УЛК 66.061.34+579.66

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА СУЛЬФИДНОГО СЫРЬЯ НА ПРОЦЕСС БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2025 г. А. Г. Булаев^{1, *}, М. И. Муравьёв¹, В. С. Меламуд¹, Н. В. Фомченко¹

¹Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского, Федеральный исследовательский центр "Фундаментальные основы биотехнологии" Российской академии наук, Москва, 119071 Россия

*e-mail: bulaev.inmi@vandex.ru

Поступила в редакцию 17.09.2024 г. После доработки 01.10.2024 г. Подписано к публикации 12.11.2024 г.

Проведено исследование процессов биовыщелачивания никель-медной сульфидной руды, двух сульфидных медно-никелевых концентратов и медно-цинкового концентрата. Показано, что удельные скорости выщелачивания никеля мало различались для всех исследованных типов сырья. Так, для руды эта величина равна 59.3, для концентрата 1-58.7, а для концентрата 2-54.4 мг/(r-сут) соответственно. Содержание никеля снижалось с 4.6-7.5 (в исходном сырье) до 0.71-0.85% (продукт биовыщелачивания). Удельная скорость выщелачивания цинка из медно-цинкового концентрата составила 248.6 мг/(г·сут). Извлечение цинка достигало 98.5% при снижении его содержания с 7.4 в исходном концентрате до 0.21% в остатке после выщелачивания. Удельная скорость выщелачивания меди (7.3-14.8 мг/(r·cyr)) была ниже по сравнению с никелем и цинком. При этом, в отличие от никеля и цинка, в остатках биовыщелачивания содержание меди увеличивалось: в случае медно-никелевых концентратов с 15.1 до 17.8% (концентрат 1) и с 19.1 до 19.7% (концентрат 2), а в случае медно-цинкового концентрата — с 10.1 до 16.1%. Таким образом, при биовышелачивании всех исследованных концентратов в осадках образовывались медные концентраты с содержанием меди (16-19%), достаточно высоким, чтобы соответствовать стандартам для пирометаллургических переделов. Проведение сравнительного анализа процессов выщелачивания выбранного сырья позволит оценить перспективность применения исследуемого подхода для переработки продуктов обогащения и руд различного состава и с разным соотношением минералов цветных металлов.

Ключевые слова: сульфидный концентрат, халькопирит, сфалерит, пентландит, виоларит, биогидрометаллургия, выщелачивание

DOI: 10.31857/S0555109925020087 **EDN:** EOQXGV

Основным источником тяжелых цветных металлов для горно-металлургического комплекса России являются месторождения сульфидных руд, содержащие медь, цинк, никель и другие металлы. Нахождение цветных металлов в составе сульфидных минералов позволяет применять для их извлечения биогидрометаллургические технологии, которые подразумевают использование ацидофильных микроорганизмов, окисляющих сульфидные минералы, для перевода металлов в жидкую фазу (биовыщелачивание). Способность этих микроорганизмов окислять двухвалентное железо, а также соединения серы до сульфата позволили разработать биотехнологии для извлечения

цветных металлов, которые получили название биогидрометаллургических [1-2].

Выщелачивание ионами трехвалентного железа металлов из сульфидных минералов, имеющих большое значение для металлургии (пирротина, пирита, халькопирита, пентландита, виоларита, сфалерита), осуществляется по следующим реакциям:

$$Fe_{1-x}S + (2-2x)Fe^{3+} = (3-3x)Fe^{2+} + S^0,$$
 (1)

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O = 15Fe^{2+} + 16H^+ + 2SO_4^{2-},$$
 (2)

$$CuFeS_2 + 4Fe^{3+} = Cu^{2+} + 5Fe^{2+} + 2S^0,$$
 (3)

$$2(Ni,Fe)_{0}S_{8} + 36Fe^{3+} = 9Ni^{2+} + 16S^{0} + 45Fe^{2+},$$
 (4)

$$FeNi_2S_4 + 18Fe^{3+} + 8H_2O = 2Ni^{2+} + 2S^0 + + 19Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+,$$
 (5)

$$ZnS + 2Fe^{3+} = Zn^{2+} + S^0 + 2Fe^{2+}$$
. (6)

Продукты этих реакций (Fe^{2+} и S^0) являются субстратами для ацидофильных микроорганизмов, и их биоокисление протекает по реакциям:

$$4Fe^{2+} + 4H^{+} + O_{2} = 4Fe^{3+} + 2H_{2}O,$$
 (7)

$$2S^{0} + 2H_{2}O + 3O_{2} = 2H_{2}SO_{4}.$$
 (8)

Для горно-металлургического комплекса России замена экологически опасных традиционных пирометаллургических процессов получения цветных металлов на биогидрометаллургические является актуальной задачей, особенно с точки зрения необходимости переработки комплексного минерального сырья и низкосортных продуктов обогашения.

