

УДК 579.66+66.061.34

Ю.П. Трухин, Т.С. Хайсанова

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА
БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНОЙ СО-CU-NI РУДЫ
В ПЕРИОДИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ**

Исследованы кинетика и основные параметры извлечения никеля, меди и кобальта в процессе бактериально-химического выщелачивания из сульфидной полиминеральной руды месторождения Шануч (Западная Камчатка). Показана перспективность использования биовыщелачивания чановым способом в периодическом режиме для селективного извлечения никеля и кобальта. За 15 суток биовыщелачивание в мезофильных условиях позволяет добиться извлечения никеля до 3,2 г/л, до 0,06 г/л меди, до 0,08 г/л кобальта, что соответственно составляет 43,41%, 6,43%, 47,06%. Добавление ионов закисного железа в пульпу не оказывает существенного влияния на извлечение никеля и кобальта, но увеличивает растворение меди на 23,49%.

Ключевые слова: бактериально-химическое выщелачивание, чановое выщелачивание, ассоциация хемолитотрофных мезофильных микроорганизмов.

Ввиду увеличения спроса на высококачественные сплавы потребность в развитии минерально-сырьевой базы существенно возрастает. Камчатский край в последнее время ориентирован на интенсивное развитие минерально-сырьевой базы в рамках местной политики региона [1]. Сульфидное месторождение Шануч (Западная Камчатка), руда которого является богатым природным концентратом, характеризуется промышленно значимым содержанием никеля (~7 %) [2]. Данное месторождение является стратегически важным объектом ввиду наличия в руде не менее ценных компонентов, таких как медь, кобальт, металлы платиновой группы. При высоком содержании пирротиновой составляющей такой продукт сложен для переработки традиционными методами передела минерального сырья.

Чановое бактериально-химическое выщелачивание, рассмотренное в данной работе, принадлежит к потенциаль-

но перспективной технологии. К тому же она считается более экологически чистой, что является важным ввиду близости природоохранных территорий к району месторождения, обуславливающих более жесткий экологический контроль окружающей среды. В связи с переходом на комплексное и ресурсосберегающее природопользование применение малоотходных технологий, таких как чановое биовыщелачивание, представляется наиболее рациональным путем извлечения целевых компонентов. В данной работе представлены экспериментальные исследования, касающиеся извлечения никеля, меди и кобальта. Востребованность изучения кинетики и механизма выщелачивания металлов повышается ввиду неоднородности минерального состава исследуемой руды месторождения Шануч, выражающегося в присутствии доминирующей ассоциации сульфидов (пирротин, пентландит, халькопирит) в ней. Сложность переработки возрастает из-за тонкой вкраплен-

ности и взаимного прорастания минералов друг в друга. На основании этого исследование кинетики растворения подобного сырья и выяснение роли биологической компоненты представляет интерес для развития технологии бактериально-химического выщелачивания.

Цель работы – изучение основных кинетических параметров и механизма бактериально-химического выщелачивания никеля, меди и кобальта из сульфидной полиминеральной руды в периодическом режиме в мезофильных условиях и выяснение роли микробного компонента в данном процессе.

Методика

В качестве объекта для исследования использовали сульфидную руду кобальт-медно-никелевого месторождения Шануч степени измельчения ~44 мкм. Микробным компонентом служила мезофильная ассоциация хемолитотрофных микроорганизмов ОБВ, в состав которой входили зубактерии тионовой группы (*A. ferrooxidans* и *A. thiooxidans*).

