

УДК 550.4

**БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ НИКЕЛЯ, МЕДИ И КОБАЛЬТА
ИЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННОЙ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЕМ РУДЫ****Киореску А.В.***Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения
Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский, e-mail: kioresku88@gmail.com*

В последние годы в России и за рубежом наблюдается устойчивая тенденция к истощению запасов богатой и легкообогащаемой руды. Применение традиционных пирометаллургических методов переработки низкосортного сырья является экономически невыгодным. Кроме того, высокотемпературные процессы связаны с риском загрязнения окружающей среды отходами производства. В связи с этим все большее внимание уделяется технологии бактериально-химического выщелачивания, которая характеризуется низкими капитальными затратами, простотой используемого оборудования и высокой экологической безопасностью. Несмотря на преимущества над традиционными методами обогащения, технология биовыщелачивания имеет существенный недостаток, который заключается в высокой продолжительности технологического процесса вследствие слабой кинетики окислительно-восстановительных реакций. По этой причине поиск и исследование методов интенсификации процесса является актуальной задачей на сегодняшний день. Настоящая работа представляет собой результаты проведенного эксперимента, целью которого являлась оценка изменений эффективности извлечения никеля, меди и кобальта в процессе биовыщелачивания, в зависимости от продолжительности предварительной обработки сульфидной полиметаллической руды микроволновым излучением. Облучение проводилось в микроволновой печи мощностью 900 Вт. Плотность потока излучения была равна 0,7 Вт/см². Исследуемые интервалы облучения равнялись 20, 60 и 100 с. Для контроля проводилось биовыщелачивание из необлученной руды. Было установлено, что облучение руды СВЧ-излучением, продолжительностью 100 с, непосредственно перед биовыщелачиванием, способствует увеличению средней скорости повышения концентрации никеля в растворе на 57%, кобальта на 52%, а меди на 24%. Также в статье представлена краткая информация о механизмах биовыщелачивания, о роли микроорганизмов в растворении минералов.

Ключевые слова: биовыщелачивание, гидрометаллургия, микроволновая энергия, интенсификация, обогащение

**BIOLEACHING OF NICKEL, COPPER AND COBALT
FROM ORE IRRADIATED WITH MICROWAVE RADIATION****Kioresku A.V.***Geotechnological Scientific Research Centre, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
Petropavlovsk-Kamchatsky, e-mail: kioresku88@gmail.com*

In recent years, in Russia and abroad, there has been a steady tendency towards a decrease in reserves of rich and easily enriched ores. The use of traditional pyrometallurgical methods for processing low-grade raw materials is economically disadvantageous. In addition, high-temperature processes are associated with the risk of environmental pollution from industrial waste. In this regard, increasing attention is being paid to the technology of bacterial-chemical leaching, which is characterized by low capital costs, the simplicity of the equipment used and high environmental safety. Despite the advantages compared with traditional enrichment methods, the biological leaching technology has a significant drawback, which consists in the high duration of the process due to the weak kinetics of redox reactions. For this reason, the search and study of methods for intensifying the process is an urgent task today. This work represents the results of an experiment whose purpose was to evaluate the change in the efficiency of extraction of nickel, copper and cobalt during bioleaching, depending on the duration of the preliminary treatment of sulfide polymetallic ore with microwave radiation. The irradiation was carried out in a 900 W microwave oven. The radiation flux density was 0.7 W/cm². It was found that irradiation of ore with microwave radiation, lasting 100 seconds, immediately before bioleaching, increases the average rate of increase in the concentration of nickel in solution by 57%, cobalt by 52%, and copper by 24%.

Keywords: bioleaching, hydrometallurgy, microwave energy, intensification, enrichment

В настоящее время для извлечения металлов из минерального сырья и промышленных отходов используют методы пиро- и гидрометаллургии, а также бактериально-химическое выщелачивание (БХВ).

Традиционные пиро- и гидрометаллургические процессы являются источниками загрязнения окружающей среды такими веществами, как фураны, диоксины, SO₂ и сильнокислотные сточные воды. К тому же применение данных методов для

переработки низкосортного минерального сырья, будь это хвосты обогащения или разного рода промышленные отходы, является экономически нецелесообразным [1].

