

УДК 504.062.2

БИОЛОГИЧЕСКОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЦИНКА И МЕДИ ИЗ ОТХОДОВ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД БУРИБАЕВСКОГО ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОГО КОМБИНАТА В ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ УСТАНОВКЕ

©2013 Д.В. Четверикова, М.Д. Бакаева, С.П. Четвериков, О.Н. Логинов

Институт биологии Уфимского научного центра РАН, г. Уфа

Поступила 12.06.2013

Изучен процесс биологического выщелачивания в лабораторной перколяционной установке на отходах флотации сульфидных руд Бурибаевского горно-обогатительного комбината. Для моделирования процесса биовыщелачивания выбрана культура ИБ 2 состоящая из штаммов *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Ferroplasma sp.*, выделенные из природного водоема находящегося на территории Сибайского филиала Учалинского горно-обогатительного комбината. В результате использования технологии биовыщелачивания удалось достигнуть глубины извлечения цинка 76% и меди 84%.

Ключевые слова: биовыщелачивание, вторичная переработка отходов, медь, цинк.

Отходы горно-обогатительного и металлургического производства, включающие отвалы бедных руд, хвосты обогащения, шлаки и шламы металлургического производства, а так же промышленные стоки привлекают все большее внимание в качестве потенциального сырья для извлечения металлов [1-2]. Одним из перспективных направлений разработок в этой области могут стать биотехнологические решения проблемы [3-6]. Применение биологической технологии дает хорошие результаты на лежалых отвалах сульфидных отходов, позволяет работать с любыми объемами отходов, использовать простое (сезонное орошение куч) или более сложное (для работы в любые сезоны) оборудование [7, 8]. Такие технологии применяются во многих странах и в меньшей степени в России (Г.И. Каравайко и его ученики).

Основой биогеотехнологий являются микроорганизмы, способные к избирательному извлечению металлов из рудных пород или их отвалов, от видовых особенностей и стабильности свойств которых будет зависеть, в конечном счете, эффективность переработки отходов. В результате биологического окисления микроорганизмами сульфидов меди и цинка минералов сфалерита и халькопирита образуются сульфаты меди, цинка и железа, которые легко переходят в кислый раствор и могут быть извлечены из него общепринятыми способами.

Отходы флотационного обогащения отличаются от руд и концентратов как по содержанию целевых компонентов, так и состоянию минералов и питательных субстратов для литотрофных бактерий, что делает исключительно актуальным и перспективным разработку специальных биотехнологий с применением активных адаптированных штаммов микроорганизмов.

Целью работы было исследование различных режимов биологического выщелачивания отходов флотационного обогащения сульфидных медно-цинковых руд в перколяционных установках на отходах флотационного обогащения Бурибаевского горно-обогатительного комбината (ГОК).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В качестве сырья для биологического выщелачивания служили образцы отработанных медно-цинковых руд Бурибаевского ГОК, содержащие 67% пирита, 21% кварца, 0,8% халькопирита, 0,6% сфалерита, 6% серицита, 2% хлорита. Размер частиц: 20 – 900 мкм. Среднее содержание цинка и меди: $1,97 \pm 0,27$ г/кг и $1,72 \pm 0,19$ г/кг, соответственно.

Перколяционная установка представляла собой набор колонок, в которые помещалась отработанная руда (по 5000 г в каждую) (рис. 1). Через них пассивно фильтровался выщелачивающий раствор, который представлял собой раствор солей (мг/л): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 132, $(\text{MgCl}_2) \times 6\text{H}_2\text{O}$ – 53, $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ – 147, KH_2PO_4 – 27.

Для постановки опытов была использована культура ИБ 2, состоящая из штаммов *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Ferroplasma sp.* в количестве 20 мл с титром 10^9 клеток/мл на один вариант опыта.

Для культивирования и хранения микроорганизмов, окисляющих железо, использована питательная среда Сильвермана и Лундгрена 9К [9].