Для изучения процесса извлечения целевых металлов (никеля, меди, кобальта) осуществляли **бактериально-химическое** (БХВ) и **химическое** (ХВ) (контрольное, с подавлением развития аборигенной микрофлоры) **выщелачивания с добавлением** ионов закисного железа и **без** в одностадийном периодическом режиме в мезофильных условиях. Для удобства процессы были обозначены как «биотический» – в присутствии адаптированной смешанной ассоциации *A. ferrooxidans* и *A. thiooxidans* (ОБВ) и «абиотический» – без внесения инокулята зубактерий и подавлением выделения автохтонной микрофлоры непосредственно из руды. Процессы осуществляли в колбах Эрленмейера объемом 250 мл, на качалке при перемешивании ~140 об/мин и при температуре 30±2 °С. Рабочий объем пульпы

составлял 165 мл. В состав жидкой фазы (ж.ф.) входил раствор минеральных солей среды 9К [3] с добавлением ионов Fe^{2+} в концентрации ~9 г/л и *без них* и инокулят культуры микроорганизмов ОБВ. Соотношение объема посевной культуры к объему соответствующей питательной среды составляло 1:4 (30 мл культуры + 120 мл среды). Навеска руды – 15 г. Плотность пульпы – 1:10 (9,09 % твердого вещества). Подкисление пульпы не осуществляли, начальный уровень кислотности ж. ф. при этом составлял 1,82. В контрольных процессах химического выщелачивания использовали раствор минеральных солей среды 9К (с Fe^{2+} и *без него*) с добавлением бактерицидной смеси и руды. Состав бактерицидной смеси включал 2%-ый тимол + 95%-ый этанол (1:1) (5 мл на 100 мл среды) [4]. Продолжительность выщелачивания составляла 15 суток. В ходе процессов регистрировали следующие параметры: pH, Eh, численность микробных клеток в 1 мл ж.ф. пульпы, концентрацию ионов металлов (Fe^{2+} , Fe^{3+} , общее Fe, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}).

Уровень pH среды измеряли с помощью портативного pH-метра Hanna HI 98103. Определение Eh среды производили портативным электродом Hanna HI 98120. Концентрацию ионов Fe^{3+}/Fe^{2+} в растворе определяли комплексонометрическим титрованием с трилоном Б [5]. Определение концентрации целевых металлов (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}) в жидкой и процентное содержание Ni, Cu, Co, Fe_2O_3 в твердой фазе осуществляли на атомно-абсорбционном спектрофотометре 62000 Shimadzu.

Результаты и их обсуждение

Используемая в работе сульфидная полиметаллическая руда представляет собой богатый никелевый концентрат, характеризующийся высоким содержанием пирротина (до 85-90%) [2]. Хими-

№ 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 ($FeNi_2S_4$)/пирит (FeS)	0,2-0,5	Оксид железа (Fe_2O_3)	48,7

ческий и минералогический состав представлен в таблице.

Минералогический (по Трухину и др., 2009) и химический составы сульфидной руды кобальт-медно-никелевого месторождения Шануч.

Ионы закисного железа рассматривались как легкодоступный источник энергии для микроорганизмов, а так же, как агент, дифференцирующий механизм разрушения ассоциации сульфидных минералов, и источник дополнительной регенерации основного окислителя (Fe^{3+}) в выщелачивающей пульпе.

Установлено, что выщелачивание пирротинсодержащей сульфидной руды – интенсивно потребляющая кислоту реакция. Процессы в течение первых суток характеризовались значительным повышением уровня pH ж. ф. пульпы до ~3 и выше с сохранением общей тенденции к слабому подкислению раствора. В биотическом варианте это явление менее выражено ввиду проявления сероокисляющей активности микробным компонентом на протяжении выщелачивания. Однако образование кислоты в ходе выщелачивания с помощью микроорганизмов происходило не интенсивно, указывая на доминирование железокисляющей активности со стороны биологической компоненты. Значения pH при бактериально-химической обработке повышались до 2,55 в процессе с добавлением ионов Fe^{2+} и до 2,78 – без железа. В случае абиотического выщелачивания значение pH раствора с железом составило 2,29, в процессе без Fe^{2+} – 3,78. Было отмечено, что присутствие ионов сернокислого железа препятство-

вало интенсивному подщелачиванию среды (рис. 1).

