

УДК 553:66.061.34:579.66

**БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СУЛЬФИДНОЙ КОБАЛЬТ-МЕДНО-НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ СТАНДАРТНОЙ И МОДИФИЦИРОВАННОЙ СРЕД 9К****Хайнасова Т.С.***ФГБУН «Научно-исследовательский геотехнологический центр» Дальневосточного отделения Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский, e-mail: nigtc@nigtc.ru*

В условиях дефицита металлов для ряда промышленных производств существует потребность в развитии технологий эффективного извлечения ценных компонентов из минерального сырья. Часть востребованных металлов, таких как медь, никель и кобальт, сосредоточена в сульфидных медно-никелевых рудах, переработка которых осложняется при применении традиционных химических технологий. Биогидрометаллургия, использующая особенности энергетического обмена микроорганизмов в катализе окислительных реакций, является их альтернативой. Создание определенных условий (например, высокая температура, окислительная активность микроорганизмов, химический состав растворов, доступность окисляющих агентов и прочее) оказывает влияние на биовыщелачивание сульфидов металлов. Принято считать, что хлорид-ионы могут улучшать кинетику растворения сульфидных минералов, в частности халькопирита. В работе приведены результаты сравнительного лабораторного исследования биовыщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч (Камчатский край), минеральный состав которой характеризовался присутствием пирротин-пентландит-халькопиритовой ассоциации, с применением стандартной питательной среды для микроорганизмов 9К и ее модифицированным вариантом (9КCl) – с заменой сульфатных форм на хлоридные. Показано, что биовыщелачивание позволяло получать растворы с концентрацией никеля  $1,35 \pm 0,19$  и  $1,24 \pm 0,17$  г/л, меди  $0,074 \pm 0,01$  и  $0,081 \pm 0,01$  г/л, кобальта  $0,032 \pm 0,01$  и  $0,029 \pm 0,01$  г/л соответственно для 9К и 9КCl. При этом извлечение металлов в обоих вариантах не превышало 30% для никеля и кобальта, а в случае с медью наблюдали осаждение металла. Принимая во внимание признанное положительное влияние хлорид-ионов в растворе на биовыщелачивание халькопирита, подобного эффекта для полиметаллической руды обнаружено не было. Оптимальной для извлечения меди и остальных металлов (никеля и кобальта) являлась стандартная питательная среда 9К.

**Ключевые слова:** биовыщелачивание, халькопирит, медь, никель, кобальт, хлорид-ионы**BIOLEACHING OF SULFIDE COBALT-COPPER-NICKEL ORE USING THE STANDARD AND MODIFIED 9K MEDIA****Khaynasova T.S.***Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, e-mail: nigtc@nigtc.ru*

In the context of metal deficit for industry there is a need for the development of technologies for the efficient extraction of valuable components from mineral raw materials. Some of the metals in demand such as copper, nickel and cobalt are contained in sulfide copper-nickel ores the processing of which is complicated by the use of traditional chemical technologies. Biohydrometallurgy using the features of the energy metabolism of microorganisms in the catalysis of oxidative reactions is their alternative. The creation of certain conditions (for example, high temperature, the oxidizing activity of microorganisms, the chemical composition of solutions, the availability of oxidizing agents, etc.) affects the bioleaching of metal sulfides. It is believed that chloride ions can improve the kinetics of the dissolution of sulfide minerals in particular chalcopyrite. The paper presents the results of a comparative laboratory study of the bioleaching of sulfide cobalt-copper-nickel ore from the Shanuch deposit (Kamchatka Krai) which included the pyrrhotite-pentlandite-chalcopyrite association using a standard nutrient medium for microorganisms 9K and its modified version (9KCl) with replacement sulfate forms to chloride ones. It was shown that bioleaching made it possible to obtain solutions with a nickel concentration of  $1,35 \pm 0,19$  and  $1,24 \pm 0,17$  g/l, copper  $0,074 \pm 0,01$  and  $0,081 \pm 0,01$  g/l, cobalt  $0,032 \pm 0,01$  and  $0,029 \pm 0,01$  g/l for 9K and 9KCl, respectively. Moreover, the recovery of metals in both cases did not exceed 30% for nickel and cobalt. Copper deposition was observed. Taking into account the recognized positive effect of chloride ions in solution on the bioleaching of chalcopyrite no similar effect was found for polymetallic ore in the study. The standard nutrient medium 9K was optimal for the extraction of copper and other metals (nickel and cobalt).

