



Биол. журн. Армении, 2 (62), 2010

СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ, ЦИНКА И ДРУГИХ ЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЦИНКОВОГО КОНЦЕНТРАТА АССОЦИАЦИЕЙ ХЕМОЛИТОТРОФНЫХ БАКТЕРИЙ

Н.С. ВАРДАНЯН, Л.С. МАРКОСЯН, А.К. ВАРДАНЯН

Центр микробиологии и депонирования микроорганизмов НАН РА,
г.Абовян, e-mail: nvard@sci.am

Изучены закономерности бактериального выщелачивания образцов цинкового концентрата Зангезурского медно-молибденового комбината (ЗММК) ассоциацией железоокисляющих хемолитотрофных бактерий (ЖОХБ). Показано, что при выщелачивании цинкового концентрата с наибольшей скоростью выщелачивается цинк, затем медь и впоследствии и железо, что обусловлено электрохимическими потенциалами соответствующих минералов. Установлено также, что при биовыщелачивании данного концентрата проявляется эффект гальванопар. Содержащийся в цинковом концентрате минерал железа – пирит, выполняя роль катода, стимулирует окисление минералов цинка и меди, имеющих более низкий электрохимический потенциал. Применение метода бактериального выщелачивания позволяет осуществить селективное извлечение меди, цинка и других ценных металлов из цинкового концентрата, что при традиционных технологиях невозможно или экономически не выгодно.

*Ассоциация железоокисляющих бактерий – биовыщелачивание –
селективное извлечение металлов*

Ուսումնասիրվել են Զանգեզուրի պղնձամոլիբդենային կոմբինատի ցինկի խտանյութի բակտերիալ տարալվացման օրինաչափությունները: Ցույց է տրվել, որ երկաթ օքսիդացնող բակտերիաների համակցությունների միջոցով ցինկի խտանյութից առավել մեծ արագությամբ տարալվացվում է ցինկը, ապա պղինձը և վերջում երկաթը, ինչը պայմանավորված է համապատասխան ապարների էլեկտրաքիմիական պոտենցիալներով: Հաստատվել է նաև, որ խտանյութի կենսատարալվացման ընթացքում դրսևորվում է գալվանական էֆեկտ: Երկաթի ապարը՝ պիրիտը, հանդես գալով որպես կատոդ, խթանում է ավելի ցածր էլեկտրաքիմիական պոտենցիալ ունեցող ցինկի և պղնձի ապարների օքսիդացումը: Բակտերիալ տարալվացման եղանակի կիրառումը թույլ է տալիս իրականացնել պղնձի, ցինկի և մյուս արժեքավոր մետաղների ընտրողական կորզում ցինկի խտանյութից, ինչը ավանդական եղանակների դեպքում անհնար է կամ ոչ արդյունավետ:

*Երկաթ օքսիդացնող բակտերիաների համակցություն (
կենսատարալվացում (մետաղների ընտրողական կորզում*

The peculiarities of bioleaching of zinc concentrate from Zangezur copper-molybdenum plant by association of ferrous oxidizing chemolithotrophic bacteria have been investigated. It was revealed, that during zinc concentrate bioleaching the greatest bioleaching rate represents zinc, then copper and the smallest rate was observed for iron. Besides the galvanic effect was occurred. Pyrite as the mineral with highest electro-chemical potential sti-

mulates the oxidation of minerals of copper and zinc possessing smaller potential. Bacterial leaching allows realizing selective recovery of zinc, copper and other valuable metals, which is impossible or uneconomical by traditional technologies.

Association of ironoxidizing bacteria – bioleaching – selective recovery of metals

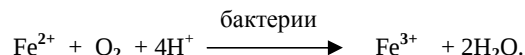
Полиметаллические руды относятся к наиболее труднообогатимым. Сложность их обогащения объясняется тонкой вкрапленностью различных сульфидов и их взаимным сростанием. Даже при тонком измельчении большая часть минералов цинка и меди находятся в сростках между собой и с пиритом, что не позволяет получать селективные некондиционные продукты при флотационном обогащении и приводит к значительным потерям цинка, меди, а также золота, серебра и других ценных элементов в отвалах и хвостах [1].