Значения окислительно-восстановительного потенциала оставались на низком уровне, в том числе и в течение всего процесса, не превышая для биотического варианта 572 мВ. Абиотическое выщелачивание также характеризовалось невысокими значениями Eh (~190-250 мВ). В целом основное извлечение металлов происходило в слабой окислительно-восстановительной обстановке жидкой фазы пульпы, определяемой как соотношением Fe^{3+}/Fe^{2+} , так и присутствием микробного компонента. На основании графических данных (рис. 2) было установлено, что интенсивность окислительно-восстановительных реакций выше в варианте без Fe^{2+} , за исключением периода (к концу процесса), характеризующегося переходом растворенного железа в трехвалентную форму, когда концентрация Fe^{3+} в жидкой фазе пульпы значительно повышалась. В начале выщелачивания Eh в бактериально-химическом процессе без железа снижалось от 485 мВ до 401 мВ, в варианте с железом значения данного параметра наоборот повышались с 346 мВ до 363 мВ.

В ходе исследования кинетики процесса выщелачивания целевых металлов установлено, что биотический процесс без добавления ионов двухвалентного железа относительно абиотического контрольного варианта повышал степень извлечения Ni на 70 %, Cu – на 100 %, Co – на 77,94%. Бактериально-химическое выщелачивание с добавле-

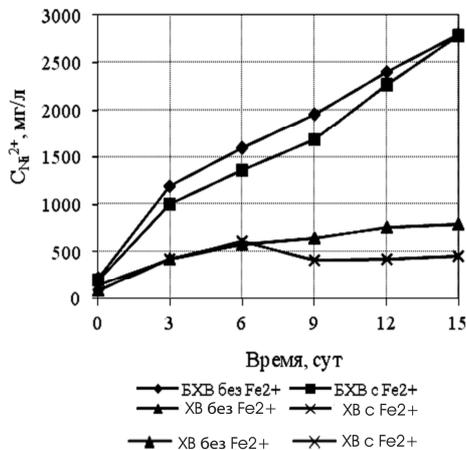


Рис. 3. Изменение концентрации никеля ($C_{Ni^{2+}}$) в растворе в процессе выщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч

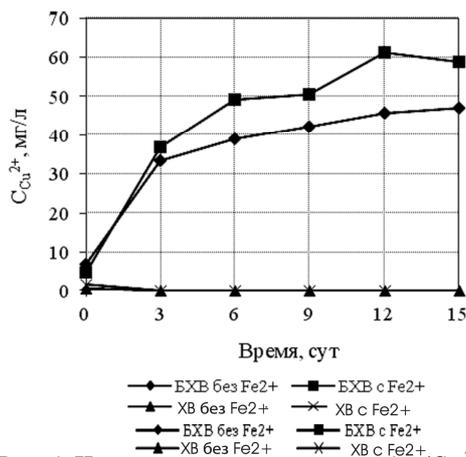


Рис. 4. Изменение концентрации меди ($C_{Cu^{2+}}$) в растворе в процессе выщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч

нием ионов железа в жидкую фазу пульпы относительно абиотического выщелачивания повышало извлечение Ni на 84 %, Cu – на 99,72 %, Co – на 89,29 %. При этом при сравнении био-

отического выщелачивания с абиотическим установлено, что избирательность растворения прослеживалась в отношении Ni и Co в обоих случаях. Следовательно, окислительному воздействию в руде преимущественно подвергались никель- и кобальтсодержащие минералы – пирротин и пентландит, в то время как в меньшей степени медьсодержащий халькопирит. Бактериально-химический процесс при плотности пульпы 9,09 % в мезофильных условиях, таким образом, позволял добиться извлечения в продуктивный раствор в среднем до 3,2 г/л никеля, 0,06 г/л меди, 0,08 г/л кобальта, что соответственно составляет 43,41 %, 6,43 %, 47,06 %.

Показано, что присутствие железа в растворе в начале бактериально-химического процесса в форме преимущественно ионов Fe^{2+} (при начальной концентрации Fe^{2+} равной 6,49 г/л и Fe^{3+} – 0,37 г/л), в конечном счете, не оказывало существенного влияния на выщелачивание Ni, повышая степень извлечения металла всего на 3,06 %, и вообще не влияло на извлечение Co. Однако ионы железа способствовали большему выщелачиванию халькопирита, увеличивая концентрацию Cu в продуктивном растворе на 23,49 %. Тем не менее, необходимо отметить, что присутствие ионов железа в растворе оказывало влияние на динамику извлечения металлов из руды во времени. Так, бактериально-химическое выщелачивание способствовало растворению и поддержанию большей концентрации Ni и Co в растворе в ходе процесса без дополнительного внесения ионов Fe^{2+} . Зависимость растворения целевых металлов от времени представлено на рис. 3–5.

