

УДК 579.846

СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЦИНКОВОГО КОНЦЕНТРАТА АССОЦИАЦИЕЙ ХЕМОЛИТОТРОФНЫХ БАКТЕРИЙ

© 2011 г. Н. С. Варданян, А. К. Варданян

Центр микробиологии и депонирования микроорганизмов НАН РА, Абовян, 2201, Армения
e-mail: nvard@sci.am

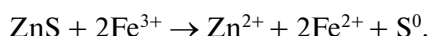
Поступила в редакцию 18.01.2011г.

Изучена возможность селективного извлечения меди и цинка из цинкового концентрата ассоциацией хемолитотрофных бактерий. Показано, что в присутствии ассоциации бактерий ускоряется выщелачивание цинка в 3, меди в 4–5 и железа в 2 раза. При этом с наибольшей скоростью выщелачивается цинк, затем медь и железо. Выявлено, что при добавлении 2г/л Fe^{3+} сильно подавляется выщелачивание железа, и в 3 раза возрастает скорость выщелачивания меди при неизменной скорости растворения минерала цинка. Предполагается, что интенсификация выщелачивания меди связана с деятельностью сероокисляющих бактерий, способных активизировать поверхность минерала путем удаления с нее пассивирующего слоя элементной серы. Делается заключение, что существенная роль в выщелачивании меди из цинкового концентрата принадлежит сероокисляющим бактериям. Из пульпы выщелачивания цинкового концентрата выделен и изучен оригинальный штамм мезофильных сероокисляющих бактерий, который в перспективе может служить эффективным кандидатом для осуществления селективного извлечения меди из цинкового концентрата.

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

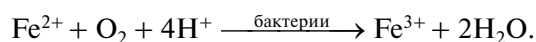
Чановое бактериальное выщелачивание является наиболее выгодным по экономическим и экологическим соображениям процессом для переработки полиметаллических руд и флотационных концентратов [2].

Считают, что биовыщелачивание минерала цинка – сфалерита происходит главным образом по непрямому механизму под действием трехвалентного железа (Fe^{3+}), являющегося продуктом бактериального окисления закисного железа и железосодержащих минералов. Окисление сфалерита (ZnS) ионами Fe^{3+} хорошо изучено [3, 4]. Соответствующую реакцию можно представить следующим уравнением:



Вместе с тем в работах ряда авторов показано, что скорость окисления сфалерита ионами Fe^{3+} в присутствии бактерий значительно выше, чем без них [5, 6]. При этом установлено, что наибольшую скорость окисления сфалерита обеспечивают умеренно

термофильные *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* и экстремально термофильные бактерии [7, 8]. По данным других авторов, степень извлечения цинка из некондиционных сульфидных руд с помощью *Leptospirillum ferrooxidans* значительно выше, чем при использовании *Acidithiobacillus ferrooxidans*, причем *L. ferrooxidans* проявляет высокую эффективность в окислении комплексных сульфидов даже в отсутствие сероокисляющих бактерий [9]. Однако нет исследований, подтверждающих, что окисление сфалерита протекает по прямому механизму непосредственно с помощью прикрепленных к минералу клеток бактерий. Более того, показано, что клетки *A. ferrooxidans* специфически прикрепляются к минералу железа – пириту, тогда как их сродство к сфалериту значительно меньше [6]. Поэтому роль хемолитотрофных бактерий в процессе выщелачивания сфалерита сводится лишь к регенерации окислителя – Fe^{3+} согласно уравнению:



Учитывая вышесказанное, для выщелачивания цинкового концентрата Зангезурского медно-молибденового комбината (ЗММК) (Армения), мы использовали ассоциацию железокисляющих хемолитотрофных (ЖОХ) бактерий, состоящую из *A. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans*, *S. thermosulfidooxidans*, проявляющую высокую эффективность в выщелачивании медного концентрата [10, 11].

Цель работы – изучение возможности селективного извлечения цинка и меди из цинкового концентрата с помощью ассоциации хемолитотрофных бактерий.

МЕТОДИКА

Объектом исследования служили образцы цинкового концентрата ЗММК. Химические анализы образцов концентрата, приведенные в таблице, были проведены общепринятыми в минералогии методами. Основные минералы – сфалерит (ZnS), халькопирит ($CuFeS$) и пирит (FeS).