**Keywords:** bioleaching, chalcopyrite, copper, nickel, cobalt, chloride ions

В настоящее время на мировом рынке ожидается увеличение спроса на некоторые металлы. Несмотря на открытие новых месторождений богатых и низкосортных руд, наблюдается потребность в меди и цинке для ряда промышленных производств, которая по прогнозам будет увеличиваться до 2025 г. [1]. К востребованным металлам также относят никель, железо, кобальт, зо-

лото, серебро, индий, рутений, галлий, палладий, платину, редкоземельные металлы и другие.

Никель, медь и кобальт сосредоточены в сульфидной руде. На долю меди в сульфидных рудах приходится до 80%. Месторождения медно-никелевых сульфидных руд относят к категории промышленных [2]. Традиционно сульфиды концентрируются и направ-

ляются на высокотемпературную плавку. Однако плохо ей поддаются два типа медно-никелевых руд: 1) руды, в которых пентландит находится в виде тонких включений в пирротине; 2) так называемые руды Duluth Gabbro (Дулут Габбро, Миннесота, США), которые сложно разделить на медные и никелевые концентраты [3]. В связи с этим актуальность приобретают биогидрометаллургические способы их переработки.

Биогидрометаллургия является подразделением гидрометаллургии, которое использует особенности энергетического обмена микроорганизмов в катализе некоторых окислительных реакций. Данные реакции обеспечивают извлечение металлов из минерального сырья. В настоящее время разработанные технологии бактериально-химического выщелачивания и окисления являются альтернативой некоторым химическим технологиям. Несмотря на то, что они уступают в скорости процесса, неоспоримыми их преимуществами являются возможность использования в переработке низкосортных руд, отсутствие вредных выбросов, умеренное капиталовложение и низкие эксплуатационные затраты [4]. В промышленном масштабе применяют относительно дешевое дамповое и кучное биовыщелачивание, обладающее системой орошения, и биовыщелачивание в энергоемких реакторах с механическим перемешиванием. Выбор технологии переработки зависит, прежде всего, от стоимости извлечения металла и сорта минерального сырья [5].

Для сульфидных медно-никелевых руд характерен минеральный состав, представленный пирротинном, пентландитом, халькопиритом и другими сульфидами. Как правило, в бактериально-химических процессах медьсодержащий халькопирит плохо поддается выщелачиванию [6].

Состав питательной среды для микроорганизмов имеет принципиальное значение для бактериально-химических процессов. Часто используемой является среда Сильвермана и Люндгрена (9К), а также ее различные модификации [7]. Как правило, 9К применяют в виде раствора сульфатных форм солей различной концентрации и без железа.

Известно, что хлорид-ионы могут благоприятно влиять на биовыщелачивание [8, 9]. В работе Бобадилла – Фаццини [9] показано увеличение кинетики растворения халькопирита бактериями *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* при 50 °С в присутствии хлорид-ионов.

Таким образом, интересным представляется изучение эффекта ионов хлора на кинетику растворения медьсодержащего халькопирита, присутствующего в руде в виде привычной минеральной ассоциации с пентландитом и пирротинном.

Цель работы: исследовать влияние замены сульфатных форм солей на хлоридные в питательной среде 9К на биовыщелачивание меди и остальных ценных металлов (никеля и кобальта) из сульфидной кобальт-медно-никелевой руды.

#### Материалы и методы исследования

**Образец руды.** Для исследования применяли измельченную, просеянную и квартованную сульфидную кобальт-медно-никелевую руду месторождения Шануч (Камчатский край), состоящую из 60% сульфидных (рудных) и 40% нерудных минералов. Состав рудных минералов представлен пирротинном ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) – 85–90%, пентландитом ( $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ ) – 5–6%, халькопиритом ( $\text{CuFeS}_2$ ) – 2–5%, виоларитом ( $\text{FeNi}_2\text{S}_4$ ) – 0,2–0,5%. Степень измельчения экспериментальной пробы с содержанием никеля  $4,32 \pm 0,43\%$ , меди –  $0,61 \pm 0,09\%$ , кобальта –  $0,094 \pm 0,015\%$ , оксида железа –  $29,46 \pm 1,77\%$  составляла 100 мкм (~100%).

