

УДК 622.7:66.011:579.66

КИНЕТИКА БАКТЕРИАЛЬНО-ХИМИЧЕСКОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНОЙ РУДЫ НА УКРУПНЕННОЙ БИОРЕАКТОРНОЙ УСТАНОВКЕ ПРОТОЧНОГО ТИПА ПРИ ТРЕХ РАЗЛИЧНЫХ СКОРОСТЯХ ПРОТОКА

Левенец О.О., Хайнасова Т.С., Балыков А.А.

*ФГБУН «Научно-исследовательский геотехнологический центр» Дальневосточного отделения
Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский, e-mail: leveolga@yandex.ru*

Возрастающая стоимость переработки минерального сырья с целью извлечения цветных, благородных и редких металлов наряду с истощением запасов богатых руд и ужесточением природоохранных мер делают актуальным развитие новых технологий в горноперерабатывающей промышленности. Традиционная переработка сульфидных руд пирометаллургическими и химическими способами представляет значительную экологическую опасность, связанную с выбросами в атмосферу токсичной пыли и сернистого газа. Гидрометаллургические способы переработки рудного сырья получают все большее распространение благодаря отсутствию вредных выбросов. Различные технологические схемы биовыщелачивания успешно применяются для переработки богатых и бедных сульфидных руд и концентратов. В статье представлены результаты исследования бактериально-химического выщелачивания никеля из сульфидной кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч в непрерывном режиме на крупнопромышленной установке проточного типа при трех различных скоростях протока пульпы: 0,6, 1,2 и 2,7 л/сут. В качестве микробного инокулята использовали автохтонную мезофильную ассоциацию хемолитотрофных бактерий, выделенную авторами из зоны окисления месторождения Шануч. Установлено, что на выходе из четвертого реактора при скорости протока 1,2 л/сут продуктивный раствор имеет максимальную концентрацию никеля – 8,98 г/л, что соответствует максимальному извлечению данного металла – 93,6%. Проанализирована зависимость извлечения никеля от времени нахождения пульпы в каскаде реакторов, определена оптимальная скорость протока для данной установки (1,2 л/сут) и рассчитано возможное сокращение residence time без ущерба извлечению никеля (до 13 сут, что будет соответствовать скорости протока 1,4 л/сут).

Ключевые слова: биовыщелачивание, бактериально-химическое выщелачивание, биореакторная установка проточного типа, непрерывный режим, извлечение никеля, время нахождения пульпы в каскаде реакторов, скорость протока пульпы

THE KINETICS OF BACTERIAL-CHEMICAL LEACHING OF SULFIDE ORE IN THE PILOT CONTINUOUS BIOREACTOR SYSTEM AT THREE DIFFERENT FLOW RATES

Levenets O.O., Khaynasova T.S., Balykov A.A.

*Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,
Petropavlovsk-Kamchatsky, e-mail: leveolga@yandex.ru*

The increasing cost of processing mineral raw materials for the extraction of non-ferrous, precious and rare metals along with the depletion of rich ore reserves and the tightening of environmental measures make the development of new technologies in the mining industry relevant. The traditional processing of sulfide ores by pyrometallurgical and chemical methods represents a significant environmental hazard associated with emissions of toxic dust and sulfur dioxide into the atmosphere. Hydrometallurgical methods of ore processing are becoming more common due to the absence of harmful emissions. Various technological schemes of bioleaching are successfully used for processing of rich and poor sulfide ores and concentrates. The article presents the results of a study of bacterial-chemical nickel leaching from cobalt-copper-nickel sulfide ore of the Shanuch deposit in a continuous mode at the pilot flow type bioreactor plant at three different pulp flow rates (0,6; 1,2 and 2,7 l/day). The autochthonous mesophilic association of chemolithotrophic bacteria isolated by the authors from the oxidation zone of the Shanuch deposit was used as a microbial inoculate. It was found that at the outlet of the fourth reactor at a flow rate of 1.2 l/day the productive solution has a maximum concentration of nickel – 8,98 g/l, which corresponds to the maximum extraction of this metal – 93,6%. The dependence of nickel extraction on the pulp residence time in the reactor cascade is analyzed, the optimal flow rate for this plant is determined (1,2 l/day), and a possible reduction in residence time is calculated without any damages to the nickel extraction (up to 13 days, which will correspond to the flow rate of 1,4 l/day).