Опыты в перколяционной установке были поставлены в двух режимах: «затопления» - когда скорость подачи раствора обеспечивала постоянное нахождение руды под слоем жидкости, и «смачивания» - с меньшей скоростью подачи раствора, приводящей лишь к смачиванию руды. Другим варьируемым фактором было соотношение по массе твердой фазы и выщелачивающего раствора (табл. 1).

Концентрацию меди и цинка в периодически отбираемых пробах измеряли на атомно-абсорбционном спектрофотометре КВАНТ-2А (Россия), а концентрацию железа – титрованием с

Четверикова Дарья Владимировна, младший научный сотрудник, e-mail: belka-strelka8031@yandex.ru; Бакаева Маргарита Дмитриевна, к.б.н., старший научный сотрудник, e-mail: margo22@yandex.ru; Четвериков Сергей Павлович, д.б.н., ведущий научный сотрудник, e-mail: chekov@mail.ru; Логинов Олег Николаевич, д.б.н., проф., зав. лабораторией, e-mail: biolab316@yandex.ru

ЭДТА. Численность железобактерий определяли по таблицам Мак-Креди после посева в серии разведений на жидкую селективную питательную среду 9К [10]. Статистическую обработку данных проводили с использованием компьютерной программы Excel 2003.

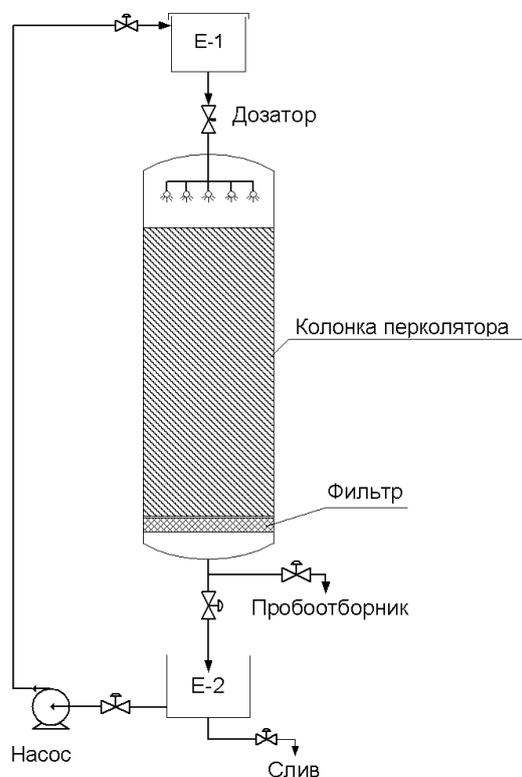


Рис. 1. Принципиальная схема установки биологического выщелачивания отходов флотационного обогащения

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Динамика перехода в раствор ионов меди и цинка в процессе выщелачивания отхода флотационного обогащения Бурибаевского ГОК представлена на рис. 2.

Больше ионов цинка было извлечено из отходов на установках II и IV, где масса руды относилась к массе выщелачивающего раствора 1:5, а объем раствора был равен 25 л (рис. 2).

В этих вариантах опыта было выделено 76% и 73% цинка от содержащегося в отходе. В других вариантах опыта доля извлеченного цинка была немного меньше: при объеме жидкой фазы 17,5 л во I и III установке в раствор выделялось 64% и 61% цинка, соответственно.

Глубина извлечения цинка из флотационного отхода зависела от объема использованного выщелачивающего раствора, но почти не зависела от скорости его фильтрации. Однако варианты опыта в режимах «затопления» и «смачивания» немного отличались динамикой выделения цинка в раствор. В режиме «затопления» максимальный прирост цинка в растворе приходился на 10-13 сутки эксперимента, тогда как в режиме «смачивания» на 13-16 сутки. Это может быть связано как с разной скоростью выщелачивания цинка, так и с разной скоростью выхода выщелоченных ионов цинка из колонки, временно удерживаемых в ней за счет сорбции на поверхности частиц.

При биологическом выщелачивании меди из отходов флотационного обогащения Бурибаевского ГОК лучшие результаты были получены в варианте II, в котором было извлечено 84% меди. В вариантах опыта I, III и IV было извлечено 73%, 62% и 77% меди, соответственно.