**Микроорганизмы.** В качестве инокулята использовали сообщество ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов, выделенное из окисленной руды месторождения Шануч и культивируемое на руде данного месторождения в растворе минеральных солей 9К без железа. На основании высокопроизводительного секвенирования 16S рРНК установлено, что в микробной ассоциации присутствовали бактерии *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidiphilium* spp. и группа некультивируемых микроорганизмов [10].

**Условия эксперимента.** Исследование проводили в периодическом режиме в лабораторных условиях в колбах Эрленмейера объемом 250 мл на качалке (158 об/мин) при комнатной температуре (22 °С). В состав жидкой фазы пульпы входило 120 мл раствора питательных солей и 30 мл культуры микроорганизмов. В качестве питательных сред использовали стандартную 9К без железа (9К) и 9К без железа с заменой сульфатных форм соединений на хлоридные (9КCl) с сохранением равных концентрации биогенных химических элементов. Подкисление производили до pH 1,8 соответственно 10Н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 20%-ной HCl. Химический состав сред представлен в табл. 1. Отношение посевного материала к питательной среде

составляло 1:4. Твердая фаза – 7,5 г руды. Отношение Т:Ж – 1:20. В ходе биовыщелачивания дополнительного подкисления раствора не производили. Продолжительность эксперимента составляла 15 суток при выходе на плато концентраций.

**Таблица 1**  
Химический состав питательных сред

№	Наименование	Состав, г/л	Исходное pH
1	9К	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 3 KCl – 0,1 K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O – 0,65 MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 0,5 CaNO <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O – 0,01	1,8
2	9KCl	NH <sub>4</sub> Cl – 2,43 KCl – 0,1 K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O – 0,65 MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O – 0,41 CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O – 0,01	1,8

*Аналитические методы и вычисления.* В ходе процесса, после осаждения руды, осуществляли измерение ключевых параметров: pH, Eh, количество клеток, концентрации Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>общ</sub>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>.

Количество клеток в жидкой фазе пульпы определяли прямым подсчетом в микроскопе с фазово-контрастной насадкой «МИКРОМЕД 3 вар. 3-20» (Россия, Китай). Величины pH и Eh измеряли с помощью портативного мультимонитора pH и Eh «Kelilong PH-099-KL» (Kelilong Electron Co., Ltd, Китай). Концентрацию катионов железа в жидкой фазе пульпы определяли методом комплексонометрического титрования в присутствии трилона Б. Определение никеля, кобальта и меди в жидкой и твердой фазах осуществляли атомно-абсорбционным методом при помощи атомно-абсорбционного спектрофотометра Shimadzu AA-6300 (Shimadzu, Япония).

Вычисление извлечения металлов (Me (%)) производили согласно следующей формуле:

$$Me (\%) = 100 \left( \frac{C_{Me \text{ в р-ре}} V_{р-ра} - C_{Me \text{ в инокуляте}} V_{инокуляте} + \sum C_{Me \text{ в образце р-ра}} V_{образца р-ра}}{C_{Me \text{ в руде}} m_{руды}} \right)$$

где  $C_{Me \text{ в р-ре}}$  – концентрация металла в растворе (г/л),  
 $V_{р-ра}$  – объем раствора (л),  
 $C_{Me \text{ в инокуляте}}$  – концентрация металла в инокуляте (г/л),  
 $V_{инокуляте}$  – объем используемого инокулята (л),  
 $C_{Me \text{ в образце р-ра}}$  – концентрация металла в образце раствора, отданного на анализ (г/л),  
 $V_{образца р-ра}$  – объем образца раствора, отданного на анализ (л),  
 $C_{Me \text{ в руде}}$  – содержание металла в исходной руде (%),  
 $m_{руды}$  – масса исходной руды (г).

**Результаты исследования и их обсуждение**

Процесс биовыщелачивания проводили с использованием полиметаллической руды месторождения Шануч, для которой определяется устойчивая пирротин-пентландит-халькопиритовая ассоциация. Для руды характерно тесное взаимное «прораствание» минералов и присутствие в их кристаллической решетке других атомов металлов: в пирротине – никеля, в пентландите – кобальта и меди, в халькопирите – кобальта [11].