Для биовыщелачивания образцов цинкового концентрата использовали ассоциацию железокисляющих хемолитотрофных (ЖОХ) бактерий, выделенных из проб полиметаллической руды Ахтала (Армения) на среде 9К, содержащей (г/л): $(NH_4)_2SO_4$ – 3.0, KCl – 0.1, K_2HPO_4 – 0.5, $MgSO_4$ – 0.5, $Ca(NO_3)_2$ – 0.01) и двухвалентное железо в качестве источника энергии [12].

Опыты по выщелачиванию цинкового концентрата проводили в периодическом режиме культивирования бактерий. Образцы концентрата измельчали до частиц размером 0.080 мм. Навески измельченных образцов помещали в колбы Эрленмейера объемом 250 мл, смачивали дистиллированной водой и стерилизовали при 0.5 атм в течение 30 мин. Затем колбы заполняли 50 мл среды 9К без железа, подкисленной до pH 2.0 и вносили ассоциации ЖОХ бактерий (5%).

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

Количество Fe^{2+} и Fe^{3+} определяли комплексометрическим методом с трилоном Б [13]. Количество выщелоченных меди и цинка определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС 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 клеток рассчитывали по таблицам Мак-Креди [11].

Выделение чистых культур серо- и железокисляющих бактерий проводили с использованием плотной среды Маннинга, содержащей 0.6% агарозы (Agarose, type I, Low EEO, “Sigma”, США) и соответственно тетрагидрата (3.0 г/л $Na_2S_4O_6 \cdot 2H_2O$) или двухвалентного железа (6.0 г/л $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) в качестве источника энергии.

Данные обрабатывали статистически.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выщелачивание цинкового концентрата. Исследования показали, что применение ЖОХ бактерий для выщелачивания цинкового концентрата позволяет увеличить извлечение цинка в 3.3, меди в 4–5 и железа в 2.0 раза по сравнению с неино-

Химический анализ образцов цинкового концентрата ЗММК

Образец	Содержание металлов, %				
	Zn	S	Cd	Fe	Cu
№ 1	58.75	23.56	0.35	6.8	2.64
№ 2	53.7	30.1	0.31	5.8	2.8

кулированным контролем (рис. 1а). При этом с наибольшей скоростью выщелачивался цинк, затем медь. Скорость выщелачивания железа была значительно ниже. Так, скорость извлечения цинка из образца № 1 в 2 и 10 раз превышала скорости извлечения меди и железа соответственно. В варианте с пробой № 2 скорость выщелачивания цинка была примерно в 5 раз выше, чем для меди и железа. Полученные данные можно объяснить электрохимическими свойствами сульфидов указанных металлов, входящих в состав концентрата. Известно, что электрохимический потенциал сульфидных минералов является фундаментальной основой их окисления и определяется энергией связи металл–сера в кристаллической решетке минералов [14]. В данной системе, содержащей смесь сульфидов металлов, сфалерит (ZnS) имеет наименьший электродный потенциал и быстро окисляется [15]. Минерал меди – халькопирит характеризуется более высоким потенциалом и окисляется менее активно. Наивысшим потенциалом в цинковом концентрате обладает пирит, который с трудом подвергается окислению, в том числе бактериальному [14].

Полученные данные указывают также на то, что при выщелачивании цинкового концентрата имеет место эффект гальванопар. Содержащийся в концентрате высокопотенциальный минерал железа – пирит, выполняя роль катода, стимулирует окислительный процесс низкопотенциальных минералов – сфалерита и халькопирита (аноды). Так как интенсивность окисления минерала – анода прямо пропорциональна разнице в величинах электродного потенциала партнеров гальванической пары, то максимальной коррозии подвергается наиболее низкопотенциальный член этой системы, каковым является сфалерит. Кроме того, выщелачиванию Zn способствуют также ионы Fe^{3+} (непрямое окисление сфалерита), образующиеся в результате частичного выщелачивания бактериями пирита.