Биогидрометаллургические технологии переработки сульфидного сырья цветных и благородных металлов, а также различных отходов горно-обогатительного и металлургического производства широко распространены в мире и продолжают совершенствоваться [3–7]. Новым и одним из наиболее перспективных направлений развития технологий биовыщелачивания сульфидных руд и концентратов является разработка подходов по селективному выщелачиванию минералов цветных металлов. Это важно для переработки полиметаллических руд, включая труднообогатимые руды с тонкой вкрапленностью, из которых не могут быть получены кондиционные концентраты для пирометаллургической переработки. Такие подходы могут позволить селективно выщелачивать легко окисляемые сульфидные минералы (например, сфалерит ZnS и пентландит (Ni,Fe) $_{o}$ S $_{o}$), которые входят в состав полиметаллических руд, при концентрировании в твердой фазе минералов устойчивых к выщелачиванию, например, халькопирита CuFeS, [8–14]. Таким образом, процессы, которые подразумевают селективное выщелачивание, позволяют, с одной стороны, извлекать в жидкую фазу одни металлы, например, никель и цинк, при этом концентрируя в твердой фазе трудно выщелачиваемые минералы такие, как халькопирит для последующего обогащения полученных твердых остатков и получения кондиционных концентратов.

В предыдущих работах [15—21] были исследованы процессы селективного выщелачивания ряда некондиционных концентратов. В частности, был исследован процесс высокотемпературного (80°С) химического выщелачивания цветных металлов из медно-никелевых и медно-цинковых сульфидных концентратов различного химического состава. Процесс проводили раствором сульфата трехвалентного железа, полученного микробным окислением из раствора сульфата двухвалентного

железа. Показано, что извлечение никеля и мели было низким (в среднем от 10 до 38%), что указывало на необходимость исследования других подходов для переработки такого типа сырья [15-20]. При этом процесс химического выщелачивания медно-цинкового концентрата позволял достаточно полно перевести в жидкую фазу цинк, а медь сконцентрировать в твердой фазе [20, 21]. Следует отметить, что минерал халькопирит является основным источником меди в месторождениях как медно-цинковых, так и медно-никелевых руд, но эффективность его вышелачивания была невысокой [22-23]. Таким образом, селективное выщелачивание не позволяет достигать высокой степени извлечения меди из халькопирита в раствор, однако позволяет удалить из некондиционных полиметаллических концентратов легко выщелачиваемые металлы, что, в свою очередь, позволяет концентрировать халькопирит в твердых продуктах выщелачивания и получать концентраты более высокого качества.

Для развития подходов по селективному выщелачиванию медно-никелевого и медно-цинкового сырья представляет интерес проведение исследований на примере продуктов различного качества, с различным содержанием, как халькопирита, так и сульфидных минералов, содержащих никель и цинк. Сравнение данных по биовыщелачивания медно-никелевых и медно-цинковых продуктов позволит оценить перспективность этих процессов.

Было показано, что биовыщелачивание медно-никелевых и медно-цинкового концентратов достаточно эффективно протекало при 40°С, при этом в сообществе ацидофильных микроорганизмов доминировали такие микроорганизмы как Acidithiobacillus caldus, Leptospirillum ferriphilum, Sulfobacillus spp., Alicyclobacillus sp., Ferrimicrobium sp., Ferroplasma acidiphilum и Cuniculiplasma sp. [19, 24–27]. Проводились также исследования по биовыщелачиванию сульфидного сырья, содержащего никель, медь и железо в различных условиях [9, 28–30], однако зависимости эффективности выщелачивания от качества сырья выявлено не было.

Цель данного исследования — сравнение процессов биовыщелачивания никель-медной сульфидной руды и сульфидных медно-никелевых концентратов с разным содержанием в них цветных металлов и сравнение этих процессов с биовыщелачиванием медно-цинкового концентрата.

МЕТОДИКА

Сульфидное сырье. Объектами исследования являлись никель-медная сульфидная руда, два образца медно-никелевых концентратов, а также медно-цинковый концентрат.

Рудные минералы в руде и медно-никелевых концентратах 1 и 2 представлены следующими сульфидами: халькопиритом (CuFeS₂), петландитом ((Ni,Fe)₉S₈), виоларитом (FeNi₂S₄), пирротином (Fe $_{1-x}$ S) и пиритом (FeS₂). Нерудные минералы были представлены ярозитом, плагиоклазом, хлоритом и кварцем.

Содержание основных элементов в исследуемом сырье приведено в табл. 1. Медно-цинковый концентрат содержал следующие сульфидные минералы: халькопирит, сфалерит (ZnS), пирротин, пирит. Нерудные минералы были представлены ярозитом, а также глинистыми разновидностями — хлоритом и каолинитом.

