



Биол. журн. Армении, 2 (68), 2016

БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЫ ШАУМЯНА С ЦЕЛЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Н.С. ВАРДАНЯН*, Г.Г. СЕВОЯН**, С.В. НАВАСАРДЯН***,
А.К. ВАРДАНЯН*, Т.С. НАВАСАРДЯН***

* НПЦ "Армбиотехнология" НАН РА,
nvard@sci.am

** Национальный политехнический университет Армении,

*** ЗАО "Dundee Precious Metals Kapan", 3301 Капан, ул. Горцаранаин 4.

Изучались возможности биогидрометаллургического извлечения ценных металлов из образцов хвостов обогащения полиметаллической руды из Шаумянского рудника (Капан). Для выщелачивания хвостов использовали выделенную нами коллекционную культуру железо- и сероокисляющих бактерий *Acidithiobacillus* sp. 13Zn, а также природный консорциум выщелачивающих бактерий рудничной воды (Каварт). Показано, что испытанные пробы хвостов являются вполне пригодными и удобными объектами для биовыщелачивания. Выщелачивание образцов хвостов можно осуществить с применением природного консорциума рудничной воды. Для интенсификации процессов извлечения ценных металлов можно совместно с природным консорциумом выщелачивающих бактерий применять культуру железо- и сероокисляющей бактерии *Acidithiobacillus* sp. 13Zn.

*Хвосты флотационного обогащения – биогидрометаллургическая переработка –
извлечение цветных и благородных металлов*

Ուսումնասիրվել են Շահումյանի (Կապան) բազմամետաղային հանքաքարի հարստացման արդյունքում առաջացած պղնձների նմուշներից արժեքավոր մետաղների կորզման հնարավորությունները: Պղնձների կենսատարրալուծման համար օգտագործվել է մեր կողմից նախկինում մեկուսացված երկաթ և ծծումբ օքսիդացնող *Acidithiobacillus* sp. 13Zn-ի կուլտուրան, ինչպես նաև Կավարտի բովանգաքարի տարրալուծող բակտերիաների բնական կոնսորցիումը: Ցույց է տրվել, որ փորձարկված պղնձների նմուշները պիտանի և հարմար են կենսատարրալուծման եղանակով արժեքավոր մետաղների կորզման համար: Պղնձների նմուշների կենսատարրալուծումը կարելի է հաջողությամբ իրականացնել կիրառելով Կավարտի բովանգաքարի բնական կոնսորցիում: Արժեքավոր մետաղների կորզման ինտենսիվությունը բարձրացնելու նպատակով բնական կոնսորցիումի հետ համատեղ կարելի է կիրառել երկաթ և ծծումբ օքսիդացնող բակտերիաների *Acidithiobacillus* sp. 13Zn կուլտուրան:

*Ֆլոտացիոն հարստացման պղնձներ – կենսահիդրոմետալուրգիական մշակում –
գունավոր և թանկարժեք մետաղների կորզում*

The possibilities for the recovery of valuable metals from the samples of tailings obtained from the beneficiation of Shahumyan (Kapan) polymetallic ore were studied. Previously isolated iron and sulphur oxidizing *Acidithiobacillus* sp. 13Zn, as well as natural consortium of leaching bacteria of Kavart drainage water were used for bioleaching of tailings. It was shown that the samples of tailings used were applicable and suitable for recovery of valuable metals by bioleaching. Bioleaching of the samples of tailings can be successfully performed using natural

consortium of Kavart drainage water. To increase the intensity of the recovery of valuable metals, the iron and sulphur oxidizing bacteria of *Acidithiobacillus* sp. 13Zn combined with natural consortium can be applied.

*Enrichment flotation tailings – biohydrometallurgical processing –
extraction of non-ferrous and precious metals*

Развитие горнодобывающей промышленности приводит к серьезным экологическим проблемам, связанным с накоплением огромных масс техногенных отходов, в том числе хвостов. Однако эти отходы содержат определенные количества ценных металлов, которые можно эффективно извлечь гидрометаллургическими методами. Важными преимуществами микробиологического выщелачивания являются его экономичность, высокая эффективность и исключительная безопасность для окружающей среды [10, 11].

Возникает проблема рационального природопользования, поскольку под складирование хвостов выведены из землепользования значительные площади.