Активизация окисления руды в первые сутки эксперимента сопровождалась расходом протонов водорода из питательных сред для бактерий (химическое выщелачивание) и, как следствие, повышением значений pH от 1,9 до 2,7 и 2,6 соответственно для вариантов с 9К и 9KCl. Отсутствие в дальнейшем существенного подкисления пульпы и увеличение pH (рис. 1) указывали на слабую сероокисляющую активность микроорганизмов в отношении сульфидов металлов в обоих случаях. Необходимо отметить, что величины pH на протяжении всего процесса в условиях с питательной средой 9KCl были ниже, чем с 9К.

Для исследуемой руды характерно высокое содержание пирротина. Особый интерес представлял процесс извлечения железа как показатель его разложения. Показано (рис. 2), что все железо находилось в трехвалентной форме на протяжении биовыщелачивания с тенденцией к снижению общего железа. Это свидетельствовало об интенсивной железокисляющей активности микроорганизмов при использовании обеих сред, что подтверждалось высокими значениями окислительно-восстановитель-

ного потенциала (рис. 3). Снижение концентрации  $Fe_{\text{общ}}$  было связано главным образом с высокими значениями pH, при которых выделяющееся в раствор железо формировало вторичные соединения в пульпе в виде осадков.

При оценке влияния замены сульфатов на хлориды в питательной среде на развитие микробной культуры установлено (рис. 4), что количество клеток было ниже в растворе с  $9KCl$ . Это ожидаемо, так как микроорганизмы до эксперимента культивировались на стандартной  $9K$  без соли железа и предварительной их адаптации к питательной среде с хлоридами произведено не было. Однако культура не угнеталась.

Наблюдали схожие колебания количества клеток во всех вариантах эксперимента. Обнаруживали стадийность в развитии клеток как при  $9K$ , так и при  $9KCl$ .

Результаты проведенных исследований показали, что биовыщелачивание позволяет получать растворы с концентрацией никеля  $1,35 \pm 0,19$  и  $1,24 \pm 0,17$  г/л, меди  $0,074 \pm 0,01$  и  $0,081 \pm 0,01$  г/л, кобальта  $0,032 \pm 0,01$  и  $0,029 \pm 0,01$  г/л соответственно для  $9K$  и  $9KCl$  (рис. 5, а–в). Извлечение никеля при использовании обеих сред составляло 25,6 и 20,5%, кобальта – 25,9 и 19,5% (рис. 5, г, табл. 2). Таким образом, применение питательной среды  $9KCl$  снижало процент выхода никеля в раствор на 20%, кобальта на 25%.

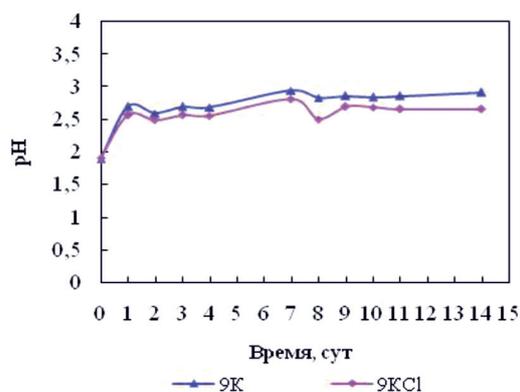


Рис. 1. Изменение pH в процессе биовыщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды

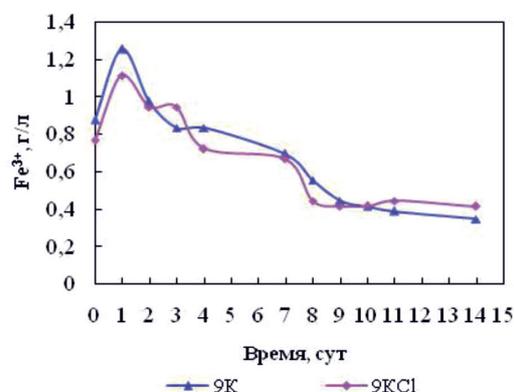


Рис. 2. Изменение концентрации трехвалентного железа в процессе биовыщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды

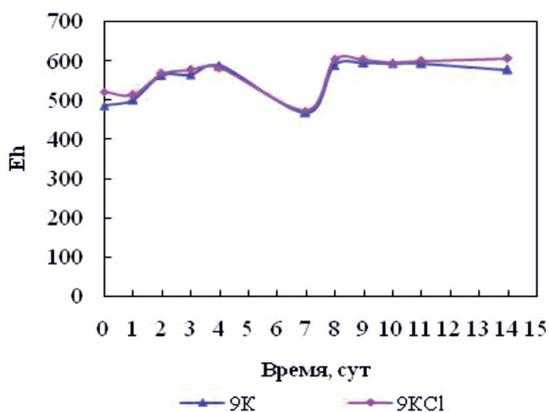


Рис. 3. Изменение окислительно-восстановительного потенциала в процессе биовыщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды

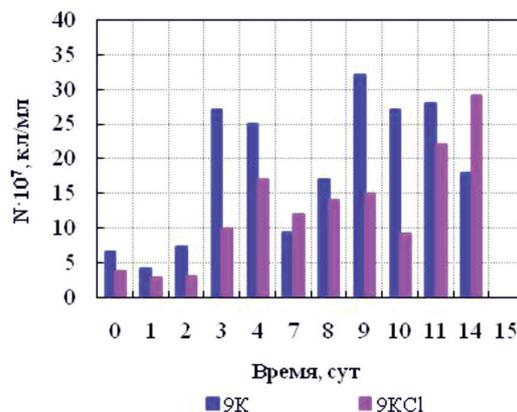


Рис. 4. Изменение количества клеток в процессе биовыщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды

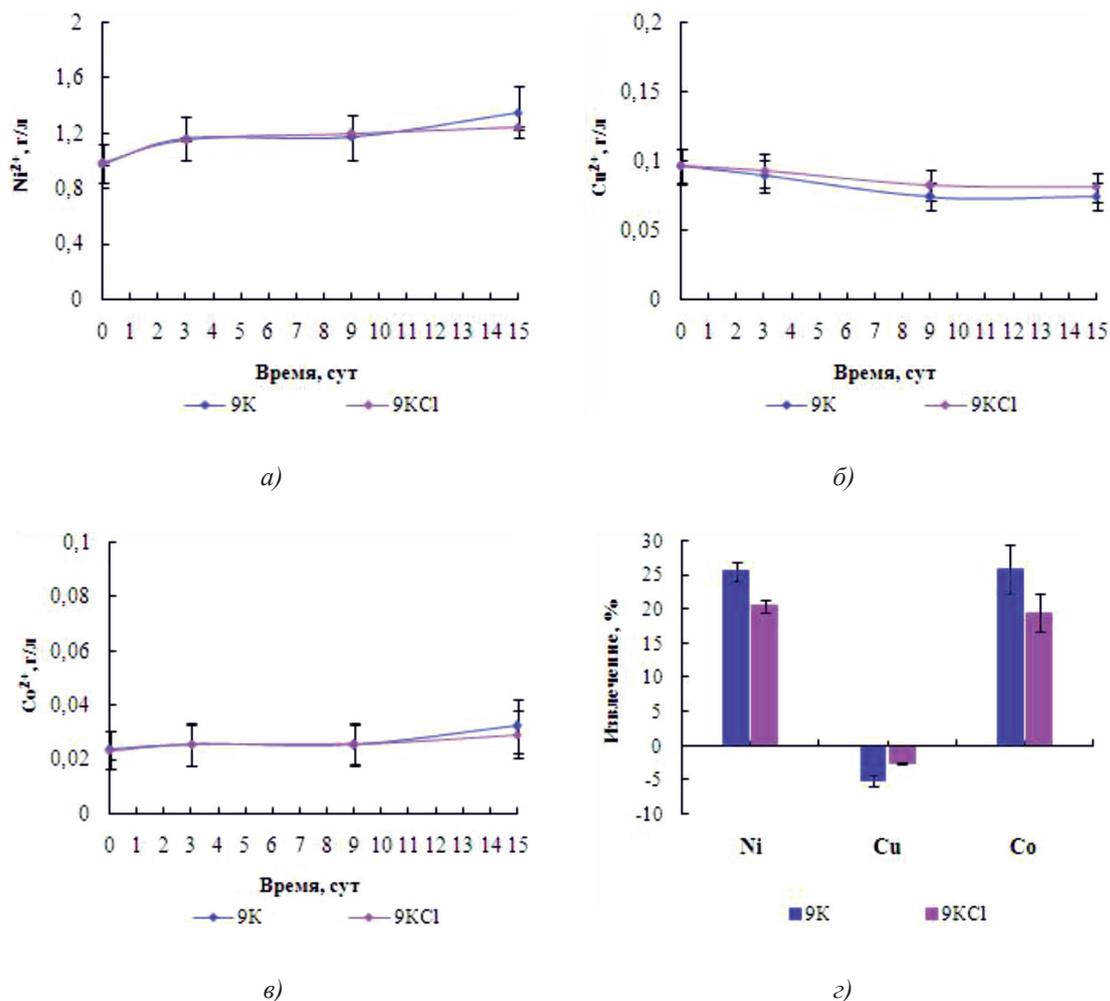


Рис. 5. Изменение концентрации никеля (а), меди (б), кобальта (в) в процессе биовыщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды и извлечение металлов (з)

Таблица 2

Извлечение и скорость биовыщелачивания металлов

Время, сут	Ni		Cu		Co	
	9К	9KCl	9К	9KCl	9К	9KCl
Извлечение металлов, %						
–	25,6 ± 1,43	20,5 ± 0,86	-5 ± 0,74	-2,5 ± 0,07	25,9 ± 3,63	19,5 ± 2,69
Скорость биовыщелачивания металлов, мг/л·сут						
3	61 ± 8,35	57 ± 8,00	-2 ± 0,31	-1 ± 0,17	1 ± 0,20	1 ± 0,20
9	3 ± 0,68	13 ± 2,01	-5 ± 0,51	-3 ± 0,51	0 ± 0	0 ± 0
15	60 ± 8,30	17 ± 2,36	2 ± 1,54	-3 ± 1,54	2 ± 0,72	1 ± 0,35

В случае с медью наблюдали осаждение металла и в 9К, и в 9KCl. Однако в присутствии хлорид-ионов образование осадков с Cu в пульпе происходило с меньшей скоростью, чем при сульфатных формах солей.

Анализ скоростей биовыщелачивания (табл. 2) показал ранее выявленную стадийность в извлечении металлов [6], которая была ярче выражена в среде 9К. Третьи и пятнадцатые сутки биовыщелачивания характеризовались увеличением скоростей

растворения металлов, главным образом никеля и кобальта.

Таким образом, в ходе исследования биовыщелачивания полиметаллической медно-никелевой руды месторождения Шануч не было обнаружено положительного эффекта от применения питательной среды с хлорид-ионами. При сравнении ключевых параметров процесса установлено, что концентрация железа и окислительно-восстановительный потенциал раствора были приблизительно на одном уровне в средах 9К и 9КС1. Количество клеток в варианте с хлоридами было ниже, чем в варианте с сульфатами, что связано с отсутствием предварительной адаптации микроорганизмов. Положительным эффектом применения 9КС1 было поддержание более низких значений рН, что является препятствием к формированию вторичных гидратных форм соединений с железом и осаждению их в растворе. Оптимальной для извлечения меди и остальных металлов (никеля и кобальта) из полиметаллической руды являлась стандартная питательная среда 9К.

### Заключение

Химический состав раствора в биовыщелачивающей системе, который на начальном этапе представлен солями питательной среды для микроорганизмов, имеет принципиальное значение. Принято считать, что хлорид-ионы оказывают положительное влияние на кинетику растворения медьсодержащего халькопирита.

В ходе настоящего исследования биовыщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды, представленной пирротин-пентландит-халькопиритовой ассоциацией, в лабораторных условиях при температуре 22 °С установлено, что влияние замены сульфатных форм солей в традиционно используемой питательной среде 9К на хлоридные не оказало ожидаемого положительного эффекта, который наблюдают для халькопирита при более высоких температурах. Оптимальной для извлечения меди и остальных металлов (никеля и кобальта) из полиметаллической руды являлась стандартная 9К. При этом установлено, что извлечение не превышало 30% для никеля и кобальта. В случае с медью наблюдали осаждение металла, скорость которого в присутствии хлорид-ионов была ниже, чем в среде с сульфатами. Единственный положительный момент применения 9КС1 заключался в поддержании более низких значений рН в течение биовыщелачивания.