Биовыщелачивание. Для проведения процессов биовыщелачивания руды было сформировано активное ацидофильное микробное сообщество при 40°C. В состав сообщества были включены хемолитоавтотрофные и миксотрофные железои сероокисляющие штаммы микроорганизмов, принадлежащие к разным видам и родам как бактерий, так и архей: Acidithiobacillus caldus, Leptospirillum ferriphilum, Leptospirillum Ferroplasma acidiphilum, Acidiplasma sp., Sulfobacillus (S.) thermotolerans, Sulfobacillus thermosulfidooxidans. В сообщество также входили ацидофильные микроорганизмы с хемоорганогетеротрофным типом питания: бактерия Acidiphilum multivorum, способная также к окислению серы, и архея Cuniculiplasma sp. Ранее было показано, что микроорганизмы, входившие в состав микробного сообщества, способны осуществлять процессы биовыщелачивания сульфидных концентратов различного состава [19-21, 24, 26].

При выращивании инокулята численность клеток микроорганизмов в жидкой питательной среде определяли прямым подсчетом в световом микроскопе Микмед-2 с фазово-контрастным устройством ("ЛОМО", Россия). Количество клеток в инокуляте, используемом для выщелачивания, составляло 10^6 кл./мл.

Опыты проводили в биореакторе объемом 2 л, содержавшем 1 л суспензии, при перемешивании верхнеприводной турбинной мешалкой с скоро-

стью 500 об./мин, барботажем воздуха с расходом 4 л/мин и термостатированием U-образным теплообменником, соединенным с водяным циркуляционным термостатом. Выщелачивающий раствор был приготовлен путем биоокисления коммерческого реагента соли $FeSO_4$ ·7H $_2$ O при 40°C в среде Сильвермана и Лундгрена 9К [31]. Величину рН на уровне 1.4 в процессе биоокисления поддерживали добавлением 98.5%-ной серной кислоты. Полученный раствор содержал 5 г/л Fe^{3+} и 0.01% дрожжевого экстракта. Эксперименты по биовыщелачиванию исследуемых продуктов проводили при температуре 40°C. Время биовыщелачивания в каждом опыте составляло 15 сут.

В экспериментах с концентратами количество вносимой твердой фазы (сырья) составляло 10 г на 1 л жидкой фазы, поэтому содержание твердой фазы в биореакторах составляло 1%. Для руды проводили эксперименты с различной плотностью пульпы — 1 и 10%, для чего на 1 л жидкой фазы вносили 10 г или 100 г руды соответственно. После биовыщелачивания осадок отделяли от жидкой фазы центрифугированием на центрифуге MPW 340 ("Месhanika Precyzyna", Польша) при 2000 об./мин в течение 5 мин, промывали дистиллированной водой, высушивали и определяли его вес.

Аналитические методы. Значения рН измеряли с помощью рН-метра рН-150МИ ("Измерительная техника", Россия). Концентрации Fe³⁺ и Fe²⁺ в жидкой фазе определяли титриметрическим методом с трилоном Б [32]. Концентрацию ионов меди, цинка и никеля определяли на атомно-абсорбционном спектрометре с пламенной атомизацией 3100 ("Perkin Elmer", США).

Выход твердой фазы (%) определяли по формуле:

$$\gamma = \frac{m_{\rm oc}}{m_{\rm nev}} \cdot 100,\tag{9}$$

где m_{oc} — масса осадка (г) после биовыщелачивания, m_{mcx} — масса исходного сырья (г) в выщелачиваемой суспензии.

Извлечение цветных металлов (%) в раствор определяли по формуле:

Таблица 1. Содержание основных элементов в исследуемой руде и концентратах

Crimica	Содержание, %							
Сырье	Cu	Ni	Zn	Fe	S			
Руда никель-медная	0.77	5.4	_	23.1	21.0			
Концентрат медно-никелевый 1	15.1	7.5	_	21.3	29.0			
Концентрат медно-никелевый 2	19.1	4.6	_	21.6	20.3			
Концентрат медно-цинковый	10.1	_	7.4	36.1	34.5			

$$\varphi = 100 - \frac{\beta_{\rm oc} \cdot \gamma}{\beta_{\rm ucx}},\tag{10}$$

где β_{oc} и β_{ucx} — содержание металла в осадке биовыщелачивания и исходном концентрате (%).

Скорость выщелачивания цветных металлов $(мг/(л\cdot cyr))$ определяли по формуле:

$$v = C/t, \tag{11}$$

где C — концентрация металла, мг/л, t — время выщелачивания, сут.

Удельную скорость выщелачивания цветных металлов (мг/(r-сут)) определяли по формуле:

$$\psi = v/m, \tag{12}$$

где m — количество цветного металла в навеске, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование влияния содержания твердой фазы на процесс биовыщелачивания руды. Для исследования влияния содержания твердой фазы на эффективность процесса биовыщелачивания исследуемой руды были проведены эксперименты при плотностях пульпы 1 и 10%.