В отличие от традиционных методов обогащения БХВ является экологически чистой технологией, которая характеризуется низкими эксплуатационными и энергетическими затратами, простотой оборудования [2].

В настоящее время биологическое выщелачивание не ограничивается высоко-

сортными сульфидными минералами, а широко используется при извлечении металлов из бедной руды и из твердых отходов, таких как электронный мусор, шлам, батареи, катализаторы [3].

Суть БХВ заключается в переходе металлов в виде ионов солей из твердой фазы в раствор. Такой переход обеспечивают выщелачивающие агенты, которые продуцируются микроорганизмами в процессе их жизнедеятельности [4].

Микроорганизмы, участвующие в процессе биовыщелачивания, являются хемоавтотрофами: они получают энергию в результате окислительно-восстановительных реакций, в которых окисляются различные химические соединения, в том числе минералы [5].

Первая хемоавтотрофная бактерия *Thiobacillus ferrooxidans* впервые была выделена в 1950 г. из дренажных шахтных вод. Данная бактерия окисляла двухвалентное железо до трехвалентного железа, а тиосульфаты до сульфатов [6].

В последние десятилетия во всем мире проводились исследования на основе метагеномики с большим количеством образцов. Было обнаружено, что основные доминантные роды, обнаруженные в среде кислых дренажных вод, связаны с *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum*, *Ferrovum*, *Ferrihrix*, *Sulfobacillus*, *Acidiphilium*, *Acidobacterium*, *Alicyclobacillus*, *Ferroplasma*, *Thermoplasma*, *Picrophilus*, *Metallosphaera*, *Ferrimicrobium* [7].

Несмотря на все преимущества перед традиционными методами переработки минерального сырья, биовыщелачивание обеспечивает низкую эффективность извлечения, что препятствует его практическому применению. Основной причиной низкой эффективности извлечения считалось образование пассивирующих слоев, таких как элементарная сера, полисульфид и ярозит, на поверхности минералов [8].

В ряде работ одним из способов повышения эффективности процессов выщелачивания является использование микроволнового излучения [9].

Целью данного исследования являлась оценка предварительной обработки руды микроволновым излучением с целью повышения эффективности перехода из нее в жидкую фазу Ni, Co и Cu в процессе бактериально-химического выщелачивания.

Материалы и методы исследования

Бактериальная культура. В эксперименте использовалась смешанная

культура хемолитоавтотрофных микроорганизмов, выделенная из образца сульфидной медно-никелевой руды месторождения Шануч (Камчатка). По данным ПЦР-диагностики [10], в состав данного сообщества входили *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *Sulfobacillus* spp.

Руда. В качестве минерального сырья в работе была использована сульфидная руда кобальт-медно-никелевого месторождения Шануч с содержанием сульфидных минералов, равным 60–90%, из которых 65–75% составляет пирротин, 20–25% – пентландит, 10% – виоларит, 2–5% – халькопирит. Исходные концентрации металлов, %: Ni – 4,52%; Cu – 0,68%; Co – 0,15%. Для эксперимента образец руды был измельчен и просеян через сито, размер ячейки которого равнялся 100 мкм.

Процесс облучения. Облучение проводилось в СВЧ-печи мощностью 900 Вт. Частота излучения 2,45 ГГц. Плотность потока излучения 0,7 Вт/см². Масса навески руды составляла 20 г. В зависимости от продолжительности предварительной обработки руды было сформировано три экспериментальные группы:

– «СВЧ-20»: предварительная обработка руды СВЧ-излучением в течение 20 с.

– «СВЧ-60»: предварительная обработка руды СВЧ-излучением в течение 60 с.

– «СВЧ-100»: предварительная обработка руды СВЧ-излучением в течение 100 с.

Для контроля параллельно проводилось биовыщелачивание с необработанной в СВЧ-поле рудой.

Бактериально-химическое выщелачивание. БХВ проводилось в колбах Эрленмейера объемом 250 мл, содержащих 15 г кобальт-медно-никелевой руды и 150 мл среды Сильвермана и Лундгрена с добавлением железа (3 г/л). Колбы располагались на качалке (90 об/мин) в термостате при постоянной температуре 22 °С. Начальное количество клеток в миллилитре раствора равнялось 10⁶.

