окисления металлов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Средние и максимальные скорости окисления металлов в ходе бактериально-химического выщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч

Соотношение объема посевной культуры и объема питательной среды	Скорость выщелачивания металлов, мг/л · сут		
	Ni	Cu	Co
1 : 1	178,15 / 297	11,38 / 53	4,66 / 7
1 : 2	168,64 / 303	9,70 / 61	4,29 / 6
1 : 4	175,98 / 313	9,73 / 61	4,64 / 7
1 : 10	148,51 / 209	12,25 / 108	3,82 / 5

Примечание. В числителе – средняя, в знаменателе – максимальная скорость выщелачивания.

Заклучение

Бактериально-химическое выщелачивание сульфидной кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч в периодическом режиме в агитационных условиях при 30 °С целесообразно для получения богатых сложных по составу полиметаллических растворов с концентрацией никеля до 5,77, меди 0,386, кобальта 0,149, железа 15,15 г/л.

Биовыщелачивание способствует селективному извлечению никеля (70,13 %) и кобальта (72,43 %), при этом не обеспечивает высокой степени извлечения меди (33,69 %).

Оптимальным для растворения никеля и кобальта является отношение объема посевной культуры микроорганизмов к объему раствора питательных солей 1 : 4, для выщелачивания меди 1 : 10.

Использование оптимального для извлечения металлов соотношения микробной культуры и питательной среды позволило повысить продуктивность биовыщелачивания никеля на 14,9, меди на 30,28, кобальта на 19,01 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каравайко Г.И., Росси Дж., Агаре А., Грудев С., Авакян З.А. Биогеотехнология металлов: практ. рук-во. М.: Центр междунар. проектов ГКНТ, 1989. 375 с.
2. Резников А.А., Муляковская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970. 140 с.
3. Трухин Ю.П., Хайнасова Т.С. Исследование кинетики и механизма биовыщелачивания сульфидной Со-Сu-Ni руды в периодическом режиме // Горный информ.-аналит. бюл. 2011. № 10. С. 111–117.
4. Трухин Ю.П., Степанов В.А., Сидоров М.Д., Кунгурова В.Е. Шанучское медно-никелевое месторождение: геолого-геофизическая модель, состав и геохимия руд // Руды и металлы. 2009. № 5. С. 75–81.
5. Bhatti T.M., Bigham J.M., Carlson L., Touvinen O.H. Mineral products of pyrrhotite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* // Appl. Environ. Microbiol. 1993. Vol. 59, N 6. P. 1984–1990.
6. Cwalina B., Fischer H., Ledakowicz S. Bacterial leaching of nickel and cobalt from pentlandite // Physicochem. Probl. Mineral Processing. 2000. N 34. P. 17–24.

7. Devasia P., Natarajan K.A. Bacterial leaching. Biotechnology in the mining industry // Resonance. 2004. P. 27–34.
8. Haghshenas D.F., Bonakdarpour B., Alamdari E.K., Nasernejad B. Optimization of physicochemical parameters for bioleaching of sphalerite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* using shaking bioreactors // Hydrometallurgy. 2012. Vol. 111/112. P. 22–28.
9. Johnson D.B. Biodiversity and interactions of acidophiles: key to understanding and optimizing microbial processing of ores and concentrates // Transactions of Nonferrous Metals Soc. China. 2008. N 18. P. 1367–1373.
10. Lizama H.M. Copper bioleaching behaviour in a aerated heap // Inter. J. Miner. Process. 2001. Vol. 62. P. 257–269.
11. Lombardi A.T., Garcia Jr.O. Biological leaching of Mn, Al, Zn, Cu and Ti in a anaerobic sewage sludge effectuated by *Thiobacillus ferrooxidans* and its effect on metal partitioning // Water Res. 2002. Vol. 36. P. 3193–3202.
12. Lorenzo P., Gomez E., Siloniz I. de M., Ballester A., Perera J. Chalcopryrite bioleaching and thermotolerance of three acidophilic, ferrous-oxidising bacterial isolates // Biotech. Let. 1997. Vol. 19, N 12. P. 1197–1200.
13. Nakazawa H., Sato H. Bacterial leaching of cobalt-rich ferromanganese crusts // Inter. J. Miner. Process. 1995. Vol. 43. P. 255–265.
14. Nowaczyk K., Domka F. Oxidation of pyrite and marcasite by *Thiobacillus ferrooxidans* bacteria // Polish J. Environ. Stud. 2000. Vol. 9, N 2. P. 87–90.
15. Peterson J., Dixon D.G. Thermophilic heap leaching of chalcopryrite // Minerals engineering. 2002. Vol. 15. P. 777–785.
16. Salo-Zieman V.L.A., Kinnunen P.H.-M., Puhakka J.A. Bioleaching of acid-consuming low-grade nickel ore with elemental sulfur addition and subsequent acid generation // J. Chemic. Technol. Biotechnol. 2006. Vol. 81, N 1. P. 34–40.
17. Watling H.R. The bioleaching of nickel-copper-cobalt sulfide ore // Hydrometallurgy. 2008. Vol. 106. P. 32–37.
18. Yang C., Qin W., Lai S., Zhang J., Jiao F., Ren L., Zhuang T., Chang Z. Bioleaching of a low grade nickel-copper-cobalt sulfide ore // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 106, N 1/2. P. 32–37.
19. Zhen S., Qin W., Yan Z., Zhang Y., Wang J., Ren L. Bioleaching of low grade nickel sulfide mineral in column reactor // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. 2008. N 18. P. 1480–1484.
20. Zilouei H., Shojaosadati S.A., Khalilzadeh R., Nasernejad B. Bioleaching of copper from low-grade ore using isolated bacteria and defined mixed cultures // Iranian J. Biotechnol. 2003. Vol. 1, N 3. P. 162–168.