Вышеупомянутые проблемы актуальны также для Армении, где сотни гектаров земли в разных регионах покрыты огромными массами хвостов и других металлургических отходов. Разработка эффективной интегрированной технологии для переработки этих хвостов с целью извлечения цветных и драгоценных металлов весьма актуальна.

В практике биоокисления применяется для переработки золотоносных руд, в которых золото находится в кристаллической решетке сульфидных минералов, таких как пирит (FeS_2) и арсенопирит (FeAsS). Следует отметить, что арсенопиритные руды считаются наиболее удобными объектами для биоокисления, тогда как пирит является трудноокисляемым минералом и соответственно золотосодержащие пиритные руды относятся к упорным рудам [2, 13].

Эффективность процесса биоокисления во многом обусловлена активностью используемых микроорганизмов. Биогидрометаллургическая переработка золотосодержащих арсенопиритных руд в основном осуществляется с помощью мезофильных железо- и сероокисляющих бактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans* [7, 8, 9, 14]. Однако в последнее время возрос интерес к термофильным или термотолерантным микроорганизмам, которые обладают более высокой окислительной активностью и могут выдерживать высокие температуры в пульпе, вызванные окислением сульфидных минералов [4, 14, 16, 18]. Вместе с тем установлена высокая эффективность консорциумов термотолерантных железо- и сероокисляющих бактерий родов *Sulfobacillus*, *Leptospirillum*, *Acidithiobacillus* и *Acidimicrobium* в биоокислении сульфидных минералов [1, 2, 4, 5, 12, 17, 19].

Целью нашего исследования являлось изучение возможностей эффективно-го извлечения ценных компонентов из хвостов флотационного обогащения цинкового концентрата с помощью железо- и сероокисляющих бактерий. Учитывая специфический состав хвостов, в частности, превалирование пирита над другими минералами, для их переработки предлагается использовать термотолерантные бактерии и их консорциумы. Эти бактерии могут успешно применяться как для выщелачивания и биоокисления хвостов, так и для регенерации биорастворов, являющихся сильными окислителями для сульфидных минералов [3, 6, 20].

Материал и методика. Объектом для биовыщелачивания служили условно обозначенные пробы M1705 (pH 5.0), M1703 (pH 7.0), M1701 (pH 9.0) и M1699 (pH 11.8) концентрированных хвостов Капанской горно-обогатительной фабрики ЗАО «Dundee Precious Metals Kapan». Химический состав проб хвостов представлен в табл.1.

Таблица 1. Химический состав проб обогащенных хвостов

Пробы	Содержание, %						
	Au, г/т	Cu	Pb	Zn	Fe	Cd	S
M1699	4.45	0.201	0.04	0.7	40.49	49.26	37.4
M1701	4.26	0.194	0.063	0.598	39.015	39.409	37.980
M1703	4.30	0.295	0.047	0.748	43.202	49.261	36.540
M1705	5.42	0.408	0.074	1.157	41.62	78.43	38.64

Для выщелачивания проб хвостов использовали выделенную нами ранее железо- и сероокисляющую бактерию *Acidithiobacillus* sp. 13Zn [15, 21], а также рудничную воду Каварта (Капан). Перед использованием pH рудничной воды установили pH 2.0 с помощью 10 N H₂SO₄. Выщелачивание осуществлялось в 250-миллиметровых колбах, содержащих 50 мл среды 9К [1] или рудничной воды, измельченных концентратов (от 10 до 20 %) и железоокисляющей бактерии *Acidithiobacillus* 13Zn в количестве 10⁷–10⁸ кл/мл. При использовании рудничной воды выщелачивающим агентом являлся природный консорциум железо- и сероокисляющих бактерий.

Опыты проводили в периодическом режиме культивирования на качалке (180-240 об/мин) при 30-37°C. Плотность пульпы (ПП) рассчитывали как соотношение массы минерала к объему выщелачивающего раствора.

Об интенсивности выщелачивания проб хвостов судили по количеству металлов, перешедших в раствор, а также по снижению pH раствора (образованию серной кислоты). Периодически с интервалом 48 или 72 ч брали пробы для физико-химических и микробиологических анализов. Опыты проводили в трехкратной повторности. Данные экспериментов обработаны статистически.