На протяжении всего эксперимента ежедневно определялось количество свободноплавающих микроорганизмов методом прямого подсчета под микроскопом, определялась степень окисления двухвалентного железа методом визуального колориметрического титрования. Концентрация металлов (Ni, Cu, Co), перешедших в раствор, определялась методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе 6300 Shimadzu в пламени ацетилен – воздух.

**Результаты исследования
и их обсуждение**

Полученные в работе экспериментальные данные свидетельствуют о том, что предварительная обработка руды СВЧ-излучением способствует повышению эффективности извлечения из нее металлов в процессе БХВ. Причиной этому, по всей видимости, могли стать микроповреждения, образовавшиеся в ходе релаксации внутренних напряжений, которые являются следствием неравномерного нагревания компонентов руды в СВЧ-поле.

На рис. 1 представлен график изменения количества планктонных форм микроорганизмов в различных экспериментальных группах. Максимальная концентрация клеток была зарегистрирована в группе СВЧ-100 и равнялась $1,3 \cdot 10^9$ кл/мл. В группах СВЧ-60 и СВЧ-20 этот показатель был равен $1,2 \cdot 10^9$ кл/мл и $0,9 \cdot 10^9$ кл/мл соответственно. Наименьшее количество свободно-плавающих микроорганизмов было в контрольных колбах, где их количество в одном миллилитре раствора составляло $0,6 \cdot 10^9$.

Увеличение площади удельной поверхности руды и потенциальных мест прикрепления микроорганизмов, вследствие образовавшихся микроповреждений, способствует созданию более благоприятных условий для роста и размножения микроорганизмов. Об этом свидетельствует более высокая концентрация клеток

в колбах с предварительно обработанной СВЧ-излучением рудой.

Определение концентрации ионов трехвалентного железа необходимо для оценки эффективности протекания окислительных реакций в процессе БХВ. Трехвалентное железо является основным окислителем, который генерируется микроорганизмами и который участвует в непрямом пути биовыщелачивания.

В ходе эксперимента было зарегистрировано существенное повышение концентрации трехвалентного железа в колбах, которые подвергались воздействию микроволнового излучения (рис. 2). Максимальная концентрация Fe^{3+} наблюдалась в экспериментальной группе СВЧ-100 и равнялась $9,5 \pm 0,3$ г/л, что существенно выше, чем в контроле, где значение этого параметра равнялось $2,8 \pm 0,3$ г/л. В колбах с рудой, облучение которой проходило в течение 20 с, концентрация трехвалентного железа была равна $8,3 \pm 0,3$ г/л, а в группе СВЧ – 60 $9,4 \pm 0,3$ г/л.

На рис. 3 представлен график изменения концентрации никеля в растворе в различных экспериментальных группах. Видно, что предварительная обработка руды СВЧ-излучением способствует более эффективному переходу металла в растворимую форму. Так к концу эксперимента концентрация растворенного никеля в группе СВЧ-100 составляла $4,1 \pm 0,3$ г/л, в группе СВЧ-20 $3,6 \pm 0,2$ г/л, а контроле $2,9 \pm 0,2$ г/л.

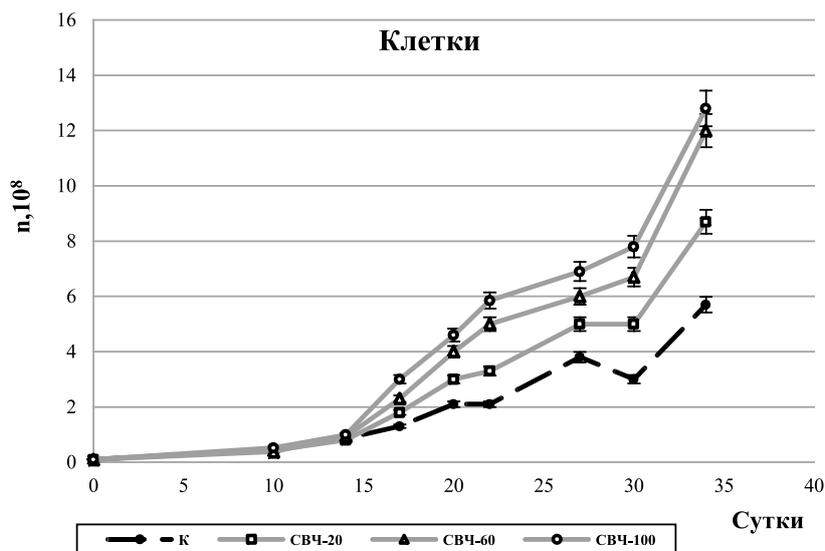


Рис. 1. Изменение количества клеток в одном миллилитре раствора.
К: контроль, СВЧ-20: обработка руды в течение 20 с,
СВЧ-60: обработка руды в течение 60 с, СВЧ-100: обработка руды в течение 100 с