Следует отметить, что несмотря на различие в скоростях выщелачивания составляющих сульфидов, обусловленные их электрохимическими свойствами, за 14 сут степень извлечения металлов с использованием указанного сообщества ЖОХ бактерий достигала 95.2 и 100% для меди, 52.9 и 66.4% для железа и примерно 20% для цинка из цинкового концентрата образцов № 1 и № 2 соот-

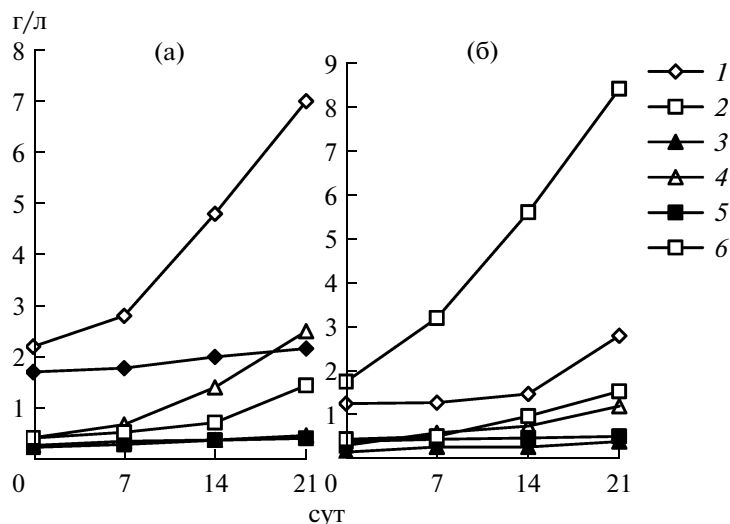


Рис. 1. Кинетика выщелачивания цинка, меди и железа (г/л) при окислении образцов № 1 (а) и № 2 (б) цинкового концентрата сообществом ЖОХ бактерий (рН 2.0; плотность пульпы (ПП) – 4%): 1, 3, 5 – выщелачивание цинка, меди и железа в контрольном варианте; 2, 4, 6 – выщелачивание цинка, меди и железа в опытном варианте с бактериями.

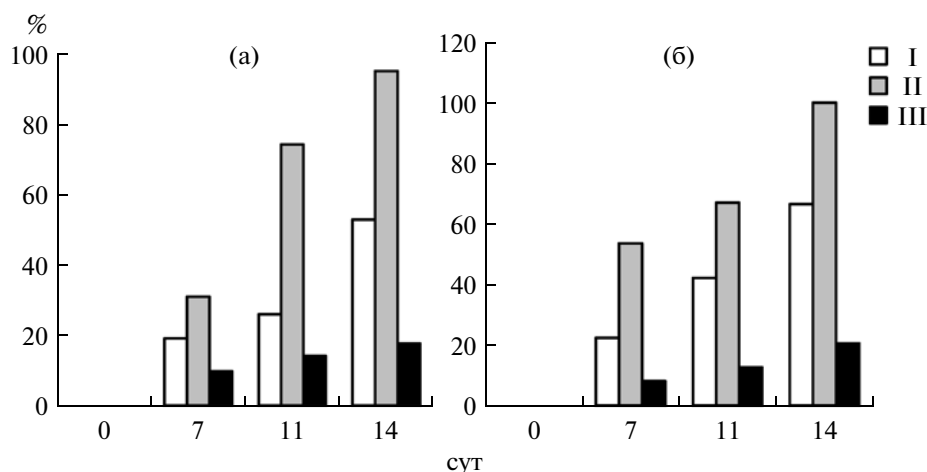


Рис. 2. Извлечение (%) железа (I), меди (II) и цинка (III) из проб № 1 (а) и № 2 (б) сообществом ЖОХ бактерий (рН 2.0; (ПП) – 4%; 30°C).

ответственно (рис. 2). Таким образом, применение ассоциации ЖОХ бактерий позволяет почти полностью извлекать медь из цинкового концентрата.

Влияние ионов Fe^{3+} . Проведенные исследования показали, что при добавлении 2 г/л Fe^{3+} к среде биоокисления в 3 раза возрастает скорость извлечения меди, скорость извлечения цинка слегка уменьшается (1.2 раза), а окисление сульфида железа резко (в 2–3 раза) подавляется (рис. 3).

По данным ряда авторов, ионы Fe^{3+} выполняют ключевую роль в растворении сульфида цинка. Показано, что добавление ионов Fe^{3+} в концентрациях, не превышающих 12 г/л, приводит к значи-

тельному ускорению биовыщелачивания минералов цинка – сфалерита и марматита [16–18].

