

Переработка отходов медно-никелевого производства методом кучного биовыщелачивания

Латюк Е.С. ¹, Горячев А.А. ²

¹ Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, latyuk.es@gmail.com

² Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, a.goryachev@ksc.ru

Аннотация. метод кучного биовыщелачивания перспективен для переработки вторичного медь- и никельсодержащего сырья с использованием штамма *Acidithiobacillus ferrivorans*. В качестве объектов исследования выступали хвосты с хвостохранилища рядом с поселком Африканда и техногенная россыпь р. Наледная Норильского промышленного района. Содержание металлов в исходном образце хвостов обогащения (%): Ni – 0.20, Cu – 0.052. Содержание металлов в техногенных песках (%): Ni – 0.32, Cu – 0.22. За 30 сут эксперимента из техногенных песков в раствор было извлечено 31.0 % меди и 20.0 % никеля. При этом значительная часть металлов извлечена в раствор в течение первых семи суток эксперимента, что делает раствор пригодным для осаждения металлов. Опыт с хвостами обогащения показал необходимость поиска методов интенсификации выщелачивания.

Ключевые слова: кучное биовыщелачивание, хвосты, техногенные пески, цветные металлы, сульфидное сырье.

Processing waste from copper-nickel production by heap bioleaching

Latyuk E.S. ¹, Goryachev A.A. ²

¹ Institute of North Industrial Ecology Problems KSC RAS, Apatity, latyuk.es@gmail.com

² Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic FRC KSC RAS, Apatity, a.goryachev@ksc.ru

Abstract. The method of heap bioleaching is promising for the processing of secondary copper- and nickel-containing raw materials using the *Acidithiobacillus ferrivorans* strain. The objects of study were the tailings from the tailing dump near the village of Afrikanda and the technogenic placer of the river Nalednaya, Norilsk Industrial District. The content of metals in the initial sample of enrichment tailings (%): Ni – 0.20, Cu – 0.052. The content of metals in technogenic sands (%): Ni – 0.32, Cu – 0.22. For 30 days of the experiment, 31.0 % copper and 20.0 % nickel were extracted from technogenic sands into the solution. At the same time, a significant part of the metals was extracted into the solution during the first seven days of the experiment, which makes the solution suitable for metal precipitation. Experience with enrichment tailings showed the need to search for methods to intensify leaching.

Keywords: heap bioleaching, tailings, technogenic sands, non-ferrous metals, sulfide raw materials.

Введение

Значительную роль в развитии Арктической зоны РФ играет освоение и переработка минерального сырья. Интенсивная горнопромышленная деятельность привела к накоплению значительного объема отходов обогащения. В частности, в результате деятельности медно-никелевого производства образованы огромные объемы отвальных пород, хвостов обогащения, шлаков. Учитывая, что в 2022 г. отмечен значительный рост цен на медь и никель, то к вторичным ресурсам приковано повышенное внимание. Однако забалансовые руды и отходы обогащения характеризуются низким содержанием полезных компонентов, наличием окисленных форм, значительным количеством тонкой сульфидной вкрапленности. Эффективность традиционных методов обогащения становится ниже при переработке таких руд, что выражается в увеличении потерь цветных металлов и снижении качества производимых концентратов.

Кроме того, накопленные отходы обогащения в настоящее время создают серьезные экономические и экологические проблемы (Маслобоев и др., 2014). В процессе окисления

сульфидных минералов тяжелые металлы переходят в состав водорастворимых солей, что становится причиной дальнейшего попадания тяжелых металлов в поверхностные и подземные воды, почвы, и, как следствие, загрязнения природной среды. Особенно негативно такое воздействие проявляется в климатических условиях Крайнего Севера. В сложившихся условиях высокой интенсивности горнопромышленной деятельности региона произошли значительные нарушения функционирования как наземных, так и пресноводных экосистем. По этой причине остро стоит вопрос разработки экономически эффективной и экологически безопасной технологии обогащения забалансового медно-никелевого сырья.