Результаты и обсуждение. Динамика выщелачивания проб M1705, M1703, M1701 и M1699 концентрированных хвостов с использованием среды 9К и железо- и сероокисляющих бактерий *Acidithiobacillus* sp.13Zn приведена на рис. 1. Как показывают представленные данные, применение его позволило увеличить выщелачивание железа из проб в среднем 15-20 раз по сравнению с химическим контролем (рис.1а). При этом выщелачивание железа из проб M1703, M1701 и M1699 протекало почти с одинаковой эффективностью, тогда как количество выщелоченного железа из пробы M1705 было значительно ниже.

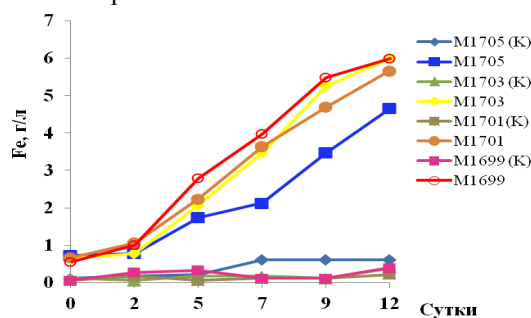


Рис.1.а Динамика выщелачивания железа из проб хвостов M1699, M1701, M1703 и M1705 с помощью *Acidithiobacillus* sp.13Zn (среда 9К, ПП- 10%, pH=2,0, t=35, 180об/мин) M1699 (K), M1701 (K), M1703 (K) и M1705 (K)- химическое выщелачивание (контроль без бактерии)

Извлечение меди при выщелачивании проб M1703, M1701 и M1699 с использованием *Acidithiobacillus* sp.13 возрастало в 4-5 раз, а в случае пробы M1705 в 2,3 раза (рис. 1б). Ниже представлены результаты выщелачивания железа и меди из проб концен трированных хвостов с применением рудничной воды Каварта (рис. 2).

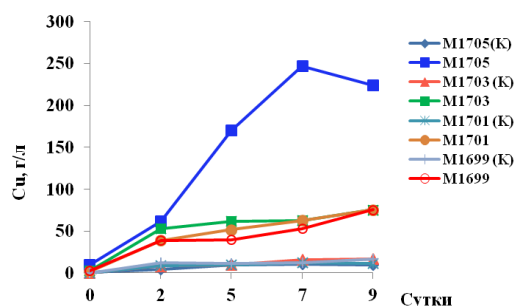


Рис.1.б. Динамика выщелачивания меди из проб хвостов M1699, M1701, M1703 и M1705 с помощью *Acidithiobacillus* sp.13Zn (среда 9К, ПП-10%, pH=2,0, t=35, 180об/мин) M1699 (K), M1701 (K), M1703 (K) и M1705 (K)- химическое выщелачивание (контроль без бактерий)

Согласно представленным данным, количество выщелоченного с помощью рудничной воды железа и меди соответственно в 2-2.5 и 1.5 раза уступает таковым на эксперименте с использованием *Acidithiobacillus* sp. 13Zn. Это можно объяснить низким титром выщелачивающих бактерий (10^4 кл/мл), обнаруженных в рудничной воде из-за недостаточного количества в ней элементов, необходимых для роста бактерий.

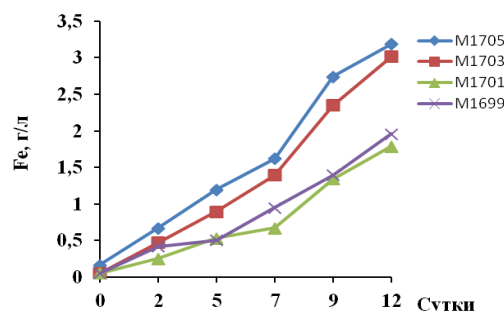


Рис. 2 а. Выщелачивание железа из проб M1699, M1701, M1703 и M1705 хвостов с помощью природной ассоциации выщелачивающих бактерий (рудничная вода Каварта, ПП – 10 %, pH 2,0, t 35, 180 об/ мин) M1699 (K), M1701 (K), M1703 (K) и M1705 (K)- химическое выщелачивание (контроль без бактерий)