При этом средняя скорость увеличения концентрации никеля в жидкой фазе пульпы в группе СВЧ-100 равнялась 121 мг/сутки, что на 57% эффективнее, чем в контроле (77 мг/сут).

Похожая картина наблюдалась и при определении концентрации кобальта в жидкой фазе пульпы. Извлечение Co из облученной руды шло значительно эффективнее, чем из контрольной, которая не подвергалась воздействию СВЧ-волн (рис. 4). В группе СВЧ-100 средняя скорость извле-

чения Co была равна 3,8 мг/сут, а максимальная концентрация 134 ± 8 мг/л. Средняя скорость увеличения концентрации кобальта в растворе в контрольной группе равнялась 2,5 мг/сут, что на 52% менее эффективно, чем в группе СВЧ-100. В колбах, где проходило биовыщелачивание кобальта из руды, которая подвергалась предварительной обработке СВЧ-излучением в течение 20 с, скорость увеличения концентрации кобальта была выше (3,2 мг/сут), чем в контроле, но ниже, чем в группе СВЧ-100.

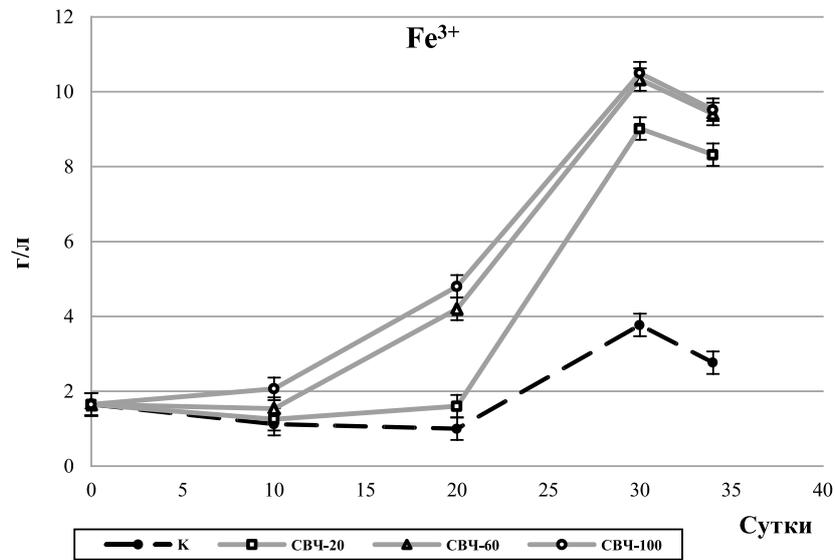


Рис. 2. Изменение концентрации трехвалентного железа в растворе. Условные обозначения см. рис. 1

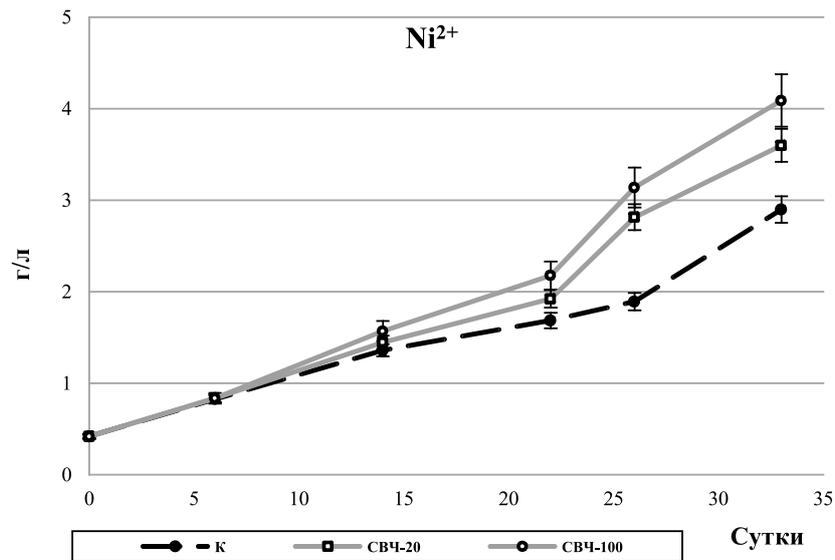


Рис. 3. Изменение концентрации ионов никеля в жидкой фазе пульпы. Условные обозначения см. рис. 1