Для переработки некондиционного и труднообогащаемого сырья, в том числе – техногенных отходов, перспективным представляется метод кучного биовыщелачивания (Халезов, 2013). При условии оптимизации процесса с учетом физико-химических свойств сульфидного медно-никелевого сырья метод биовыщелачивания может рассматриваться как технологически удобный и эффективный способ извлечения меди и никеля из бедных руд, техногенных отвалов, тонкодисперсных отходов обогащения и других отходов производства (Watling, 2006, Yanishevskaya et al., 2021). Это связано с тем, что месторождения сульфидных руд представляют собой естественную среду обитания ацидофильных микроорганизмов, осуществляющих окисление железа и серы (Akciil A. et al., 2007).

Примером организации процесса кучного биовыщелачивания в Российской Федерации является переработка бедных медно-цинковых руд на Николаевском руднике и выщелачивание меди из бедных окисленных отвалов на Коунрадском руднике. Отечественными коллегами были изучены режимы химического и бактериального выщелачивания руды в диапазоне температур от -10 до $+20$ °C на примере медных руд Удоканского месторождения. Была показана возможность выщелачивания данного объекта растворами серной кислоты с $pH=0.4$ при отрицательных значениях температуры и с применением ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов при положительных значениях температуры и низких значениях pH (Кондратьева и др., 2011). Наиболее ярким примером коммерческого применения технологии кучного биовыщелачивания является горнодобывающая компания Талвиваара, Финляндия (Talvivaara Mining Company plc) (Halinen et al., 2009). Полиметаллическая руда месторождения Талвиваара перерабатывалась с использованием аборигенных сообществ микроорганизмов, которые способны активно окислять сульфиды при высоких концентрациях никеля (2.5 г/л), меди (0.3 г/л), а также алюминия (10 г/л), цинка (4 г/л), магния (1.2 г/л), кобальта (0.08 г/л). Несмотря на климатические условия субарктики, процесс осуществлялся круглогодично, что позволяло предприятию функционировать на протяжении нескольких лет.

Целью данного исследования была оценка эффективности метода кучного биовыщелачивания для извлечения меди и никеля из вторичного медно-никелевого сырья на примере техногенной россыпи и хвостов обогащения медно-никелевых руд.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выступали хвосты с хвостохранилища рядом с поселком Африканда и техногенная россыпь р. Наледная Норильского промышленного района. Хвостохранилище сформировано в процессе деятельности опытной обогатительной фабрики (рис. 1), где в течение нескольких лет производили обогащение медно-никелевых руд Печенгского рудного поля (Макаров и др., 2006). Отбор проб осуществлен с поверхности пляжа хвостохранилища в летний период 2022 г. Хвосты характеризуются преобладанием фракции $-0.25+0.1$ мм, которая составляет 45.0 масс. %. Содержание металлов в исходном образце (%): Ni – 0.20, Cu – 0.052. Техногенная россыпь представляет собой аллювиальную россыпь техногенного происхождения, образованную путем смыва паводковыми и поверхностными водами хвостов обогащения медно-никелевых руд и пыли Малого ме-



Рис. 1. Вид на обогатительную фабрику (а) и хвосты обогащения (б, в) п. Африканда.

Fig. 1 View of the processing plant (a) and tailings (b, c) Afrikanda village.

таллургического и Никелевого заводов (р-он г. Норильск). Для проведения исследования отобрана фракция $-5+1$ мм, содержание металлов (%): Ni – 0.32, Cu – 0.22.

Моделирование кучного биовыщелачивания проводили в пластиковых колонках, куда помещали 0.4 кг медно-никелевого сырья. В качестве реагента использован раствор, содержащий штамм *Acidithiobacillus ferrivorans* с исходной численностью микроорганизмов 3×10^8 кл/мл. Для наращивания биомассы использовали минеральную питательную среду Сильвермана и Люндгрена 9К (г/л): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 3.0; KCl – 0.1; $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 0.5; K_2HPO_4 – 0.5, FeSO_4 – 44.22. Выбор данного штамма обусловлен его способностью функционировать при низкой температуре среды ($+4^\circ\text{C}$), используя железо и серу в качестве источника энергии (Dopson et al., 2009). Объем выщелачивающего раствора составлял 0.4 л, который с расходом 0.2 мл/мин подавали в обратном режиме на вершину колонки с использованием перистальтического насоса (Shenchen Precision Pump Co., Ltd, КНР). Длительность эксперимента составила 30 сут.