### Список литературы / References

1. Watling H.R. Review of biohydrometallurgical metals extraction from polymetallic mineral resources. *Minerals*. 2015. vol. 5. P. 1–60. DOI: 10.3390/min5010001.
2. Старостин В.И. Медные руды. [Электронный ресурс]. URL: <https://bigenc.ru/geology/text/2198278> (дата обращения: 16.10.2019).
3. Starostin V.I. Copper ores. [Electronic resource]. URL: <https://bigenc.ru/geology/text/2198278> (date of access: 16.10.2019) (in Russian).
4. Watling H.R. The bioleaching of nickel-copper sulfides. *Hydrometallurgy*. 2008. vol. 91 P. 70–88. DOI: 10.1016/j.hydromet.2007.11.012.
5. Watling H.R., Watkin E.L.J., Ralph D.E. The resilience and versatility of acidophiles that contribute to the bio-assisted extraction of metals from mineral sulfides. *Environmental Technology*. 2010. vol. 31. no. 8. P. 915–933. DOI: 10.1080/09593331003646646.
6. Watling H. Microbiological advances in biohydrometallurgy. *Minerals*. 2016. vol. 6. no. 49. P. 1–19. DOI: 10.3390/min6020049.
7. Трухин Ю.П., Хайнасова Т.С. Исследование кинетики и механизма биовыщелачивания сульфидной Co-Cu-Ni руды в периодическом режиме // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2011. № 10. С. 111–117.
8. Trukhin Yu.P., Khainasova T.S. Research of the kinetics and mechanisms of bioleaching of the sulphidic Co-Cu-Ni ore in the periodic mode // Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal). 2011. № 10. P. 111–117 (in Russian).
9. Левенец О.О., Хайнасова Т.С., Балыков А.А., Позолотина Л.А. Биовыщелачивание сульфидной кобальт-медно-никелевой руды с вариациями питательной среды для хемолитотрофных микроорганизмов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Камчатка-2. Специальный выпуск 31. 2015. № 11. С. 291–296.
10. Levenets O.O., Khainasova T.S., Balykov A.A., Pozolotina L.A. Bioleaching of sulfide cobalt-copper-nickel ore with variations of nutrient medium for chemolithotrophic microorganisms // Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal). Kamchatka-2. Spetsial'nyi vypusk 31. 2015. № 11. P. 291–296 (in Russian).
11. Watling H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – a review. *Hydrometallurgy*. 2006. vol. 84. P. 81–108. DOI: 10.1016/j.hydromet.2006.05.001.
12. Bobadilla-Fazzini R.A., Cortés M.P., Maass A., Parada P. *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* strain Cutipay enhances chalcopirite bioleaching under moderate thermophilic conditions in the presence of chloride ion. *AMB Express*. 2014. vol. 4. no. 84. P. 1–5. DOI: 10.1186/s13568-014-0084-1.
13. Хайнасова Т.С., Пашкевич Р.И. Таксономический анализ культуры ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов, принимающей участие в биовыщелачивании сульфидной руды месторождения Шануч // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 10. С. 28–33.
14. Khainasova T.S., Pashkevich R.I. Taxonomic analysis of the acidophilic chemolithotrophic microorganism culture taking part in bioleaching of sulphide ore of the Shanuch deposit // *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy*. 2019. № 10. P. 28–33 (in Russian).
15. Кунгурова В.Е. Минералогический и вещественный состав сульфидной руды, использованной в экспериментах по бактериально-химическому выщелачиванию (месторождение Шануч, Камчатка) // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Камчатка-3. Специальный выпуск 31. 2016. № 11. С. 319–327.
16. Kungurova V.E. Mineralogical and mineral composition of sulfide ore used in the experiments of bacterial-chemical leaching (Shanuch deposit, Kamchatka) // Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal). Kamchatka-3. Spetsial'nyi vypusk 31. 2016. № 11. P. 319–327 (in Russian).