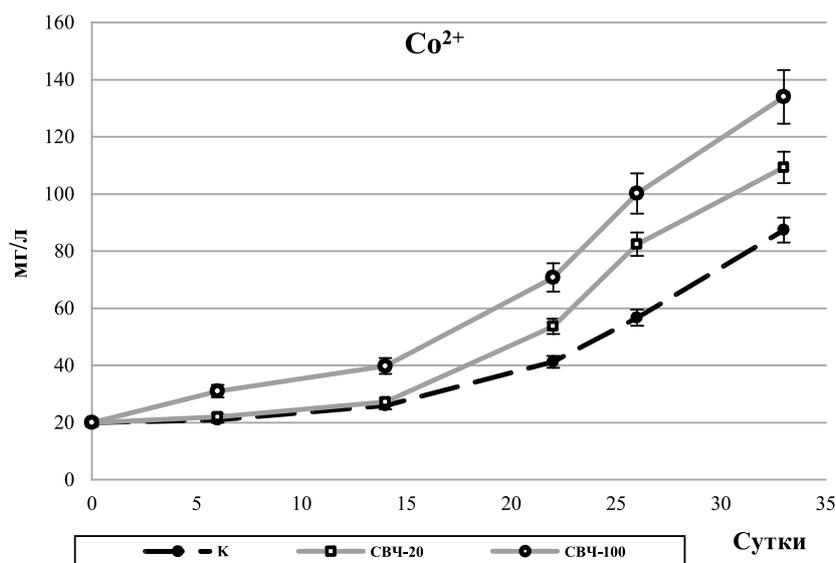


Рис. 4. Изменение концентрации ионов кобальта в жидкой фазе пульпы. Условные обозначения см. рис. 1

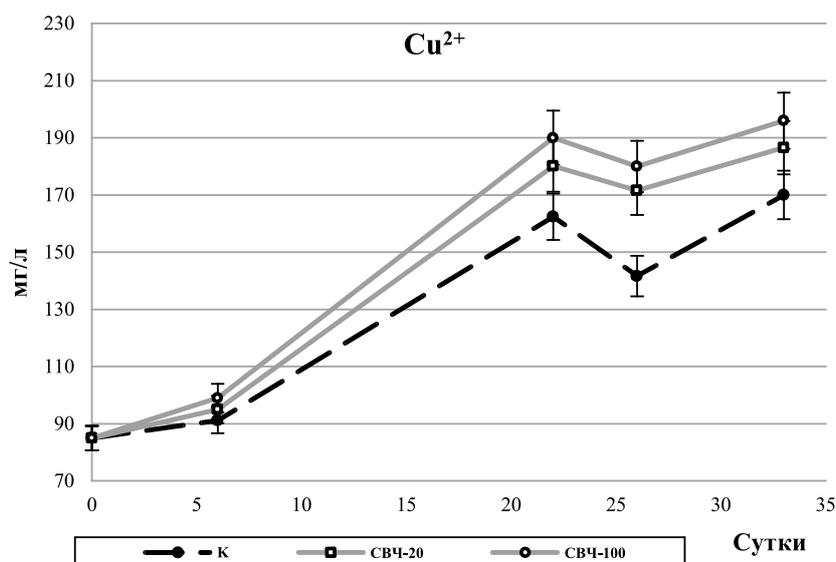


Рис. 5. Изменение концентрации ионов меди в жидкой фазе пульпы. Условные обозначения см. рис. 1

Н рис. 5 представлен график изменения концентрации меди в жидкой фазе пульпы. Видно, что максимальная концентрация этого металла была в опытной группе СВЧ-100 и равнялась 196 ± 13 мг/л, при этом средняя скорость увеличения концентрации меди в жидкой фазе пульпы составила 3,6 мг/сут. Наиболее низкая концентрация Си зарегистрирована в контрольных колбах, где к концу эксперимента этот показатель был равен 170 ± 11 мг/л, а средняя скорость

увеличения концентрации 2,9 мг/сут, что на 24% ниже, чем в группе СВЧ-100.