Определение значения pH продуктивных растворов проводили на иономере И-160МИ (ООО «Измерительная техника», Москва, Россия). Концентрации ионов никеля, меди и железа в продуктивных растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (Shimadzu-AA7000G, Shimadzu Corp., Киото, Япония) с электротермической атомизацией (ПНД Ф 14.1:2:4.140-98). По концентрации меди и никеля в продуктивных растворах рассчитывали извлечение металлов. Силикатный анализ экспериментальных образцов выполнен в ОАО «Кольский геологический информационно-лабораторный центр» (КГИЛЦ).

Результаты и обсуждение

В составе экспериментальных образцов преобладает диоксид кремния, его содержание в техногенных песках составляет – 39.71 %, в хвостах обогащения – 48.46 % (табл.). Среди силикатных породообразующих минералов в техногенных песках можно предполагать наличие кварца (SiO_2), оливина $((\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4])$, хлорита $((\text{Mn,Al})_6(\text{OH})_8((\text{Si,Al})_2$, а также пироксенов. Более высокое содержание кремнезема в хвостах обогащения связано с высоким содержанием талька $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ и серпентина $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ в обогащаемой руде. Содержание железа было схожим в обоих образцах, основная его доля связана с магнетитом, пирротинном и гидроксидами железа, образовавшимися вследствие длительного окисления сульфидных минералов и их замещения.

В процессе выщелачивания техногенных песков после первых суток эксперимента было отмечено повышение значения pH с 2.2 до 2.67 и с последующим снижением до 1.9, в дальнейшем значение pH стабилизировалось на уровне 2,1. Значения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) в течение эксперимента изменялись в интервале от 477 до 593 мВ (рис. 2а). Стоит отметить, что за первые пять суток эксперимента происходило резкое снижение концентрации ионов железа в растворе (рис. 2б). Это сопровождалось формированием осадка, представленного ярозитом:

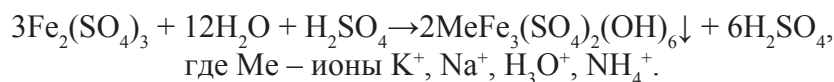


Таблица 1. Химический состав экспериментальных образцов.

Table 1. Chemical composition of experimental samples

Компонент	Содержание (%), техногенные пески	Содержание (%), хвосты обогащения
SiO_2	39.71	48.46
$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{об}}$	14.61	12.45
FeO	6.81	8.68
Fe_2O_3	4.67	8.71
Al_2O_3	12.21	10.58
CaO	6.51	4.38
MgO	3.94	15.22
Na_2O	2.12	1.59
TiO_2	1.83	0.98
K_2O	1.06	0.86
P_2O_5	0.44	0.097
MnO	0.16	0.13
SrO	< 0.01	0.16
S	1.54	0.25
F	0.10	0.044
Ni	0.32	0.22
Cu	0.20	0.052
ппп	10.51	5.83

Однако, несмотря на образование осадка, который зачастую приводит к эффекту пассивации при выщелачивании сульфидных руд, в ходе эксперимента отмечалось интенсивное выщелачивание и постепенный рост концентрации цветных металлов в растворе (рис. 2в), а также увеличение численности бактерий до 5.5×10^8 кл/мл. За 30 сут эксперимента в раствор было извлечено 31.0 % меди и 20.0 % никеля.