На рис. 1а представлена динамика изменения концентраций ионов никеля и меди в жидкой фазе пульпы в зависимости от времени выщелачивания. Из представленных данных следует, что концентрация цветных металлов монотонно возрастала и концентрация никеля значительно превышала концентрацию меди. Так, при плотности 1% максимальная концентрация никеля достигала 478, а меди — 22.1 мг/л соответственно. Скорости выщелачивания цветных металлов в зависимости от продолжительности процесса снижались, и динамика их снижения была обратно пропорциональной накоплению металлов в жидкой фазе. При этом скорость выщелачивания никеля за 15 сут процесса снижалась с 143 до 32 мг/(л·сут), а меди — с 12.2 до 1.47 мг/(π ·сут).

При плотности 10% значения концентраций цветных металлов были значительно выше, и максимальные их значения достигали 4700 и 198 мг/л никеля и меди соответственно (рис. 1б). Соответственно и скорости выщелачивания никеля и меди были выше: 1330 и 92 мг/(л·сут) в первые сут процесса и 313 и 13.2 мг/(л·сут) в конце процесса на 15 сут.

Полученные данные свидетельствовали о том, что скорость протекания процессов, которые описаны уравнениями реакций (4) и (5), в результате которых никель переходил в жидкую фазу из пентландита и виоларита, значительно превышала скорость выщелачивания меди (уравнение 3). Более низкая скорость выщелачивания меди могла быть

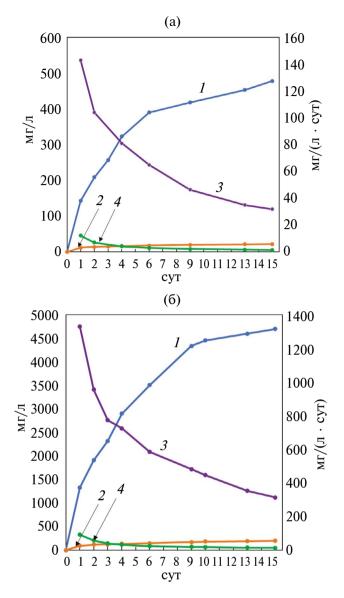


Рис. 1. Динамика изменения концентрации (мг/л) никеля и меди и скорости их выщелачивания (мг/(л·сут)) при биовыщелачивании никель-медной руды и плотности твердой фазы 1% (а) и 10% (б). I — концентрация никеля; 2 — концентрация меди; 3 — скорость выщелачивания никеля; 4 — скорость выщелачивания меди.

связана с тем, что виоларит и пентландит легче подвергаются выщелачиванию по сравнению с халькопиритом [20, 33], а также с более низким содержанием меди (халькопирита) в руде по сравнению с минералами никеля, а также с особенностями процессов окисления данных минералов.

На основании полученных данных были рассчитаны удельные скорости выщелачивания никеля и меди из никель-медной руды (рис. 2).

Анализ результатов приведенных расчетов показал, что увеличение плотности твердой фазы

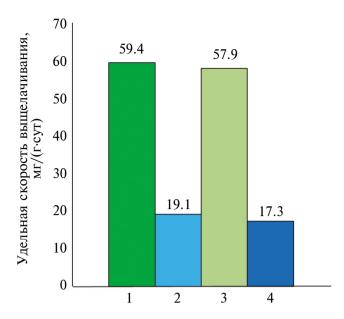


Рис. 2. Удельная скорость биовыщелачивания никеля (1,3) и меди (2,4) из никель-медной руды при ее плотности в биореакторе 1 (1,2) и 10 (3,4) %. Цифры над столбцами обозначают значения скоростей мг/ $(\pi\cdot \text{сут})$.

до 10% практически не влияло на выщелачивание как никеля, так и меди. Так, удельная скорость выщелачивания никеля при плотности 1% составила 59.3 мг/(Γ -сут), а при плотности 10% — 57.9 мг/(мг/(Γ -сут), то есть показатели очень близки. Для меди эти скорости составили 19.1 и 17.3 мг/(Γ -сут) при плотности 1 и 10% соответственно, что также очень мало отличается.

Исследование влияния содержания меди и никеля в концентратах 1 и 2 на процесс их биовыщелачивания. Для исследования влияния содержания цветных металлов в сульфидном сырье на динамику их биовыщелачивания были проведены исследования этого процесса на двух образцах медно-никелевых концентратов с различным содержанием в них цветных металлов (табл. 1). Для сравнения поведения цветных металлов в концентратах биовыщелачивание проводилось при плотности 1%.

На рис. За представлены результаты по динамике накопления никеля и меди в жидкой фазе, а также скоростей их выщелачивания из концентрата 1, а на рис. Зб те же параметры при биовыщелачивании концентрата 2.