В ходе анализа прироста металлов в жидкую фазу отмечали следующее. Основное извлечение никеля, кобальта и

меди происходило в период первых трех суток, после чего наблюдали замедление кинетики процесса. Следовательно, первичному воздействию в большей или меньшей степени подвергались все три минерала. В дальнейшем в ходе биотического и абиотического выщелачивания обнаруживали второй этап «вскрытия» и окисления руды, характеризующийся менее значительным повышением степени извлечения металлов в раствор и снова последующим затуханием процесса их растворения.

Отмечали, что период вторичного «вскрытия» в случае бактериально-химического выщелачивания приходился на отрезок времени, связанный с переходом ионов закисного железа в трехвалентную форму. Однако при сравнении биотического и абиотического выщелачивания (для которого этого периода не обнаруживали) предполагали, что возникновение второго этапа, вероятно, было первостепенно связано с электрохимической природой растворения минералов в кислых условиях, слагающих исследуемую руду, но в присутствии микроорганизмов процесс происходил интенсивнее и был более выражен. В свою очередь это давало основание предполагать о наличии стадийности в разрушении ассоциации минералов в руде и выделять условную периодичность (цикличность) увеличения извлечения компонентов независимо от присутствия микроорганизмов.

На основании анализа прироста металлов выделили два условных цикла извлечения металлов в раствор, обусловленных установленным интервалом отбора проб (каждые трое суток). Первому «циклу» (**I цикл**) соответствовал период времени с 0-ых по 3-ьи сутки, причем для него было характерно извлечение всех трех металлов. Первый цикл биотического выщелачивания в

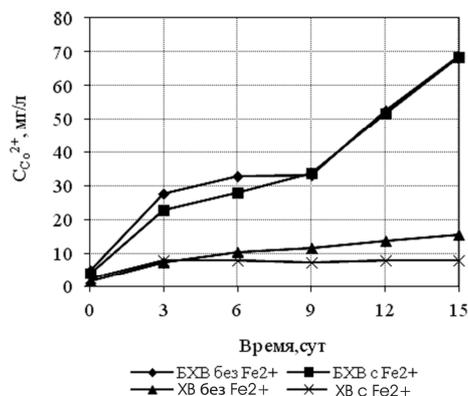


Рис. 5. Изменение концентрации кобальта ($C_{Co^{2+}}$) в растворе в процессе выщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды

случае процесса без ионов Fe^{2+} характеризовался наиболее интенсивным выщелачиванием. Вторым «цикл» (**II цикл**) растворения металлов в установленных условиях происходил спустя 9 суток (с 9-х по 12-ые сутки). При этом второму «циклу» выщелачивания наряду с Ni активно подвергался Co. Медьсодержащий минерал вторичному этапу растворения не подвергался за исключением БХВ с Fe^{2+} . Необходимо отметить, что в биотическом выщелачивании извлечение металлов во втором цикле выше в варианте с первоначальным добавлением ионов Fe^{2+} в раствор. Однако после II цикла в условиях биотического воздействия отмечали очередной существенный спад в приросте целевых компонентов в жидкую фазу пульпы. Вероятно, это свидетельствует о формировании вторичных комплексов металлов с железом и осаждении их на субстрате. Следовательно, здесь проявлялось ингибирующее воздействие повышенного содержания ионов железа, в частности Fe^{3+} , в биологической системе. Наиболее существенное негативное влияние оказывалось на извлечении меди,

ввиду активного сокращения ее дальнейшего прироста в раствор.