Таким образом, при биологическом выщелачивании меди в режиме «затопление» выход меди выше, чем в режиме «смачивание».

Количество извлеченного железа Fe^{3+} в растворах биологического выщелачивания в разных вариантах опыта колебалось от 1368,5 мг/кг – 1835 мг/кг до 5537 мг/кг – 8450 мг/кг (рис. 3).

Концентрация железа в растворе возрастала, в основном, до 13 суток эксперимента. После чего выделение ионов железа из отходов флотации частично компенсировалось его осаждением на стенках емкостей и колонок. Количество извлеченного железа было выше в режиме «затопление». Разница в объеме выщелачивающего раствора оказывала влияние на выщелачивание железа таким образом, что концентрация железа в растворе была выше при меньшем его объеме (17,5 л), тогда как общее количество растворенного железа было больше в вариантах с большим объемом (25 л) раствора.

Таблица 1. Варианты опыта биологического выщелачивания отходов флотации в перколяционной установке

Вариант	Режим (доля от общего объема раствора за 1 сутки)	Соотношение фаз твердая:жидкая
I	Затопление (1/3)	1:3,5
II		1:5
III	Смачивание (1/9)	1:3,5
IV		1:5

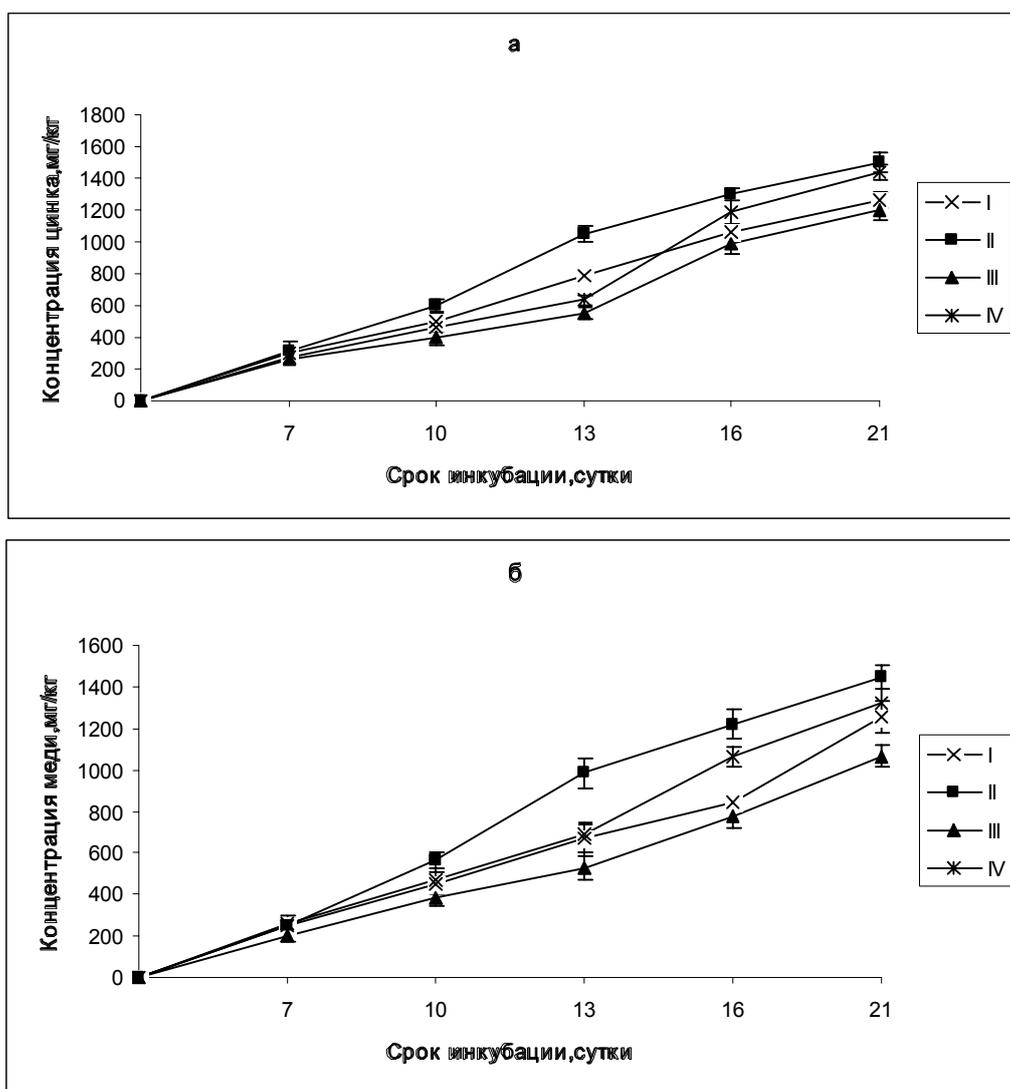


Рис. 2. Количество извлеченных ионов цинка (а) и меди (б) в раствор из отходов Бурибаевского ГОК

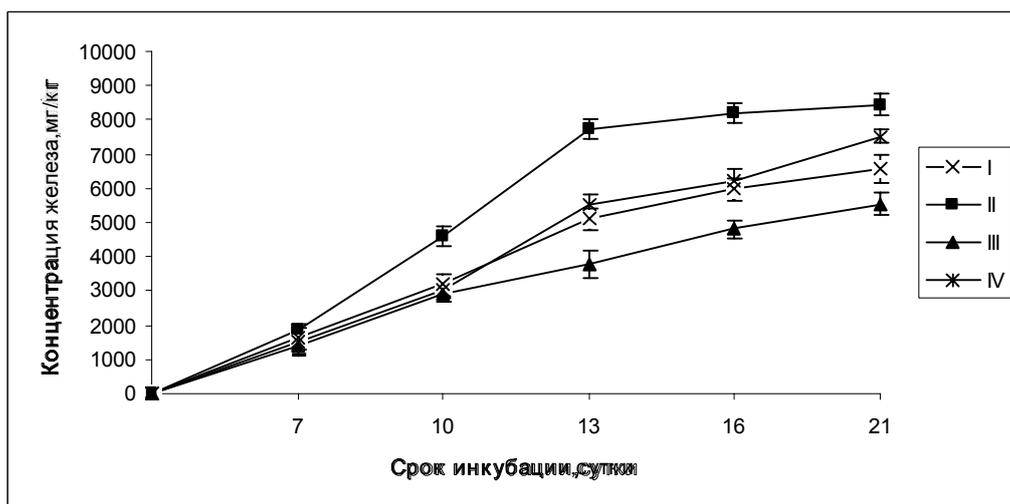


Рис. 3. Количество железа (Fe^{3+}) извлеченного в раствор из отходов Бурибаевского ГОК