Из представленных результатов следует, что, несмотря на более высокое содержание меди в концентрате 1 (19.1%) по сравнению с содержанием никеля (4.6%), никель переходил в жидкую фазу более активно, чем медь. Так за 15 сут концентрация никеля достигла 375 мг/л, а меди — 252 мг/л. При этом максимальная скорость выщелачивания никеля (за трое сут) составила 63 мг/(л·сут), а меди — 28 мг/(л·сут). В конце процесса скорость

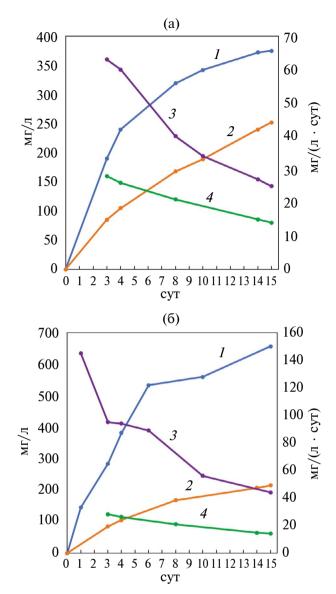


Рис. 3. Динамика изменения концентрации (мг/л) никеля и меди и скорости (мг/(л·сут)) их выщелачивания при биовыщелачивании медно-никелевых концентратов 1 (а) и 2 (б). I — концентрация никеля; 2 — концентрация меди; 3 — скорость выщелачивания никеля; 4 — скорость выщелачивания меди.

выщелачивания никеля и меди различались не так значительно — 25 и 14 мг/(π ·сут) соответственно.

Анализ данных по динамике выщелачивания цветных металлов из концентрата 2 показал, что более высокое содержание в нем никеля (7.5%) способствовало более активному его накоплению в жидкой фазе и достижению концентрации 656 мг/л при скорости выщелачивания за трое сут 95 мг/(л·сут). При этом максимальная концентрация меди в жидкой фазе была 215 мг/л при ее максимальной скорости выщелачивания 28.3 мг/(л·сут).

На основании полученных результатов были рассчитаны удельные скорости выщелачивания никеля и меди из исследуемых концентратов (рис. 4).

Анализ результатов приведенных расчетов показал, что удельные скорости выщелачивания никеля очень мало различаются для всех исследованных нами типах сырья. Так, для руды эта величина составила 59.3, для концентрата 1-58.7, а для концентрата 2-54.4 мг/(Γ ·сут) соответственно, поэтому можно отметить, что содержание никеля в сырье практически не влияло на удельную скорость его биовыщелачивания.

Удельные скорости выщелачивания меди для концентратов 1 и 2 также мало отличались друг от друга и составили 9.1 и 7.3 мг/(г·сут) соответственно, однако эти значения были значительно ниже скоростей выщелачивания никеля.

Таким образом, анализ биовыщелачивания как медно-никелевых концентратов, так и медно-никелевой руды показал эффективное выщелачивание никеля и низкую эффективность выщелачивания меди.

Биовыщелачивание медно-цинкового концентрата. Чтобы сравнить процессы выщелачивания медно-никелевого и медно-цинкового сырья, был также проведен эксперимент по биовыщелачиванию медно-цинкового концентрата. Эксперимент проводили в условиях аналогичных тем, в которых проводили биовыщелачивание медно-никелевых концентратов: при плотности твердой фазы также 1% и времени 15 сут.

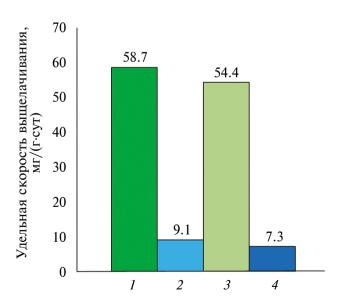


Рис. 4. Удельная скорость биовыщелачивания (мг/(л·сут)) никеля (I, J) и меди (J, J) из никельмедных концентратов 1 (I, J) и 2 (I, I). Цифры над столбцами обозначают значения скоростей (мг/(л·сут)).

На рис. 5 представлена динамика изменения концентраций цветных металлов в процессе биовыщелачивания медно-цинкового концентрата.

Из представленных результатов следует, что через 4 сут процесса практически весь цинк переходил в жидкую фазу, при этом скорость выщелачивания цинка была очень высокой — от 408 до 184 мг/(π ·сут), а концентрация в течение последних 11 сут практически не изменялась. При этом медь продолжала выщелачиваться с достаточно низкой скоростью — от 125 до 14.5 мг/(π ·сут), несмотря на ее достаточно высокое содержание в концентрате — 10.1%.

На основании полученных результатов были рассчитаны удельные скорости выщелачивания цинка и меди из концентрата, которые представлены на рис. 6.