При более детальном рассмотрении кинетических параметров за первые трое суток наблюдалась максимальная скорость извлечения металлов. При этом в сравнении с абиотическим выщелачиванием биотический процесс без железа в I цикле увеличивал скорость извлечения Ni за первые трое суток в 2,9 раза, Cu в 46 раз, Co в 3,8 раз. В варианте с Fe²⁺ микробная составляющая ускоряла процесс в 2,9 раз – для Ni, в 22 раза – для Cu, в 3,5 раза – для Co. Во II цикле биотический процесс без железа увеличивал растворение Ni в 3,4 раза и Co в 5 раз относительно абиотического, в условиях бактериально-химического выщелачивания с железом – Ni в 38,6 раза и Co в 25 раз. Извлечение Cu во втором «цикле», как выше отмечено, не происходило уже, вероятно, ввиду более значительного проявления на данном этапе халькопиритом катодных свойств по отношению к остальным минералам, увеличивая деструкцию последних. Следовательно, проявление катодных свойств халькопирита наиболее выражено в отсутствии ионов железа в растворе. В любом случае, кинетика металлов определяется периодичностью процесса, характеризующейся отсутствием перманентно увеличивающегося прироста металлов в раствор и тенденцией снижения степени их извлечения во времени.

Выводы

Таким образом, на основании проведенного исследования заключили следующее. Биотическое окисление сульфидной кобальт-медно-никелевой руды с использованием мезофильной ассоциации зубактерий *A.ferrooxidans* и *A.thiooxidans* обнаруживает свое преимущество над абиотическим процессом, указывая на целесообразность применения бактериально-

химического выщелачивания чановым способом в качестве биогидрометаллургического метода для окисления ассоциации сульфидов (пирротин-пентландит-халькопирит) с целью извлечения никеля, меди и кобальта.

Бактериально-химический процесс значительно повышает степень выщелачивания ценных компонентов, при этом обнаруживает селективность процесса в отношении никеля и кобальта. Использование чанового биовыщелачивания за 15 суток при этом позволяет добиться извлечения в продуктивный раствор в среднем ~3 г/л никеля, ~0,06 г/л меди, ~0,08 г/л кобальта, что соответственно составляет 43,41%, 6,43%, 47,06%. Присутствие ионов закисного железа в пульпе практически не влияет на растворение никель- и кобальтсодержащих минералов и извлечение никеля и кобальта, однако повышает растворение медьсодержащего халькопирита, увеличивая концентрацию меди на 23,49 %.

В установленных условиях периодический режим выщелачивания обнаруживает стадии в выщелачивании целевых компонентов, которые, вероятно, обусловлены преимущественно электрохимической природой растворения сульфидов в кислых условиях. Условно выделены два цикла инициации растворения руды, соответствующие временным периодам с 0-ых по 3-и сутки и с 9-ых по 12-ые сутки. При этом первый характеризуется извлечением всех трех металлов, второй – преимущественно никеля и кобальта, за исключением меди в биотическом процессе с Fe²⁺. Роль микробного компонента обнаруживала исключительно ускоряющий эффект для процесса извлечения металлов, что согласуется с классическим взглядом на механизм разрушения сульфидных минералов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Камчатка* – стратегия развития МСБ до 2025 г. Вестник золотопромышленника. Прайм-тасс. 2010. <http://gold.primetass.ru/bulletin/analytics/show.asp?id=19421>.
2. 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.
3. Каравайко Г.И., Росси Дж., Агате А., Грудев С., Авакян З.А. Биогеотехнология металлов. Практическое руководство. М.: Центр международных проектов ГКНТ. 1989. 375 с.
4. Cwalina B., Fischer H., Ledakowicz S. Bacterial leaching of nickel and cobalt from pentlandite // Physicochemical problems of mineral processing. 2000. № 34. P. 17–24.
5. Резников А.А., Муляковская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М.: «Недра». 1970. 488 с. **ИДБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Трухин Юрий Петрович – доктор геолого-минералогических наук, директор Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, nigtc@kscnet.ru
Хайнасова Татьяна Сергеевна – младший научный сотрудник, Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, khainasova@yandex.ru