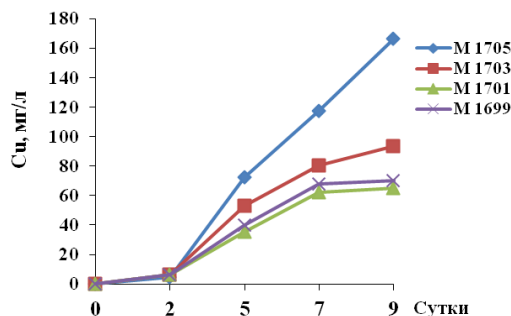


Рис. 2 б. Выщелачивание меди из проб M1699, M1701, M1703 и M1705 с помощью природной ассоциации выщелачивающих бактерий (рудничная вода Каварта, ПП – 10 %, pH 2,0, t 35, 180 об/ мин) M1699 (K), M1701 (K), M1703 (K) и M1705 (K)- химическое выщелачивание (контроль без бактерий)

На рис. 3 представлены результаты микробиологического выщелачивания проб M1705 и M1699 концентрированных хвостов при более высоких плотностях пульпы (ПП) – 15 и 20%. В целом выщелачивание железа из проб M1705 и M1699 за 12 сут составляло 11.5–12 % и 10 % соответственно при 15 %-ной ПП. При 20 %-ной ПП степень выщелачивания железа значительно ниже – 7–8 %. При этом извлечение меди из проб M1705 и M1699 составляло 33.3 % и 34 – 40 % соответственно (36).

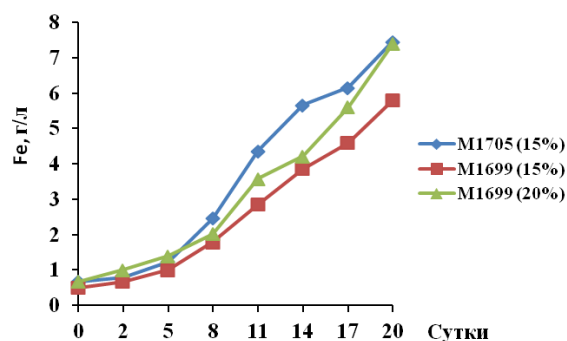


Рис. 3а. Экстракция железа из проб M1699 и M1705 с помощью природной ассоциации железоз- и сероокисляющих бактерий (рудничная вода Каварта, ПП -15, pH 2,0, t 35, и 20 %, 180 об /мин)

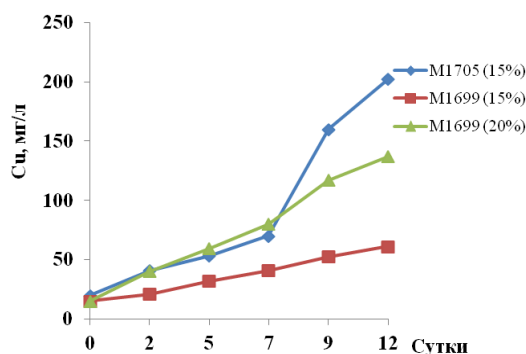


Рис.3 б. Экстракция меди из проб M1699 и M1705 с помощью природной ассоциации выщелачивающих бактерий (рудничная вода Каварта, ПП - 15% и 20%, pH = 2,0, t-35, 180 об/ мин)

Таким образом, можно заключить, что испытанные пробы концентрированных хвостов являются удобными объектами для биовыщелачивания. При этом биовыщелачивание можно осуществить природной ассоциацией выщелачивающих бактерий с использованием рудничной воды Каварта. Для интенсификации процесса биовыщелачивания хвостов можно применять *Acidithiobacillus* sp. 13Zn с природной ассоциацией выщелачивающих бактерий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Биоготехнология металлов. Под ред. Каравайко Г.И., Росси Дж., Агате А., Грудева С., Авакян З.А., М., Центр международных проектов ГКНТ, 1989. 375с.