Извлечение металлов из хвостов обогащения протекало менее интенсивно. В начале эксперимента наблюдалось незначительное снижение значения pH продуктивного раствора, после чего значение возросло до 3 (рис. 3а), что, вероятно, связано с растворением оксидных минералов, входящих в состав хвостов. После этого отмечалось постепенное снижение значения pH до 2.2 к концу эксперимента, что более благоприятно для функционирования бактериального штамма. Значения ОВП снижались на протяжении первых 14 сут до 401 мВ, после чего отмечено повышение до 452 мВ. Концентрация ионов Fe^{3+} , за исключением первых пяти суток вследствие более высокой концентрации в исходном растворе, начинает превышать концентрацию ионов Fe^{2+} ближе к концу эксперимента (рис. 3б). Это коррелирует с высоким значением pH раствора, что привело к снижению численности микроорганизмов, оптимум для которых лежит в пределах от 1.8 до 2.2. После 20 сут эксперимента численность бактерий в растворе увеличивается, концентрация ионов Fe^{3+} становится выше и извлечение к концу эксперимента достигает 0.09 % меди и 0.25 % никеля.

Кинетика извлечения металлов из техногенных песков и хвостов обогащения существенно отличалась. Выявлена необходимость предварительной подготовки материала хвостов к процессу кучного выщелачивания, заключающаяся в их грануляции. Целесообразно рассмотреть возможность активации поверхности сульфидных минералов на стадии их грануляции с использованием азотистых соединений. Это особенно актуально для рас-

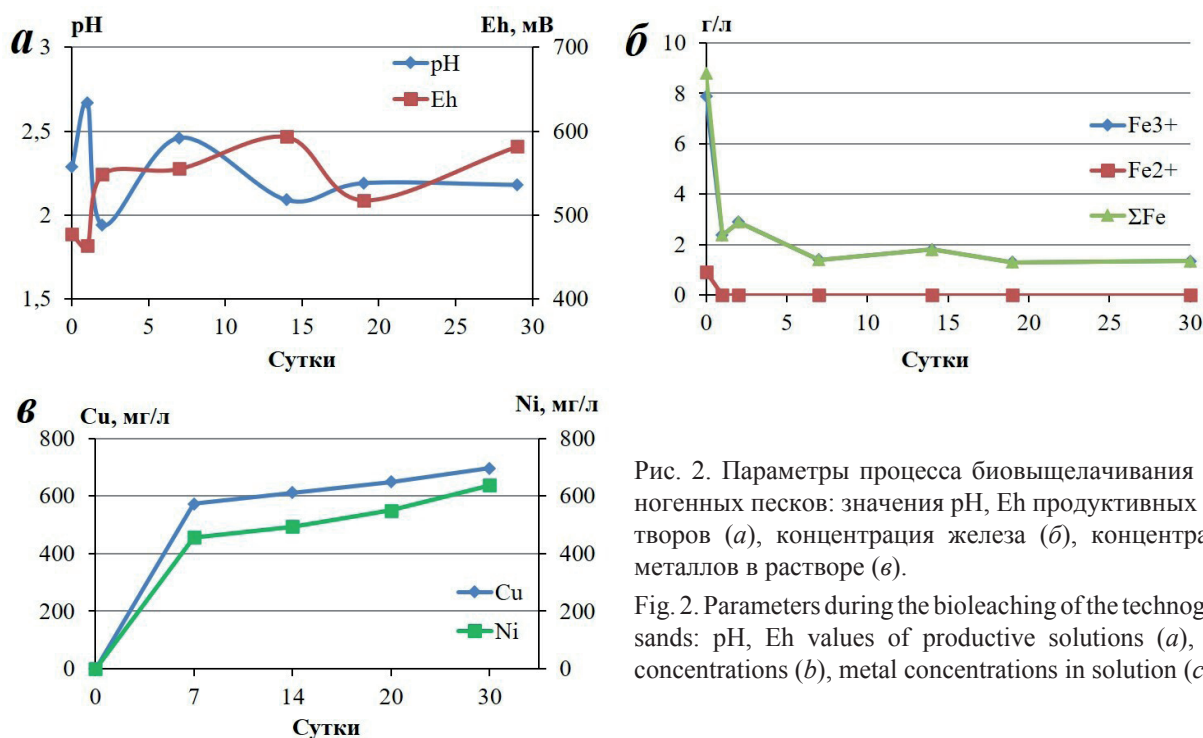


Рис. 2. Параметры процесса биовыщелачивания техногенных песков: значения pH, Eh продуктивных растворов (а), концентрация железа (б), концентрация металлов в растворе (в).