Однако согласно полученным нами данным, при выщелачивании цинкового концентрата ассоциацией ЖОХ бактерий добавление ионов Fe^{3+} вместо сфалерита приводило к ускорению окисления минерала меди – халькопирита. Примечательно, что при этом железо в выщелачивающей среде находилось преимущественно в виде Fe^{3+} . Количество Fe^{2+} было незначительно, что свидетельствует о том, что скорость окисления Fe^{2+} ассоциацией бактерий превышает скорость химического выщелачивания сфалерита ионами Fe^{3+} . Это можно объяснить образованием на поверхности наиболее легко окисляемого (в

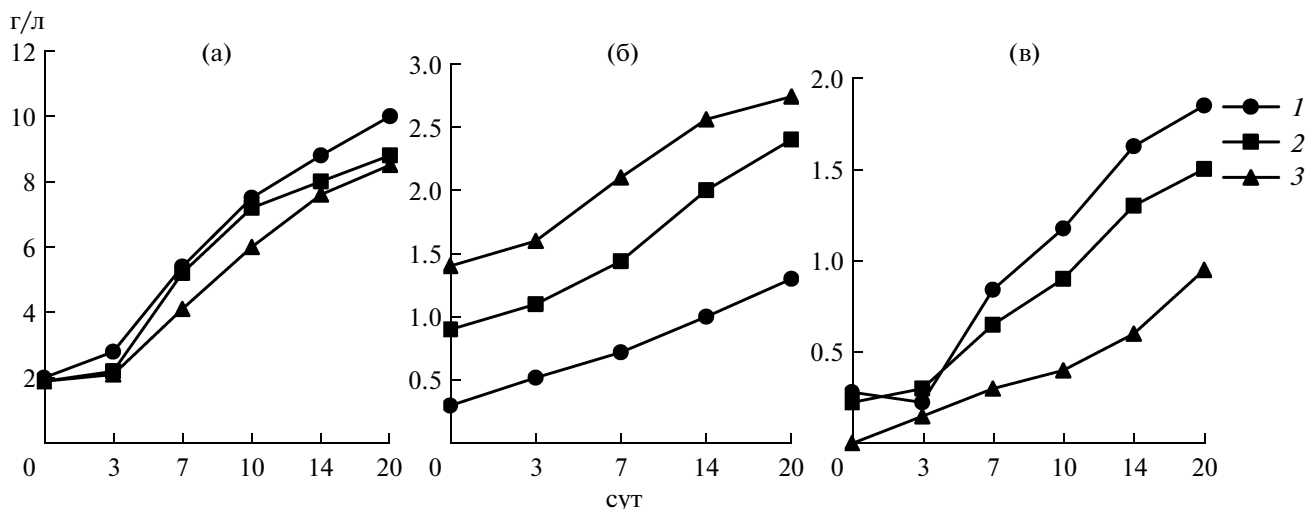
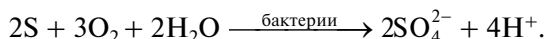


Рис. 3. Выщелачивание (г/л) цинка (а), меди (б) и железа (в) при окислении цинкового концентрата сообществом ЖОХ в отсутствие (1) и в присутствии 1.0 г/л (2), 2.0 г/л Fe³⁺ (3) (при pH 2.0; (ПП) – 10%; 30°C).

том числе химически) минерала – сфалерита гидроксидоокислительных соединений железа и элементарной серы, что приводит к затруднению диффузии ионов Fe³⁺ и замедлению процесса окисления минерала.

Что касается ускорения выщелачивания халькопирита, то это, по-видимому, связано с активацией пассивирующего слоя сероокисляющими бактериями. Известно, что при химической и в некоторых случаях микробиологической (с участием лептоспирилл) деструкции халькопирита на поверхности минерала образуется непористый слой элементарной серы и тем самым препятствует его дальнейшему окислению [5, 19]. Сероокисляющие бактерии благодаря способности окислять элементарную серу и ее восстановленные соединения приводят к ускорению окисления халькопирита путем удаления указанного пассивирующего слоя с его поверхности согласно уравнению:



Кроме того, образовавшиеся ионы водорода (протоны), в свою очередь, являются не менее сильным окислителем для халькопирита.