Во всех вариантах опыта к концу эксперимента наблюдалась одинаковая численность железобактерий, которая составляла порядка 10^8 клеток/мл (табл. 2). В установке II скорость развития железобактерий была выше, уже к 13 сут эксперимента численность их составила

$(6,0 \pm 0,4) \cdot 10^7$ клеток/мл. В остальных вариантах опыта скорость размножения микроорганизмов была ниже. В варианте IV к 13 сут было зарегистрировано $(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^5$ клеток/мл. Таким образом, лучшие условия для размножения железобактерий создавались в варианте опыта II.

Таблица 2. Численность железooksисляющих бактерий в растворах биологического выщелачивания отходов Бурибаевского ГОК

Сроки отбора проб, сутки	Численность железooksисляющих бактерий, клеток/мл			
	I	II	III	IV
7	$(6,0 \pm 0,1) \cdot 10^1$	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^2$
10	$(8,0 \pm 0,5) \cdot 10^2$	$(5,5 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(6,0 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^3$
13	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(6,0 \pm 0,4) \cdot 10^7$	$(6,5 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^5$
16	$(5,5 \pm 0,3) \cdot 10^6$	$(1,3 \pm 0,5) \cdot 10^8$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^7$
21	$(6,5 \pm 0,3) \cdot 10^8$	$(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^8$	$(6,0 \pm 0,4) \cdot 10^8$	$(5,5 \pm 0,1) \cdot 10^8$