Анализ результатов расчетов показал, что удельная скорость выщелачивания цинка составила 248.6 мг/(г·сут) и была самой высокой по сравнению с другими цветными металлами (никелем и медью). Это связано с тем, что выщелачивание никеля и меди продолжалось все 15 сут, а выщелачивание цинка практически закончилось за 4 сут. Удельная скорость выщелачивания меди за 15 сут составила 14.8 мг/(г·сут), что мало отличалось от удельной скорости выщелачивания меди из медно-никелевого сырья.

Таким образом, полученные результаты показали, что эффективность выщелачивания цветного металла зависит от особенностей минералов, в состав которых они входят. Так, в работах [20, 32] исследовался процесс высокотемпературного

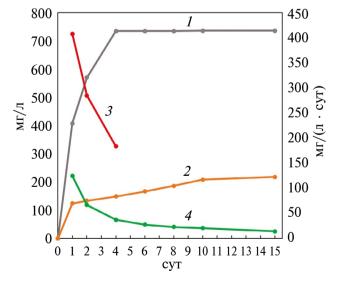


Рис. 5. Динамика изменения концентрации (мг/л) цинка и меди и скорости (мг/ $(\pi \cdot cyr)$) их выщелачивания при биовыщелачивании медно-цинкового концентрата. I — концентрация цинка; 2 — концентрация меди; 3 — скорость выщелачивания цинка; 4 — скорость выщелачивания меди.

химического выщелачивания медно-цинкового и медно-никелевого концентратов с близким содержанием цветных металлов. Было показано, что минерал сфалерит (ZnS) выщелачивался с максимальной эффективностью. Сульфиды никеля выщелачивались менее эффективно. Самая низкая эффективность наблюдалась при выщелачивании меди, входящей в состав халькопирита (CuFeS₂) [20, 33–35]. Закономерности, полученные при биовыщелачивании сульфидного сырья цветных металлов, были аналогичными таковым при высокотемпературном химическом выщелачивании.

На основании результатов проведенных исследований был определен выход твердой фазы после биовыщелачивания исследуемого сырья, содержа-

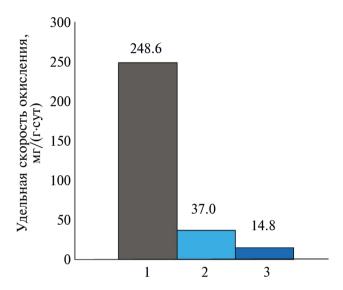


Рис. 6. Удельная скорость биовыщелачивания (мг/(л·сут)) цинка за 4 (1) сут и меди за 4 (2) и 15 (3) сут из медно-цинкового концентрата. Цифры над столбцами обозначают значения скоростей мг/(л·сут).

ние в ней цветных металлов, а также рассчитано извлечение цветных металлов в жидкую фазу. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Из представленных данных следует, что плотность суспензии не оказывала существенного влияния на результаты выщелачивания руды. Увеличение плотности суспензии в 10 раз приводило к уменьшению извлечения цветных меди в 1.2 раза, а никеля в 1.06 раз. При этом извлечение никеля было на 60% выше по сравнению с извлечением меди, его содержание снижалось с 5.4 в руде до 0.72-0.87 % в осадках выщелачивания. Содержание меди при этом в этих осадках повышалось до 0.99-1.1% из-за ее низкого извлечения в жидкую фазу и относительно небольшого выхода твердой фазы. Таким образом, из никель-медной руды возможно высокое извлечение никеля и получение осадка с низким его содержанием. Такой осадок может быть направлен на извлечение из него меди флотацией с целью получения медного (халькопиритного) концентрата.

Анализ биовыщелачивания медно-никелевых концентратов также показал возможность более высокого извлечения никеля в жидкую фазу по сравнению с медью. При этом извлечение никеля составило от 81.5 до 87.5%, а меди — всего 13.2—14.1%. При этом содержание никеля снижалось с 4.6—7.5 (в исходном сырье) до 0.71—0.85% (остатки биовыщелачивания), а содержание меди, наоборот, повышалось с 15.1 до 17.8% (концентрат 1) и с 19.1 до 19.7% (концентрат 2).