Заключение

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что предварительная обработка руды способствует более эффективному растворению минералов в процессе бактериально-химического выщелачивания и переходу никеля, меди и кобальта в раствор. Так воздействие

микроволновым излучением на руду продолжительностью 100 с способствовало повышению скорости увеличения концентрации растворенного никеля на 57%, кобальта на 52% и меди на 24%.

Список литературы / References

1. Трухин Ю.П., Хайнасова Т.С. Исследование кинетики и механизма биовыщелачивания сульфидной Co-Cu-Ni руды в периодическом режиме // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2011. № 10. С. 111–117.

Trukhin Yu.P., Khaynasova T.S. Study of the kinetics and mechanism of bioleaching of sulfide Co-Cu-Ni ore in periodic mode // Gornyj informacionno-analiticheskij byulleten. 2011. № 10. P. 111–117 (in Russian).

2. Мусихин В.О., Киореску А.В. Сочетанное воздействие СВЧ-излучения и ультразвука на смешанную культуру хемолитотрофных аборигенных микроорганизмов Камчатской никеленосной провинции // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2018. № 6. С. 159–165.

Musikhin V.O., Kioresku A.V. Combined effect of microwave radiation and ultrasound on a mixed culture of chemolithotrophic native organisms of the Kamchatka nickel-bearing province // Vestnik Dal'nevostochnogo otdeleniya Rossijskoj akademii nauk. 2018. № 6. P. 159–165 (in Russian).

3. Zhao F., Wang S. Bioleaching of electronic waste using extreme acidophiles. *Electronic Waste Management and Treatment Technology*. Butterworth-Heinemann. 2019. P. 153–174. DOI: 10.1016/B978-0-12-816190-6.00007-8.

4. Brandl H. Microbial leaching of metals. *Biotechnology*. 2001. vol. 10. P. 191–224.

5. Wang J., Bai J., Xu J. Bioleaching of metals from printed wire boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* and their mixture. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. vol. 172. no. 2–3. P. 1100–1105. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.102.

6. Gupta A., Sarkar J., Sar P. Understanding the Structure and Function of Extreme Microbiome Through Genomics: Scope and Challenges. *Microbial Diversity in the Genomic Era*. Academic Press, 2019. P. 581–610. DOI: 10.1016/B978-0-12-814849-5.00033-2.

7. Mendez M.O., Neilson J.W., Maier R.M. Characterization of a bacterial community in an abandoned semiarid lead-zinc mine tailing site. *Appl. Environ. Microbiol.* 2008. vol. 74. no. 12. P. 3899–3907. DOI: 10.1128/AEM.02883-07.

8. Wang J., Gan X., Zhao H., Hu M., Li K., Qin W., Qin G. Dissolution and passivation mechanisms of chalcopyrite during bioleaching: DFT calculation, XPS and electrochemistry analysis. *Minerals Engineering*. 2016. vol. 98. P. 264–278. DOI: 10.1016/j.mineng.2016.09.008.

9. Hong Y., Valix M. Bioleaching of electronic waste using acidophilic sulfur oxidising bacteria. *Journal of Cleaner Production*. 2014. vol. 65. P. 465–472. DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.08.043.

10. Рогатых С.В., Докшукина А.А., Левенец О.О., Мурадов С.В., Кофиади И.А. Оценка качественного и количественного состава сообществ культивируемых ацидофильных микроорганизмов методами пcr-рв и анализа библиотеки клонов // Микробиология. 2013. Т. 82. № 2. С. 212. DOI: 10.7868/S0026365613010138.

Rogatykh S.V., Levenets O.O., Muradov S.V., Dokshukina A.A., Kofiadi I.A. Evaluation of quantitative and qualitative composition of cultivated acidophilic microorganisms by real-time PCR and clone library analysis. *Microbiology (Mikrobiologiya)*. 2013. vol. 82. no. 2. P. 210–214. DOI: 10.1134/S002626171301013X.