Fig. 2. Parameters during the bioleaching of the technogenic sands: pH, Eh values of productive solutions (a), iron concentrations (b), metal concentrations in solution (c).

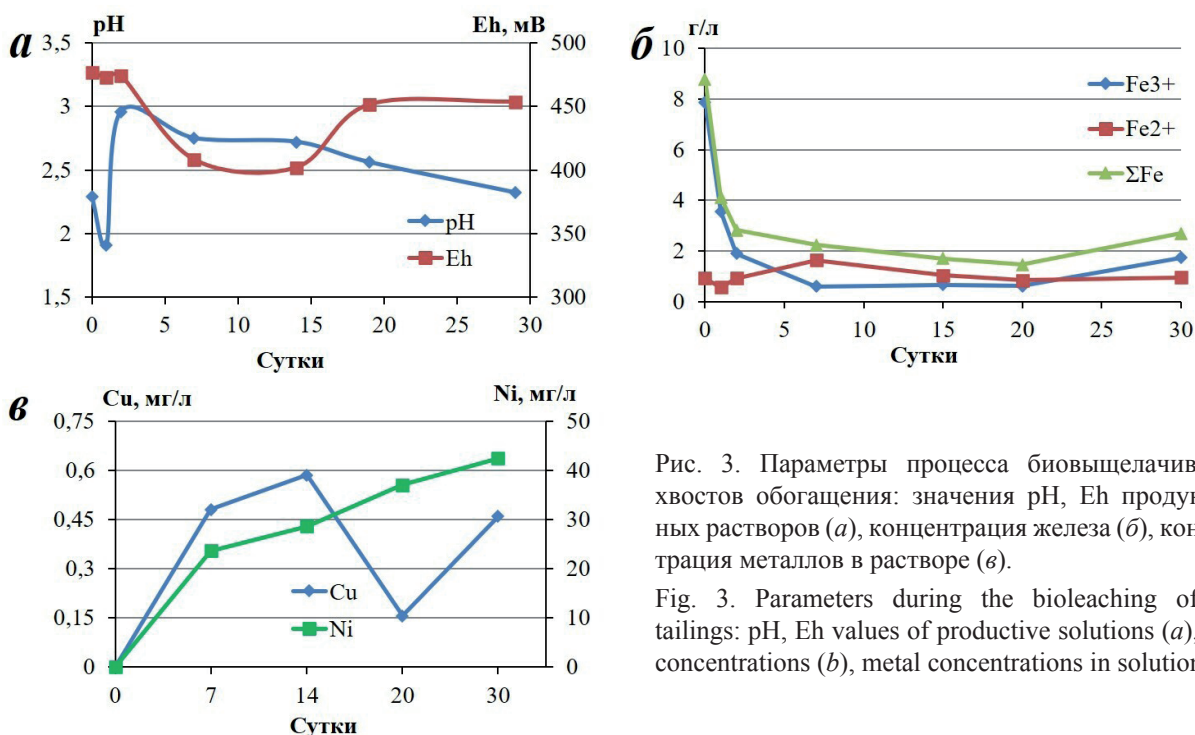


Рис. 3. Параметры процесса биовыщелачивания хвостов обогащения: значения pH, Eh продуктивных растворов (а), концентрация железа (б), концентрация металлов в растворе (в).

Fig. 3. Parameters during the bioleaching of the tailings: pH, Eh values of productive solutions (a), iron concentrations (b), metal concentrations in solution (c).

крытия зерен халькопирита, являющегося концентратом меди, выщелачивание которой происходило слабо на протяжении всего эксперимента. Напротив, продуктивные растворы после выщелачивания техногенных песков характеризовались высокими концентрациями цветных металлов, что делает их пригодными для дальнейшего извлечения меди и никеля из раствора. Для извлечения меди предлагается использовать метод цементации на железе, заключающийся в осаждении меди на поверхности стружки с последующим ее удалением и получением порошка цементной меди. Перед извлечением никеля из раствора требуется произвести осаждение железа из раствора посредством повышения pH. Это процесс можно осуществить с помощью негашеной извести (CaO), в результате взаимодействия с раство-

ром будет образовываться железо-гипсовый кек, содержащий следующие основные фазы – гипс, портландит и гидроксиды железа. Осадок может быть использован в качестве компонента при приготовлении строительных смесей. Последующее извлечение никеля можно выполнить с помощью брусита (MgOH) с получением товарного гидроксида никеля.