Keywords: bioleaching, bacterial-chemical leaching, flow type bioreactor plant, continuous mode, extraction of nickel, the pulp residence time in the reactor cascade, pulp flow rate

Никель- и медьсодержащие сульфидные руды обычно перерабатываются флотацией с получением концентратов, которые затем подвергаются высокотемпературной обработке. Альтернативные технологии, такие как бактериально-химическое выщелачивание (биовыщелачивание), обладают

потенциалом для снижения капитальных и эксплуатационных затрат на переработку подобного сырья. Необходимость получения экономически приемлемого концентрата для плавки часто приводит к значительным потерям ценных металлов в процессе флотации. Преимуществом процесса био-

выщелачивания является то, что с его помощью могут быть эффективно переработаны более низкосортные флотоконцентраты и, соответственно, достигнуты более высокие показатели извлечения целевых металлов. Бедные руды и отвалы чаще всего выщелачивают кучным способом, для богатых руд и концентратов предпочтительно использование чанового (реакторного) биовыщелачивания.

За последние полвека были разработаны и усовершенствованы различные технологии биовыщелачивания различного по составу сырья и извлечения из него таких ценных компонентов, как медь, никель, цинк, золото [1–3]. Они включают проекты, отработанные как на лабораторном, укрупненном лабораторном, так и на пилотном (полупромышленном) уровнях [4, 5]. Однако до промышленной реализации доходят немногие из них. Для успешного внедрения в промышленный процесс технология чанового биовыщелачивания должна обеспечивать максимум извлечения целевого компонента при минимуме времени, затрачиваемого на переработку руды или концентрата.

В то время как чановое биовыщелачивание никелевых и медных концентратов с использованием различных микробных культур изучено уже достаточно широко [4, 5], данных о биогидрометаллургической переработке полиметаллических медно-никелевых руд и концентратов относительно мало [6].

В Научно-исследовательском геотехнологическом центре Дальневосточного отделения Российской академии наук разрабатываются основы биогеотехнологии переработки сульфидных медно-никелевых руд с применением автохтонных сообществ хемолитотрофных ацидофильных микроорганизмов. В данной статье рассмотрены результаты исследования биовыщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч в непрерывном режиме. Целью настоящей работы было определение оптимальной скорости потока пульпы в укрупненной биореакторной установке проточного типа в процессе бактериально-химического выщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды в мезофильных условиях при плотности пульпы Т:Ж 1:5.

Материалы и методы исследования

В работе использована сульфидная кобальт-медно-никелевая руда месторожде-

ния Шануч степени измельчения 100% – 125 мкм. Содержание рудных минералов в руде – 60–65%, из которых на долю пирротина приходится 85–90%, пентландита – 5–6%, халькопирита – 2–5%, виоларита – 0,2–0,5%. Содержание металлов в руде: 4,79% Ni; 0,75% Cu; 0,12% Co.

В качестве микробного инокулята использовали автохтонную мезофильную ассоциацию хемолитотрофных бактерий, выделенную авторами из зоны окисления месторождения Шануч, культивируемую в жидкой питательной среде Сильвермана и Люндгрена без железа ОК $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 3 \text{ г/л}; \text{KCl} - 0,1 \text{ г/л}; \text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 0,65 \text{ г/л}; \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,5 \text{ г/л}; \text{CaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,01 \text{ г/л})$ при 30 °С и последовательно адаптированную к плотностям пульпы (Т:Ж) 1:20, 1:10, 1:5 в условиях реактора с механическим перемешиванием. Дополнительного внесения в питательную среду источника энергии для данной микробной культуры не требовалось, так как таким источником служили сульфидные соединения, содержащиеся в кобальт-медно-никелевой руде. По данным молекулярно-генетического анализа (ПЦР в реальном времени), в состав ассоциации входили преимущественно бактерии *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Sulfobacillus* spp.