Микробиологический анализ пульпы. Проведенные микробиологические исследования показали, что в пульпе выщелачивания цинкового концентрата к концу опыта доминировали сероокисляющие бактерии. Их количество достигало 10⁸–10⁹ кл./мл, тогда как численность железобактерий, представленных преимущественно лептоспириллами, не превышала 10⁴–10⁵ кл./мл. По-видимому, по мере выщелачивания цинкового концентрата условия в пульпе меняются и становятся более благоприятными для роста сероокисляющих бактерий. Как уже отмечалось выше, это, в первую очередь, связано с накоплением в среде элементарной серы как

продукта химического и бактериального окисления минералов цинка и меди.

Полученные результаты позволяют заключить, что в выщелачивании цинкового концентрата наряду с железобактериями важную роль играют сероокисляющие бактерии. При этом деятельность сероокисляющих бактерий в основном связана с выщелачиванием содержащегося в концентрате минерала меди – халькопирита.

Таким образом, в процессе выщелачивания цинкового концентрата под действием соответствующих физико-химических и минералогических факторов формируется особое по своему составу новое сообщество хемолитотрофных бактерий, состоящее преимущественно из сероокисляющих бактерий, а также железобактерий лептоспирилл, наиболее адаптированных к условиям выщелачивания данного концентрата, которое в перспективе может служить эффективным потенциальным кандидатом для осуществления селективного извлечения меди и цинка из цинкового концентрата.

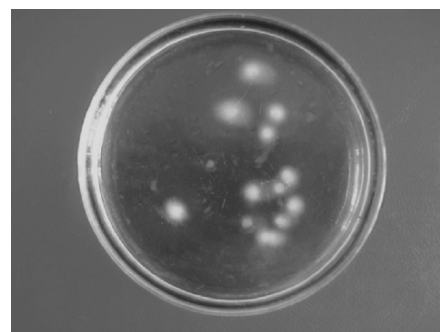


Рис. 4. Колонии выделенных сероокисляющих бактерий на агаризованной среде.

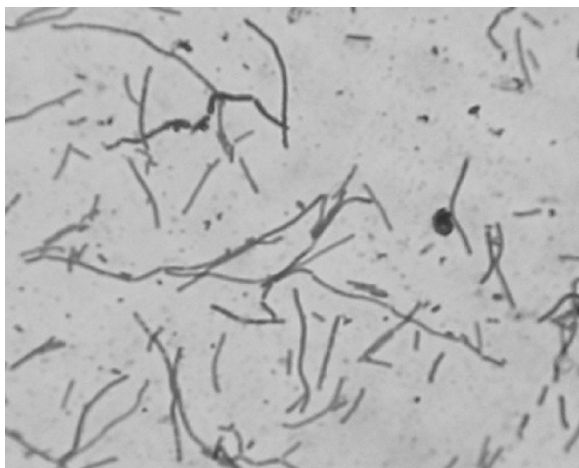


Рис. 5. Микрофотография окрашенных клеток сероокисляющих бактерий, выделенных из пульпы выщелачивания цинкового концентрата, $\times 1000$.

Из пульпы бактериального выщелачивания цинкового концентрата была изолирована чистая культура – мезофильные сероокисляющие бактерии. На твердой среде с тетрагидратом бактерии образуют регулярные колонии молочного цвета, покрытые толстым слоем слизи (рис. 4). В молодой культуре клетки представляют собой подвижные палочки размером $0.8 \times 1.5\text{--}2.0$ мкм. По мере роста палочки могут превратиться в длинные нити или цепочки клеток (рис. 5). В качестве источника энергии бактерии могут использовать тетрагидрат ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), а также элементарную серу (S^0), не способны окислять сульфиды металлов. Строгий автотроф, дрожжевой экстракт ингибирует рост бактерий и окисление элементарной серы.

Дальнейшие более детальные исследования, включая молекулярно-генетические, позволят идентифицировать выделенную бактерию, выявить ее основные биохимические и другие характеристики, а также потенциал в выщелачивании меди, цинка и других металлов.

В заключение можно сказать, что, учитывая разные интенсивности 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

или экономически невыгодно из-за сложного минералогического состава концентрата.