Что касается медно-цинкового концентрата, то его биовыщелачивание проходило наиболее эффективно, извлечение цинка было очень высоким (98.5%) при снижении его содержания с 7.4 в исходном концентрате до 0.21% в осадке выщелачивания. При этом при извлечении меди в жидкую

Таблица 2. Основные результаты биовыщелачивания никель-медной руды при различной плотности твердой фазы, а также медно-никелевых и медно-цинкового концентратов

Сырье (плотность пульпы, %)	Выход твердой фазы, %	Извлечение цветных металлов в жидкую фазу, %			Содержание цветных металлов в твердой фазе, %		
		Cu	Ni	Zn	Cu	Ni	Zn
Руда (1)	52.6	32.4	93.0	_	0.99	0.72	_
Руда (10)	53.4	25.7	87.0	_	1.10	0.87	_
Концентрат медно-нике- левый 1 (1)	74.2	14.1	87.5	_	17.8	0.85	_
Концентрат медно-нике- левый 2 (1)	84.0	13.2	81.5	_	19.7	0.71	_
Концентрат медно-цин- ковый (1)	51.3	19.2		98.5	16.1	_	0.21

фазу, равном 9.2%, ее содержание в осадке выщелачивания повышалось с 10.1 до 16.1%.

результаты свидетельствовали Полученные о том, что при биовыщелачивании всех исследованных концентратов в осадках образуются медные концентраты с достаточно высоким содержанием меди (16–19%), чтобы соответствовать стандартам для пирометаллургических переделов (получение чистой меди). При этом содержание в них никеля и цинка значительно ниже, чем в медных концентратах, получаемых в процессах обогащения полиметаллических руд (сорт КМ7 согласно ГОСТ Р 52998-2008). Низкое содержание никеля и цинка в медных концентратах является благоприятным фактором при их пирометаллургической переработке, так как будет способствовать уменьшению потерь цветных металлов в шлаках.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в рамках выполнения Государственного задания ФИЦ Биотехнологии РАН.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая статья не содержит результатов исследований с использованием животных в качестве объектов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Brierley C.*, *Brierley J.* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2013. V. 97. № 17. P. 7543–7552. https://doi.org/10.1007/s00253-013-5095-3
- 2. *Batty J.*, *Rorke G.* // Hydrometallurgy. 2006. V. 83. № 1–4. P. 83–89. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.049
- 3. *Gentina J.C.*, *Acevedo F.* // Minerals. 2016. V. 6. № 1. 23. https://doi.org/10.3390/min6010023
- 4. *Johnson D.* // Minerals. 2018. V. 8. № 8. 343. https://doi.org/10.3390/min8080343
- Fomchenko N., Muravyov M. // Minerals. 2020. V. 10.
 № 12. 1097.
 https://doi.org/10.3390/min10121097
- Kaksonen A.H., Lakaniemi A.-M., Tuovinen O.H. // J. Cleaner Prod. 2020. V. 264. 121586. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121586
- 7. *Kaksonen A.H.*, *Mudunuru B.M.*, *Hackl R.* // Hydrometallurgy. 2014. V. 142. P. 70–83. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.11.008
- Mahmoud A., Ceza P., Hoadley A.F.A., Contamin F., D'Hugues P. // Int. Biodeterior. Biodegrad. 2017. V. 119. P. 118–146. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.015

- Fomchenko N., Muravyov M. // Hydrometallurgy. 2019. V. 185. P. 82–87. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.002
- Esmailbagi M.R., Schaffie M., Kamyabi A., Ranjbar M. // Hydrometallurgy. 2018. V. 180. P. 139–143. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.07.020
- 11. *Fomchenko N.*, *Muravyov M.* // Appl. Biochem. Microbiol. 2017. V. 53. № 6. P. 715–718. https://doi.org/10.1134/S0003683817060059
- 12. Fomchenko N., Uvarova T., Muravyov M. // Miner. Eng. 2019. V. 138. P. 1–6. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.026
- 13. *Watling H.R.* // Hydrometallurgy. 2008. V. 91. № 1–4. P. 70–88. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.012
- 14. *Sun J.Z.*, *Wen J.K.*, *Wu B.*, *Chen B.W.* // Minerals. 2020. V. 10. № 3. 289. https://doi.org/10.3390/min10030289
- 15. *Muravyov M.I.*, *Fomchenko N.V.* // Appl. Biochem. Microbiol. 2019. V. 55. № 4. P. 414–419. https://doi.org/10.1134/S0003683819040124
- 16. Muravyov M., Panyushkina A., Bulaev A., Fomchenko N. // Minerals Engineering. 2021. V. 170. 107040. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107040
- Muravyov M., Panyushkina A., Fomchenko N. // Journal of Environmental Management. 2022. V. 318. 115587. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115587
- 18. *Muravyov M.*, *Panyushkina A.* // Hydrometallurgy. 2023. V. 219. 106067. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106067
- 19. Muravyov M., Panyushkina A., Fomchenko N. // Minerals Engineering. 2022. V. 182. 107586. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107586
- 20. *Муравьёв М.И.*, *Панюшкина А.Е.*, *Меламуд В.С.*, *Булаев А.Г.*, *Фомченко Н.В.* // Прикл. биохимия и микробиология. 2021. Т. 57. № 4. С. 380—387. https://doi.org/10.31857/S0555109921040115
- 21. Фомченко Н.В., Панюшкина А.Е., Меламуд В.С., Муравьёв М.И. // Прикл. биохимия и микробиология. 2022. Т. 58. № 4. С. 382—387. https://doi.org/10.31857/S0555109922040043
- 22. Fu K., Ning Y., Chen S., Wang Z. // Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C). 2016. V. 125. № 1. P. 1–4. https://doi.org/10.1179/1743285515Y.0000000013
- 23. Zhao H., Wang J., Yang C., Hu M., Gan X., Tao L. et al. // Hydrometallurgy. 2015. V. 151. P. 141–150. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.11.009
- 24. Kondrat'eva T.F., Pivovarova T.A., Tsaplina I.A., Fomchenko N.V., Zhuravleva A.E., Murav'ev M.I. et al. // Microbiol. 2012. V. 81. № 1. V. 1–24. https://doi.org/10.1134/S0026261712010080
- 25. *Panyushkina A.E.*, *Tsaplina I.A.*, *Kondrat'eva T.F.*, *Belyi A.V.*, *Bulaev A.G.* // Microbiol. 2018. V. 87. № 3. P. 326–338. https://doi.org/10.1134/S0026261718030086