Заключение

Метод кучного биовыщелачивания перспективен для переработки вторичного медь- и никельсодержащего сырья с использованием штамма *Acidithiobacillus ferrivorans*. За 30 сут эксперимента из техногенных песков в раствор было извлечено 31.0 % меди и 20.0 % никеля. При этом значительная часть металлов извлечена в раствор в течение первых семи суток эксперимента, что делает раствор пригодным для осаждения металлов. Опыт с хвостами обогащения показал необходимость поиска методов интенсификации выщелачивания, кинетика извлечения никеля указывает на необходимость увеличения продолжительности эксперимента для достижения высокой концентрации в растворе, при которой будет возможна его дальнейшая переработка.

Несмотря на интенсивную горно-обогатительную деятельность в течение практически ста лет, многие объекты по-прежнему представляют промышленный интерес. Следует принимать во внимание, что зачастую объекты расположены в районе с уже развитой инфраструктурой и отличаются близостью к потребителю. Перспективность переработки вторичного сырья обусловлена также тем, что затрат на измельчение уже нет, и предприятие получает дополнительный экономический стимул с позиций переработки собственных отходов. Это обуславливает необходимость использования сведений, накопленных в лабораторном масштабе, для проведения полупромышленных испытаний.

Благодарности

Авторы благодарны к.т.н. Кудрявцевой Л.П. и сотрудникам центра коллективного пользования ИППЭС КНЦ РАН за помощь в определении концентрации цветных металлов.

Работа выполнена в рамках тем НИР 122022400109-7 и 122022400093-9.

Литература

1. Кондратьева Т.Ф., Пивоварова Т.А., Крылова Л.Н., Меламуд В.С., Адамов Э.В. и др. Выщелачивание медной руды Удоканского месторождения при низких температурах ассоциацией ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов // Прикладная биохимия и микробиология. 2011. Т. 47. С. 572–578.
2. Макаров Д.В., Макаров В.Н., Дрогобужская С.В., Алкацева А.А., Фарвазова Е.Р., Тунина М.В. Содержания Ni, Cu, Co, Fe, MgO в поровых растворах хвостов обогащения медно-никелевых руд после их длительного хранения // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2006. № 2. С. 135–142.
3. Маслобоев В.А. и др. Оценка экологической опасности хранения отходов добычи и переработки медно-никелевых руд // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2014. № 3. С. 138–153.
4. Халезов Б. Д. Кучное выщелачивание медных и медно-цинковых руд: (отечественный опыт): монография. Екатеринбург: РИОУрОРАН. 2013. 346 с.
5. Akcil A., Ciftci H., Deveci H. Role and contribution of pure and mixed cultures of mesophiles in bioleaching of a pyritic chalcopyrite concentrate // Minerals Engineering. 2007. V. 20. No 3. P. 310–318. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.10.016>.
6. Dopson M. et al. Mineral and iron oxidation at low temperatures by pure and mixed cultures of acidophilic microorganisms // Biotechnology and bioengineering. 2007. V. 97. No 5. С. 1205–1215. <https://doi.org/10.1002/bit.21312>.
7. Halinen A.K., Rahunen N., Kaksonen A.H., Puhakka J.A. Heap bioleaching of a complex sulfide ore: Part I: Effect of pH on metal extraction and microbial composition in pH controlled columns // Hydrometallurgy. 2009. V. 98. No. 1–2. С. 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.04.005>.
8. Watling H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides—a review // Hydrometallurgy. 2006. V. 84. No. 1–2. P. 81–108. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.05.001>.
9. Yanishevskya E. et al. Processing of Sulfide Copper-Nickel Ores from the Deposits in Murmansk Region by Heap Leaching // Minerals. 2021. V. 11. No. 8. С. 820. <https://doi.org/10.3390/min11080820>.