Таким образом, опытным путем было установлено, что при биологическом выщелачивании цинка и меди в перколяционной установке из отходов Бурибаевского ГОК вариант опыта, в котором масса руды относилась к массе выщелачивающего раствора как 1:5, а объем раствора был равен 25 л, обеспечивал высокую степень извлечения металлов в раствор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панин В.В., Воронин Д.Ю., Адамов Э.В., Крылова Л.Н. Бактериально-химическое извлечение цинка из продуктов и хвостов флотационного обогащения // Цветные металлы. 2005. № 11. С. 27-31.
2. Брусничкина-Кириллова Л.Ю., Большаков Л.А. Исследование процесса бактериального выщелачивания техногенных отходов норильского обогатительного производства // Цветные металлы. 2009. № 8. С.72-74.
3. Зотеев В.Г., Костерова Т.К., Морозов М.В., Рудницкая Н.В. Обоснование технологии захоронения отходов обогащения медно-цинковых руд, обеспечивающий защиту окружающей среды и возможность их повторной переработки // Горный инф.-аналит. бюлл. 2004. № 5. С. 85-90.
4. Дружина Г.Я., Татаринцев А.П., Ярош Ю.Б., Емельянов Ю.Е. Применение кучного выщелачивания для комплексной переработки минеральных техногенных продуктов // Цветные металлы. 2009. № 1. С. 18-20.
5. Гудков С.С., Емельянов Ю.И., Рязанова И.И., Шкетова Л.Е. Биогидрометаллургическая переработка сульфидных руд // Цветные металлы. 2004. № 8. С. 47-48.
6. Славкина О.В., Фомченко Н.В., Бирюков В.В., Архипов М.Ю. Исследование бактериального выщелачивания медно-цинкового рудного концентрата 3. Экспериментальная проверка двухстадийной рециркуляционной технологии выщелачивания межно-цинкового концентрата // Биотехнология. 2005. № 3. С. 48-54.
7. Кондратьева Т.Ф., Пивоварова Т.А., Цапина И.А., Фомченко Н.В., Журавлева А.Е., Муравьев М.И., Меламуд В.С., Булаев А.Г. Разнообразие сообществ ацидофильных микроорганизмов в природных и техногенных экосистемах // Микробиология. 2012. Т. 81. № 1. С. 3-27.
8. Живаева А.Б., Башлыкова Т.В., Пахомова Г.А., Дорошенко М.В., Калининченко Л.С. Воздействие бактерий на массивные медно-цинковые колчеданные руды // Цветные металлы. 2007. № 3. С. 60-64.
9. Биотехнология металлов: Практическое руководство / Под ред. Каравайко Г.И., Росси Дж., Агате А., Грудев С., Авакян З.А. М., 1989. 378 с.
10. Практикум по микробиологии / Под ред. А.И. Нетрусова. М., 2005. 608 с.

BIOLOGICAL LEACHING OF ZINC AND COPPER FROM THE SULPHIDIC ORES FLOTATION WASTE OF BURIBAY CONCENTRATING INDUSTRIAL COMPLEX IN THE PERKOLATOR

©2013 D.V. Chetverikova, M.D. Bakaeva, S.P. Chetverikov, O.N. Loginov

Institute of Biology, Ufa Sci. Centre of RAS, Ufa

Process of biological leaching of a sulphidic ores flotation waste of Buribay concentrating industrial complex in laboratory perkolator is studied. For modeling process of a bioleaching The culture IB 2 consisting of strains *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Ferroplasma* sp., allocated from a natural reservoir in the territory of the Sibay branch of Uchaly concentrating industrial complex is applied. As a result of the bioleaching technology use 76% of zinc and 84% of copper was extracted.

Key words: bioleaching, waste recycling, coppe,; zinc.

Daria Chetverikova, junior researcher, e-mail: belkastrelka8031@yandex.ru; Margarita Bakaeva, Candidate of Biology, senior researcher, e-mail: margo22@yandex.ru; Sergey Chetverikov, Doctor of Biology, leading researcher, e-mail: chekov@mail.ru; Oleg Loginov, Doctor of Biology, head of laboratory, e-mail: biolab316@yandex.ru