- 26. Watling H.R., Collinson D.M., Fjastad S., Kaksonen A.H., Li J., Morris C., Perrot F.A., Rea S.M., Shiers D.W. // Miner. Eng. 2014. V. 58. P. 90–99. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.01.022
- 27. *Mason L.J.*, *Rice N.M.* // Miner. Eng. 2002. V. 15. № 11. P. 795–808. https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00118-8
- 28. *Sun J.*, *Wen J.*, *Wu B.*, *Chen B.* // Minerals. 2020. V. 10. № 3. 289. https://doi.org/10.3390/min10030289
- 29. *Watling H.R.* // Hydrometallurgy. 2006. V. 84. № 1–2. P. 81–108. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.05.001
- 30. Hedrich S., Joulian C., Graupner T., Schippers A., Guezennec A.G. // Hydrometallurgy. 2018. V. 179. P. 125–131. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.05.018

- 31. *Silverman M.P.*, *Lundgren D.G.* // J. Bacteriol. 1959. V. 77. № 5. P. 642–647. https://doi.org/10.1128/jb.77.5.642-647.1959
- 32. *Davis D.G.*, *Jacobsen W.R.* // Anal. Chem. 1960. V. 32. № 2. P. 215–217. https://doi.org/10.1021/ac60158a024
- 33. *Souza A.D.*, *Pina P.S.*, *Leao V.A.*, *Silva C.A.*, *Siqueira P.F.* // Hydrometallurgy. 2007. V. 89. № 1–2. P. 72–81. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.05.008
- 34. *Wang Y.*, *Chen X.*, *Zhou H.* // Biores. Technol. 2018. V. 265. P. 581–585. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.017
- 35. *Riekkola-Vanhanen M.*, *Heimala S.* // Proceedings of an International Biohydrometallurgy Symposium. 1993. V. 1. P. 561–570.

Effect of the Mineral Composition of Sulfide Raw Materials on Bioleaching of Sulfide Minerals

A. G. Bulaev^{a, *}, M. I. Muravyov^a, V. S. Melamud^a, and N. V. Fomchenko^a

^aWinogradsky Institute of Microbiology, Federal Research Centre "Fundamentals of Biotechnology" of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: bulaev.inmi@vandex.ru

Bioleaching of nickel-copper sulfide ore, 2 sulfide copper-nickel concentrates, and copper-zinc concentrate was studied. It was shown that specific rates of nickel leaching were similar in experiments with all studied raw materials. It was 59.3, 58.7, and 54.4 mg/(g·d) in the case of the ore, concentrate 1, and concentrate 2, respectively. Specific rate of zinc leaching from copper-zinc concentrate was 248.6 mg/(g·d). Copper extraction level reached 98.5%, while its content decreased from 7.4% (in the concentrate) to 0.21% (leaching residue). Specific copper leaching rate (7.3–14.8 mg/(g·d)) was lower than those of nickel and zinc. In contrast to nickel and zinc, copper content in bioleaching residue increased in comparison to the concentrate: in the case of copper-nickel concentrates it increased from 15.1 to 17.8% (concentrate 1) and from 19.1 to 19.7% (concentrate 2), while in the case of copper-zinc concentrate, it increased from 10.1 to 16.1%. Thus, bioleaching of all studied concentrates made it possible to obtain copper concentrates with comparatively high copper content (16–19%), which can be commercial products for pyrometallurgy. A comparative analysis of the leaching processes of the selected raw materials will allow to assess the prospects of using the approach under study for processing concentrates and ores of various compositions and with different ratios of non-ferrous metal minerals.

Keywords: sulfide concentrate, chalcopyrite, sphalerite, pentlandite, violarite, biohydrometallurgy, leaching