2. Меламуд В.С., Пивоварова Т.А., Кондратьева Т.Ф., Каравайко Г.И. Изучение процесса бактериального окисления золотосодержащего пиритно-арсенопиритного концентрата в умеренно термофильных условиях. Прикл. биохимия и микробиология, 35, 2, с. 182-189, 1999.
3. Das T., Chaudhury G.R. Iron Oxidation Studies with Immobilized Cells of *Acidithiobacillus ferrooxidans*. J. Scientific Industrial Research. 65, p. 594-598. 2006.
4. Dopson M., Lindstrom E.B. Analysis of Community during Moderately thermophilic Bioleaching of Pyrite, Arsenical Pyrite and Chalcopyrite. Microbial Ecology. 48, 1, p. 19 – 28, 2004.
5. Dopson M., Lindstrom E.B. Potential role of *Thiobacillus caldus* in Arsenopyrite Leaching. Appl. Environ Microbiol., 65, 1, p. 36-40. 1999.
6. Ginsburg M.A., Penev K., Karamanev D. Immobilization and Ferrous Iron Biooxidation Studies of a *Leptospirillum* sp. Mixed-cell Culture. Mineral Engineering. 22, 2, p.140-148, 2009.
7. Goebel B.M., Stackebrandt E. Cultural and phylogenetic analysis of mixed microbial populations found in natural and commercial bioleaching environments. Appl. Environ. Microbiol., 60, 5, p. 1614-1621, 1994.
8. Johnson D.B., Roberto F.F. Biodiversity of acidophilic bacteria in mineral leaching and related environments, abstr. no. P3. 1-10. In IBS Biomine '97 Conference Proceedings. Australian Mineral Foundation, Glenside, Australia, 1997.
9. Okibe N., Gericke M., Hallberg K.B., Johnson B.D. Enumeration and Characterization of Acidophilic Microorganisms Isolated from a Pilot Plant Stirred-Tank Bioleaching Operation. Appl. Microbiol., 69, 4, p. 1936-1943, 2003.
10. Olson G.J., Brierley J.A., Brierley C.L. Bioleaching review part B: Progress in bioleaching: applications of microbial processes by the mineral industries. Appl. Microbiol. Biotechnol., 63, p. 249-257, 2003.
11. Rawlings D.E. Heavy metal mining using microbes. Ann. Rev. Microbiol., 56, p. 65-91, 2002.
12. Rawlings D.E., Coram N.J., Gardner M.N., Deane S.M. *Thiobacillus caldus* and *Leptospirillum ferrooxidans* are widely distributed in continuous flow biooxidation tanks used to treat a variety of metal containing ores and concentrates. In: R. Amils and A. Ballester (eds.), Biohydrometallurgy and Environment: Toward the Mining of the 21st Century. Part A. - Elsevier, Amsterdam, the Netherlands, 1999.
13. Rawlings D.E., Tributsch H., Hansford G.S. Reasons why '*Leptospirillum*'-like species rather than *Thiobacillus ferrooxidans* are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores. Microbiology, 145, p.5-13. 1999.
14. Sand W., Rohde K., Sobotke B., Zenneck C. Evolution of *Leptospirillum ferrooxidans* for leaching. Appl. Environ. Microbiol., 58, 1, p.85-92, 1992.
15. Stepanyan S.Kh., Vardanyan A.K., Vardanyan, N.S. Biooxidation of pyrite, sulfide ore and copper concentrate by new isolated sulfur and/or iron oxidizing bacteria. Biolog. Journal of Armenia, 68, 1, p. 6-10. 2016.
16. Vardanyan N.S. Oxidation of Pyrite and Chalcopyrite by Mixed Cultures of Sulfobacilli and Ferrous and Sulphur Oxidizing Bacteria. Biotechnology, 6, p. 79-83, 2003.
17. Vardanyan N.S., Akopyan V.P. *Leptospirillum*-like Bacteria and Evaluation of their Role in Pyrite Oxidation. Microbiology, 72, 4, p. 493-497, 2003.
18. Vardanyan A.K., Markosyan L.S., Vardanyan N.S. Immobilization of new isolated iron oxidizing bacteria on natural carriers. Advanced Materials Research, 825, p. 388-391, 2013.
19. Vardanyan N.S., Markosyan L.S., Naghdalyan S.Z. Characteristics of periodic process of leaching of refractory gold containing ores by *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* subsp. *Asporogenes*. Biolog. Journal of Armenia, 59, 1-2, p.78-83. 2007.
20. Vardanyan N.S., Naghdalyan S.Z. Periodic Bioleaching of Refractory Gold-Bearing Pyrite Ore. Applied Biochemistry and Microbiology, 45, 4, p. 446-451. 2009.
21. Vardanyan A.K., Stepanyan S.Kh., Vardanyan N.S., Markosyan L.S., Sand W., Vera M., Zhang R. Study and assessment of microbial communities in natural and commercial bioleaching system. Minerals Engineering, 81, p. 167-172. 2015.

Поступила 20.02.2016