Экспериментальные исследования процесса биовыщелачивания проводили на укрупненной биореакторной установке проточного типа, сконструированной и изготовленной научным сотрудником А.А. Балыковым. Схема установки представлена в работе [7]. В конструкции установки не использовались металлсодержащие материалы во избежание искажения результатов при проведении процессов биовыщелачивания. Установка состояла из контактного чана рабочим объемом 9 л, каскада из четырех последовательно соединенных биореакторов рабочим объемом 4,6 л каждый и приемной емкости для сбора пульпы на выходе из четвертого реактора. Контактный чан использовался для подготовки пульпы – смешивания твердой (измельченная сульфидная кобальт-медно-никелевая руда) и жидкой (питательная среда Сильвермана и Люндгрена ОК) фаз. В нем и биореакторах обеспечивалось механическое перемешивание пульпы мотор-редукторами, приводящими в движение двухлопастную мешалку, со скоростью 90–100 об/мин. В биореакторах поддерживалась температура 30 °С с помощью погруженных в пульпу терморегуляторов

и аэрация пульпы со скоростью 2 л/мин с помощью воздушных компрессоров. Подача пульпы из контактного чана в первый реактор с регулируемой скоростью осуществлялась перистальтическим насосом переменной производительности. Перемещение пульпы из первого реактора в последующие происходило самотеком.

Перед запуском протока в первом реакторе вырастили бактериальную культуру. Для этого в него поместили 940 г руды и 4700 мл жидкой фазы, состоящей из 1175 мл инокулята (описанная выше автохтонная мезофильная ассоциация хемолитотрофных бактерий) и 3525 мл питательной среды ОК с рН 1,9. Таким образом, плотность пульпы Т:Ж составляла 1:5 по массе. Культивирование продолжали 20 сут.

На 21-е сутки в контактный чан поместили 1692 г руды и 8460 мл питательной среды ОК и запустили проток со скоростью 1,2 л/сут. Также в эксперименте использовали скорости протока пульпы 0,6 и 2,7 л/сут.

Результаты исследования и их обсуждение

Технология биовыщелачивания основана на окислительно-восстановительных процессах, протекающих в пульпе с участием хемолитотрофных (чаще всего ацидофильных) микроорганизмов – бактерий и архей. Источниками энергии для данных микроорганизмов служат двухвалентное (закисное) железо, элементарная сера и восстановленные соединения серы. Роль микроорганизмов в процессах биовыщелачивания заключается в окислении Fe^{2+} до Fe^{3+} (мощного окислителя сульфидов металлов), окислении элементарной серы и восстановленных соединений серы, образовании серной кислоты, поддержании кислой реакции среды. В результате окисления соединений серы микроорганизмами высвобождаются протоны водорода, которые также способствуют извлечению металлов из кислоторастворимых сульфидов. Не растворимые в кислотах сульфиды подвергаются окислительному действию только ионов Fe^{3+} [8, 9].

Основными параметрами, отражающими кинетику биовыщелачивания, являются:

1) рН жидкой фазы пульпы;

2) окислительно-восстановительный потенциал (Еh) жидкой фазы пульпы как показатель интенсивности окислительно-восстановительных реакций, протекающих в пульпе;

3) концентрация клеток выщелачивающих микроорганизмов в 1 мл жидкой фазы пульпы как показатель роста биомассы;

4) концентрация окисного железа (Fe^{3+}) в жидкой фазе пульпы – одного из основных окислителей сульфидных минералов;

5) концентрация суммарного железа ($Fe_{общ}$) в жидкой фазе пульпы как показатель степени разрушения минералов;

6) концентрация целевого металла в жидкой фазе пульпы.

Значения перечисленных параметров в процессе биовыщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды в непрерывном режиме при трех скоростях протока сведены в табл. 1. Из табл. 1 по динамике изменения рН и Еh в каскаде реакторов видно увеличение интенсивности окислительно-восстановительных процессов во втором и последующих реакторах по сравнению с первым. Количество бактериальных клеток в жидкой фазе пульпы при скоростях протока 0,6 и 1,2 л/сут постепенно увеличивается от первого к третьему реактору и снижается в четвертом. При скорости протока 2,7 л/сут прирост биомассы наблюдается только во втором реакторе. Вероятно, снижению концентрации бактерий в третьем и четвертом реакторах способствует вымывание клеток вследствие недостаточного времени нахождения пульпы в реакторах.

Наиболее интенсивный рост концентрации Fe^{3+} при скорости протока 0,6 л/сут происходит до третьего реактора. При 1,2 и 2,7 л/сут концентрация Fe^{3+} растет более равномерно, и при 2,7 л/сут она в среднем на 5 г/л ниже, чем при 1,2 л/сут. Очевидно, что при наименьшей плотности биомассы при 1,2 л/сут бактериальная культура обладала наибольшей железooksисляющей активностью, что способствовало и наибольшему извлечению никеля при данной скорости протока (рис. 1).