Чановое бактериальное выщелачивание является наиболее выгодным по экологическим и экономическим соображениям процессом для переработки вышеуказанных полиметаллических руд и концентратов.

Считают, что биовыщелачивание цинка происходит главным образом по непрямому механизму под действием трехвалентного железа (Fe^{3+}), являющегося продуктом окисления закисного железа и железосодержащих минералов бактериями. Окисление сфалерита (ZnS) ионами Fe^{3+} хорошо изучено [6,7]. Соответствующую реакцию можно представить следующим уравнением:



Согласно этим представлениям, роль хемолитотрофных бактерий, в частности, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, в процессе выщелачивания сфалерита сводится лишь к регенерации окислителя - Fe^{3+} согласно уравнению:



Однако в работах ряда авторов показано, что скорость окисления сфалерита в присутствии бактерий значительно выше, чем без них в тех же условиях [8, 10]. Установлено также, что наибольшую скорость окисления сфалерита обеспечивают умеренно термофильные бактерии *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* при 45° и экстремально термофильные бактерии [7, 12, 13]. Ряд авторов сообщают, что степень извлечения цинка с помощью *Leptospirillum ferrooxidans* выше, чем при использовании *A. ferrooxidans*, причем *L. ferrooxidans* проявляет высокую эффективность в окислении комплексных сульфидов даже в отсутствии сероокисляющих бактерий [9]. Вместе с тем нет данных, подтверждающих участие конкретных ферментов и ферментных систем бактерий в окислении сфалерита по прямому механизму.

Учитывая вышесказанное, для выщелачивания цинкового концентрата ЗМК (Армения) мы использовали железоокисляющую ассоциацию хемолитотрофных бактерий (ЖОХБ), состоящую из *A.ferrooxidans*, *L.ferrooxidans*, *S.thermosulfidooxidans*, а также сероокисляющих и других ацидофильных бактерий, проявляющую высокую эффективность в выщелачивании медного концентрата [4, 5].

Целью наших исследований являлось изучение возможностей селективного извлечения цинка и других ценных металлов из цинкового концентрата с помощью ассоциации хемолитотрофных бактерий.

Материал и методика. Объектом исследования служил образец цинкового концентрата ЗММК. Химический состав концентрата следующий: 2,64% меди, 58,7% цинка, 6,8% железа и 23,5% серы. Основные минералы представлены сфалеритом (ZnS), халькопиритом (CuFeS) и пиритом (FeS). Анализ цинкового концентрата был проведен общепринятыми в минералогии методами и любезно предоставлен нам ЗММК.

Для бактериального выщелачивания цинкового концентрата использовали ассоциацию ЖОХБ, полученную при инкубировании проб полиметаллической руды Ахтала (Армения) на среде 9К, содержащей двухвалентное железо в качестве источника энергии [2].

Образец концентрата измельчали до частиц размером 0,063 мм. Навески измельченного образца помещали в колбы Эрленмейера объемом 250 мл, смачивали дистиллированной водой и стерилизовали при 0,5 атм в течение 30 м. Затем их заполняли 50 мл питательной среды 9К без железа и (кроме контрольных вариантов) засеивали полученной культурой ЖОХБ. Выщелачивание проводили в периодическом режиме на качалке (180об./мин) при 30°C.

Интенсивность выщелачивания концентрата оценивали по количеству выщелоченных меди, цинка и железа, а также по снижению pH среды и увеличению титра использованных культур бактерий.