Работа выполнена при поддержке гранта ANSEF (Armenian National Science and Education Foundation) 2010 NS 2091.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Ереван: ГЕОИД, 2006. 250 с.
2. Адамов Э.В., Панин В.В. Биотехнология металлов. М.: МИСиС, 2003. 147 с.
3. Carranza F., Carcia M.J., Palencia I., Pereda J. // Hydrometallurgy. 1990. V. 24. № 1. P. 67–76.
4. Carranza F., Iglesias N., Romero R., Palencia I. // FEMS Microbiol. Rev. 1993. V. 11. № 1–3. P. 129–138.
5. Fowler T.A., Crundwell F.K. // Appl. Environ. Microbiol. 1999. V. 65. № 12. P. 5285–5292.
6. Harneit K., Goksel A., Kock D., Klock J.-H., Gehrke T., Sand W. // Hydrometallurgy. 2006. V. 83. № 1–4. P. 245–254.
7. Sandstrom A., Petersson S. // Hydrobiology. 1997. V. 46. № 1–2. P. 181–190.
8. Rehman M., Anvar M.A., Iqbal M., Akhtar K. Khaliya A.M., Ghauri M.A. // Hydrometallurgy. 2009. V. 97. № 1–2. P. 1–7.
9. Giaveno A., Lavalle L., Chiacchiarini P., Donati E. // Hydrometallurgy. 2007. V. 89. № 1–2. P. 117–126.
10. Нагдалян С.З., Кочарян Е.М., Варданян Н.С. // Биол. журн. Армении. 2009. Т. 61. № 1. С. 18–23.
11. Варданян Н.С., Нагдалян С.З. // Прикл. биохимия и микробиология. 2009. Т. 45. № 4. С. 446–451.
12. Биоготехнология металлов. Практическое руководство / Ред. Г.И. Каравайко, Дж. Росси, А. Агаге, С. Грудев, З.А. Авакян. М.: Центр межд. проектов ГКНТ, 1989. 375 с.
13. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970. 140 с.
14. Olson G.J., Brierley J.A., Brierley C.I. // Appl. Environ. Microbiol. 2003. V. 63. № 3. P. 249–257.
15. Промышленная микробиология / Ред. Н.С. Егоров. М.: Высшая школа, 1989. С. 634–660, 687 с.
16. Adelson de S., Pablo S.P., Versiane A.L. // Mineral Engineering. 2007. V. 20. № 6. P. 591–599.
17. Shi S.-Y., Fang Z.-H., Ni J.-R. // Process Biochemistry. 2006. V. 41. № 2. P. 438–446.
18. Deveci H., Akcil A., Alp I. // Hydrometallurgy. 2004. V. 73. № 3–4. P. 293–303.
19. Kai T., Suenaga Y.-I., Migita A., Takahashi T. // Chem. Engineering Sci. 2000. V. 55. № 17. P. 3429–3436.

Selective Extraction of Metals from Zinc Concentrate by Association of Chemolithotrophic Bacteria

N. S. Vardanyan and A. K. Vardanyan

*Center of Microbiology and Microbial Depository, National Academy of Sciences of Armenia,
Arznii Highway, Abovyan, Kotayk Marz, 2201 Armenia*

e-mail: nvard@sci.am

Received January 18, 2011

Abstract—Ability for selective extraction of copper and zinc from zinc concentrate using association of chemolithotrophic bacteria was investigated. In the presence of bacterial association, the rate of desalinization of zinc, copper, and iron was increased 3-fold, 4–5-fold, and 2-fold, respectively. Zinc, copper, and iron were levigated with the most significant rate. It was revealed that addition of Fe^{3+} 2 g/l resulted in reduction of iron desalinization and in 3-fold increase of desalinization rate of copper at constant dissolution rate of mineral zinc. It is suggested that the intensification of copper desalinization is connected with the activity of sulfur-oxidizing bacteria able to activate the mineral surface via elimination of passivation layer of elemental sulfur. It was concluded that sulfur-oxidizing bacteria play a significant role in copper desalinization from zinc concentrate. A unique strain of mesophile sulfur-oxidizing bacteria was isolated from desalinization pulp of zinc concentrate; in the perspective, it may serve as efficient candidate for performing of selective extraction of copper from zinc concentrate.