Из табл. 2 следует, что на выходе из четвертого реактора при скорости протока 1,2 л/сут продуктивный раствор имеет максимальную концентрацию никеля – 8,98 г/л, что соответствует максимальному извлечению данного металла – 93,6%.

Динамика извлечения никеля представлена на рис. 1, на котором видно, что извлечение целевого металла при скорости протока 2,7 л/сут существенно ниже, чем при двух других исследованных скоростях. Разница в скоростях протока между 0,6 и 1,2 л/сут существенно влияет на извлечение никеля только в первом реакторе.

Таблица 1

Технологические параметры бактериально-химического выщелачивания сульфидной руды в непрерывном режиме при различных скоростях протока пульпы

Параметр	Реактор	Значения параметров при разных скоростях протока пульпы		
		0,6 л/сут	1,2 л/сут	2,7 л/сут
pH жидкой фазы пульпы	I	2,08	2,06	2,54
	II	1,75	1,73	2,14
	III	1,56	1,61	1,82
	IV	1,52	1,57	1,69
	Среднее	1,73	1,74	2,05
Eh жидкой фазы пульпы (мВ)	I	292	329	248
	II	367	397	317
	III	399	416	369
	IV	415	425	388
	Среднее	368	392	331
Концентрация бактериальных клеток в 1 мл	I	$1,0 \times 10^9$	$6,9 \times 10^8$	$1,0 \times 10^9$
	II	$1,5 \times 10^9$	$1,1 \times 10^9$	$1,8 \times 10^9$
	III	$1,8 \times 10^9$	$1,2 \times 10^9$	$1,4 \times 10^9$
	IV	$1,5 \times 10^9$	$9,1 \times 10^8$	$1,1 \times 10^9$
	Среднее	$1,5 \times 10^9$	$9,8 \times 10^8$	$1,3 \times 10^9$
Концентрация Fe ³⁺ (г/л)	I	1,06	4,94	0,50
	II	5,56	6,20	1,69
	III	10,49	8,44	3,60
	IV	11,70	10,91	5,16
	Среднее	7,20	7,62	2,74
Концентрация Fe _{общ} (г/л)	I	3,93	5,57	1,06
	II	6,22	6,34	1,95
	III	10,76	8,54	3,68
	IV	11,87	10,97	5,18
	Среднее	8,20	7,86	2,97
Концентрация Ni ²⁺ (г/л)	I	3,75	5,49	2,21
	II	6,27	6,56	3,67
	III	7,66	7,91	4,99
	IV	8,89	8,98	6,38
	Среднее	6,64	7,24	4,31
Пропускная способность (объем реактора/ч)		0,005	0,011	0,024
Производительность по твердому (г/сут)		100	200	450
Время нахождения пульпы в одном реакторе (сут)		7,67	3,83	1,70
Время нахождения пульпы в каскаде реакторов (без контактного чана) (сут)		30,67	15,33	6,81

Одним из основных параметров, определяющих экономическую рентабельность технологии бактериально-химической переработки руд и концентратов в реакторных установках проточного типа, является время нахождения пульпы в каскаде реакторов (residence time). Необходимо стремиться к увеличению скорости протока до такого значения, которое обеспечит максимальное извлечение целевого металла из выщелачиваемого сырья при минимальном residence time. На рис. 2 отображена зависимость извлечения никеля от residence time.

Выводы

Таким образом, скорость протока 0,6 л/сут соответствовала времени нахождения пульпы в каскаде реакторов 30,7 сут, 1,2 л/сут – 15,33 сут, 2,7 л/сут – 6,81 сут. По графику, представленному на рис. 2, очевидно, что оптимальная скорость протока пульпы для данной реакторной установки составляет 1,2 л/сут. При этом видно, что без существенной потери в степени извлечения никеля возможно сократить residence time до 13 сут, что будет соответствовать скорости протока 1,4 л/сут.