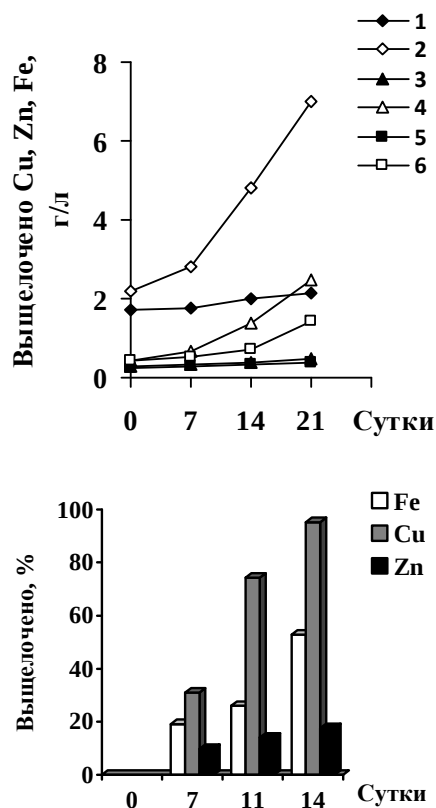
Количество Fe²⁺ и Fe³⁺ определяли комплексонометрическим методом с трилоном Б [3]. Количество выщелоченных меди, цинка и общего железа определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS 1N (Carl Zeiss, Германия).

За ростом бактерий наблюдали с использованием микроскопа МБИ-3 (ЛОМО, Россия) с фазово-контрастным устройством. Количество жизнеспособных клеток определяли методом предельных разведений, наиболее вероятное число их рассчитывали по таблицам Мак-Креди [2].

Опыты проводили в трехкратной повторности. Данные обрабатывали статистически.

Результаты и обсуждение. Исследования показали, что применение ЖОХБ для выщелачивания цинкового концентрата позволяет увеличить извлечение цинка в 3,3, меди в 4-5 и железа в 2,0 раза по сравнению с неинкулированным контролем (рис. 1а). При этом с наибольшей скоростью выщелачивается цинк, затем медь. Скорость выщелачивания железа была значительно ниже. Так, скорость извлечения цинка в 2 и 10 раз превышала скорости извлечения меди и железа соответственно. Полученные результаты можно объяснить электрохимическими свойствами сульфидов указанных металлов, входящих в состав концентрата. Известно, что электрохимический потенциал сульфидных минералов является фундаментальной основой их окисления, который определяется энергией металл – сера связей в кристаллической решетке минералов [11]. В данной системе, содержащей смесь сульфидов металлов, в первую очередь окисляется минерал с более низким потенциалом. Сфалерит имеет низкий электродный потенциал и быстро окисляется. Минерал меди – халькопирит характеризуется более высоким потенциалом и окисляется менее активно. Наивысшим потенциалом в данной системе обладает пирит, который с трудом подвергается окислению, в том числе бактериальному.

Показано, что при выщелачивании цинкового концентрата проявляется эффект гальванопар. Содержащийся в цинковом концентрате высоко-потенциальный минерал железа – пирит, выполняя роль катода, стимулирует окислительный процесс низкопотенциальных минералов – сфалерита и халькопирита. Причем интенсивность окисления минерала - анода прямо пропорциональна разнице в величинах электродного потенциала партнеров гальванической пары. То есть, максимальной коррозии подвергается наиболее низкопотенциальный член этой системы, каковым является сфалерит. Кроме того, образовавшиеся в результате частичного выщелачивания пирита бактериями ионы Fe³⁺, в свою очередь, окисляет сульфид цинка (непрямое окисление сфалерита).



б)

Рис.1.а) Кинетика выщелачивания цинка (1,2), меди (3,4) и железа (5,6) при химическом (1, 3, 5) и бактериальном окислении (2, 4, 6) цинкового концентрата,
б) извлечение цинка, меди и железа при выщелачивании цинкового концентрата сообществом хемолитотрофных бактерий (рН 2,0; плотность пульпы -2%; t 30°)

Несмотря на различие в скорости выщелачивания составляющих сульфидов, за 10 сут степень извлечения металлов из цинкового концентрата указанным сообществом ХБ достигала 95,2%, 52,9% и 20,6% для меди, железа и цинка соответственно (рис.1б).