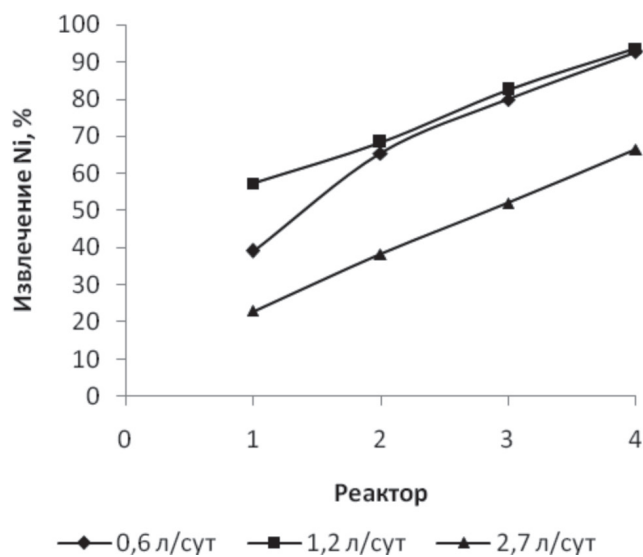


Рис. 1. Динамика извлечения никеля в процессе бактериально-химического выщелачивания сульфидной руды в непрерывном режиме при различных скоростях потока пульпы

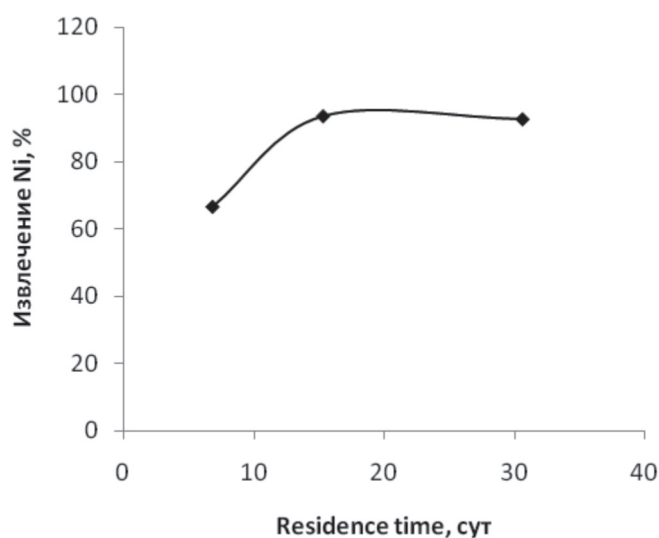


Рис. 2. Зависимость извлечения никеля от времени нахождения пульпы в каскаде реакторов (residence time)

Таблица 2

Извлечение никеля в процессе бактериально-химического выщелачивания сульфидной руды в непрерывном режиме при различных скоростях потока пульпы

Параметр	Реактор I	Реактор II	Реактор III	Реактор IV
	Скорость потока 0,6 л/сут			
Концентрация Ni ²⁺ (г/л)	3,75	6,27	7,66	8,89
Извлечение Ni (%)	39,1	65,4	79,9	92,7
Скорость потока 1,2 л/сут				
Концентрация Ni ²⁺ (г/л)	5,49	6,56	7,91	8,98
Извлечение Ni (%)	57,3	68,4	82,5	93,6
Скорость потока 2,7 л/сут				
Концентрация Ni ²⁺ (г/л)	2,21	3,67	4,99	6,38
Извлечение Ni (%)	23,0	38,3	52,0	66,5

Можно выделить перспективные способы повышения эффективности биовыщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч:

1) модернизация конструкции реакторов проточной установки в части улучшения массо- и газообмена путем оснащения реакторов вертикальными отбойниками пульпы (баффлами) на внутренних стенках, использования двойных мешалок в виде Раштон-турбин и увеличения скорости их вращения, а также перемещения точки подачи воздуха для аэрации пульпы под мешалку для более эффективного распределения пузырьков воздуха в пульпе;

2) использование умеренно термофильных и термофильных микроорганизмов, что позволит повысить температуру пульпы.

Список литературы

1. Хайнасова Т.С. Бактериально-химические процессы переработки руд и их исследование в Камчатском крае / Т.С. Хайнасова, О.О. Левенец, А.А. Балыков // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2016. – Специальный выпуск 31 «Камчатка-3». – № 11. – С. 223–234.
2. Loftalian M., Ranjbar M., Fazaelpoor M.H., Manafi Z. The effect of redox control on the continuous bioleaching of chalcopyrite concentrate. *Minerals Engineering*, 2015, vol. 81, pp. 52–57. DOI: 10.1016/j.mineng.2015.07.006.
3. Ghorbani Y., Petersen J., Becker M., Mainza A.N., Franzidis J.-P. Investigation and modelling of the progression of zinc leaching from large sphalerite ore particles. *Hydrometallurgy*, 2013, vol. 131–132, pp. 8–23.
4. Gericke M., Govender Y. Bioleaching strategies for the treatment of nickel-copper sulphide concentrates. *Minerals Engineering*, 2011, vol. 24, pp. 1106–1112. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.02.006.
5. Watling H.R. Review of biohydrometallurgical metals extraction from polymetallic mineral resources. *Minerals*, 2015, vol. 5, pp. 1–60. DOI: 10.3390/min5010001.
6. Li Sh., Zhong H., Hu Y., Zhao J., He Zh., Gu G. Bioleaching of a low-grade nickel-copper sulfide by mixture of four thermophiles. *Bioresource Technology*, 2014, vol. 153, pp. 300–306.
7. Балыков А.А. Исследования бактериально-химического выщелачивания сульфидной медно-никелевой руды в проточном режиме / А.А. Балыков, Ю.П. Трухин // Горный

информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2014. – Отдельный выпуск 2 «Камчатка» (специальный выпуск). – С. 290–299.

8. Sand W., Gehrke T., Jozsa P.-G., Schippers A. (Bio) chemistry of bacterial leaching – direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, 2001, vol. 59, pp. 159–175.

9. Mahmoud A., Cezac P., Hoadley A.F.A., Contamine F., d'Hugues P. A review of sulfide minerals microbially assisted leaching in stirred tank reactors. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, vol. 119, pp. 118–146. DOI: 10.1016/j.ibiod.2016.09.015.

References

1. Xajnasova T.S. Bakterial'no-ximicheskie processy' pererabotki rud i ix issledovanie v Kamchatskom krae / T.S. Xajnasova, O.O. Levenec, A.A. Baly'kov // Gornyj informacionno-analiticheskij byulleten' (nauchno-texnicheskij zhurnal). – 2016. – Special'ny'j vy'pusk 31 «Kamchatka-3». – № 11. – P. 223–234.
2. Loftalian M., Ranjbar M., Fazaelpoor M.H., Manafi Z. The effect of redox control on the continuous bioleaching of chalcopyrite concentrate. *Minerals Engineering*, 2015, vol. 81, pp. 52–57. DOI: 10.1016/j.mineng.2015.07.006.
3. Ghorbani Y., Petersen J., Becker M., Mainza A.N., Franzidis J.-P. Investigation and modelling of the progression of zinc leaching from large sphalerite ore particles. *Hydrometallurgy*, 2013, vol. 131–132, pp. 8–23.
4. Gericke M., Govender Y. Bioleaching strategies for the treatment of nickel-copper sulphide concentrates. *Minerals Engineering*, 2011, vol. 24, pp. 1106–1112. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.02.006.
5. Watling H.R. Review of biohydrometallurgical metals extraction from polymetallic mineral resources. *Minerals*, 2015, vol. 5, pp. 1–60. DOI: 10.3390/min5010001.
6. Li Sh., Zhong H., Hu Y., Zhao J., He Zh., Gu G. Bioleaching of a low-grade nickel-copper sulfide by mixture of four thermophiles. *Bioresource Technology*, 2014, vol. 153, pp. 300–306.
7. Baly'kov A.A. Issledovaniya bakterial'no-ximicheskogo vy'shchelachivaniya sul'fidnoj medno-nikelevoj rudy' v protochnom rezhime / A.A. Baly'kov, Yu.P. Truxin // Gornyj informacionno-analiticheskij byulleten' (nauchno-texnicheskij zhurnal). – 2014. – Otdel'ny'j vy'pusk 2 «Kamchatka» (special'ny'j vy'pusk). – P. 290–299.
8. Sand W., Gehrke T., Jozsa P.-G., Schippers A. (Bio) chemistry of bacterial leaching – direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, 2001, vol. 59, pp. 159–175.
9. Mahmoud A., Cezac P., Hoadley A.F.A., Contamine F., d'Hugues P. A review of sulfide minerals microbially assisted leaching in stirred tank reactors. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, vol. 119, pp. 118–146. DOI: 10.1016/j.ibiod.2016.09.015.