Проведенные исследования показали также, что при снижении рН среды (рН 1,4-1,7) увеличивается скорость извлечения цинка, а при добавлении к среде биоокисления 2г/л Fe³⁺ в 3 раза возрастает скорость извлечения меди, тогда как скорость извлечения цинка уменьшается (1,3 раз), а окисление сульфида железа резко (в 2-3 раза) ингибируется.

Таким образом, учитывая разные скорости биоокисления сульфидов различных металлов, входящих в состав концентрата, обусловленные их электрохимическими свойствами и сложными взаимодействиями между ними, варьированием физико-химических параметров процесса бактериального выщелачивания можно осуществить селективное извлечение меди, цинка и других ценных металлов из цинкового концентрата, что при традиционных технологиях невозможно.

Работа выполнена при поддержке гранта ANSEF 2010 NS 2091.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алоян П.Г., Алоян Г.П., Давтян А.А., Маркосян А.А., Арутюнян Т.М., Степанян И.Г. Металлы: Черные, цветные, благородные, редкие металлы и редкие земли. ГЕОИД, Ереван, 2006.
2. Биоготехнология металлов. Практическое руководство. /под ред. Г.И. Каравайко, Дж. Росси, А.Азате, С. Грудева, З.А.Авакян). М.: Центр Международных проектов ГКНТ, 1989.
3. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М.. Недра, 1970.
4. Нагдалян С.З., Кочарян Е.М., Варданын Н.С. Особенности сообщества хемолитотрофных бактерий при выщелачивании медного концентрата. Биолог. журнал. Армении, 61, 1, с.18-23. 2009.
5. Варданын Н.С., Нагдалян С.З. Периодическое выщелачивание упорных золотосодержащих пиритных руд. Прикл. биохимия и микробиология, 45, 4, с. 446-451, 2009.
6. Carranza F., Carcia M.J., Palentia I., Pereda J. Kinetic improvment of high-grade sulfides bioleaching by effects separation. Hydrometallurgy, 26, 67-76, 1990.
7. Deveci H., Akcil A., Alp I. Bioleaching of complex zink sulfides using mesophilic and thermophilic bacteria: comparative importance of pH and iron. Hydrometallurgy, 73, 3-4, 293-303, 2004.
8. Fowler T.A., Crundwell F.K. Leaching of Zinc Sulfide by *Thiobacillus ferrooxidans*: Bacterial Oxidation of the Sulfur Product Layer Increases the Rate of Zinc Sulfide Dissolution at High Concentrations of Ferrous Ions. Appl. Environ. Microbiol., 65, 12, 5285-5292, 1999.
9. Giaveno A., Lavalle L., Chiacchiarini P., Donati E. Bioleaching of zink from low-grade complex sulfide ores in an airolift by isolated *L. ferrooxidans*. Hydrometallurgy, 89, 1-2, 117-126, 2007.
10. Harneit K., Goksel A., Kock D., Klock J.-H., Gehrke T., Sand W. Adhesion to metal sulfide surfaces by cells of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*. Hydrometallurgy, 83, 245-254, 2006.
11. Olson G.J., Brierley J.A., Brierley C.I. Bioleaching rewiew part B: Progress in Bioleaching: Applications of microbial processes by the minerals industries. Appl. Environ. Microbiol. 63, 249- 257, 2003.
12. Rehman M., Anvar M.A., Akhtar K. et al. Bioleaching of high-grade Pb-Zn ore by mesophilic and moderately thermophilic iron and sulphur oxidizers. Hydrometallurgy, 97, 1-2, p. 1-7, 2009.
13. Sandstrom A., Petersson S. Bioleaching of complex sulfide ore with moderate thermophilic and extreme thermophilic microorganisms. Hydrobiology, 46, 181-190, 1997.

Поступила 21.05.2010.