

ПОДБОР АССОЦИАЦИИ БАКТЕРИЙ ДЛЯ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДИ ИЗ ОТХОДОВ АЛМАЛЫКСКОГО ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМБИНАТА**¹Сагдиева М.Г., ²Тонких А.К., ³Баймурзаев Е.Н., ⁴Верушкина О.А.**^{1,2,3,4}Институт микробиологии Академии наук РУз<https://doi.org/10.5281/zenodo.8371961>

Аннотация. В работе исследованы ассоциации бактерий из отвалов окисленных и сульфидных руд и хвостов флотации меднообогатительной фабрики Алмалыкского горно-металлургического комбината на способность выщелачивать медь из этих источников. Показано, что наиболее активной является ассоциация, полученная из смеси ассоциаций этих трёх источников.

Ключевые слова: биовыщелачивание меди, окисленные руды, сульфидные руды, хвосты флотации, хемолитотрофные микроорганизмы.

Annotatsiya. Bu ishda Olmaliq kon-metallurgiya kombinati misni qayta ishlash zavodining oksidlangan va sulfidli rudalari va flotatsion qoldiqlari chiqindilaridan bakteriyalar assotsiatsiyasi bu manbalardan misni yuvish qobiliyati uchun o'rganildi. Bu uch manbaning assotsiatsiyalari aralashmasidan olingan assotsiatsiya eng faol ekanligi ko'rsatilgan.

Kalit so'zlar: misni biologik eritish, oksidlangan rudalar, sulfid rudalari, flotatsion qoldiqlar, xemolitotrof mikroorganizmlar.

Abstract. In this work, associations of bacteria from the dumps of oxidized and sulfide ores and flotation tailings of the copper processing plant of the Almalyk Mining and Metallurgical Combine were studied for the ability to leach copper from these sources. It is shown that the association obtained from a mixture of associations of these three sources is the most active.

Keywords: copper bioleaching, oxidized ores, sulfide ores, flotation tailings, chemolithotrophic microorganisms.

Введение. В Алмалыкском рудном поле, как и в рудах большинства промышленных месторождений, медь присутствует в сульфидной (CuS, Cu₂S CuFeS₂ и т.д.) и в окисленной (CuO, CuO•SiO₂, CuCO₃, CuSO₄) формах. При добыче руды в открытых карьерах, содержание меди в руде редко превышает 1% (10 кг/т). При содержании меди в руде от 0,3% до 1,0%, руду дробят до размера 0,5-0,05 мм, методом флотации обогащают до 10-35% и далее из этого концентрата выплавляют черновую медь. Отходы флотации медно-обогатительной фабрики, которые содержат менее 0,1% меди складывают в хвостохранилищах. Если меди в руде менее 0,3%, эту руду складывают в отвалах забалансовых руд [1].

За более, чем 70 лет, в отвалах забалансовых руд и хвостохранилищах Алмалыкского горно-металлургического комбината (АГМК) скопилось более полутора млрд тонн техногенных отходов, содержащих помимо меди, золота и серебра также и ряд редкоземельных металлов и элементов. В них только меди и золота содержится на сумму более 20 млрд долларов США. И это, не считая других благородных и редкоземельных металлов и элементов. Причём, больше всего меди находится в 1350 млн тонн отходов флотации медной обогатительной фабрики (МОФ) с содержанием меди 0,10-0,12%, золота - 0,2-0,4 г/т [10].

Для получения из этих отходов меди и других ценных металлов наиболее экономически приемлемой является технология кучного выщелачивания. Она основана на том, что из забалансовых руд и отходов флотации строится куча, вмещающая несколько миллионов тонн руды. На вершину кучи подаётся раствор серной кислоты. Она пропитывает кучу, растворяет содержащуюся в руде медь и вытекает снизу кучи в виде растворов сульфата меди и других металлов. Эти растворы собираются, из них выделяют металлы, и раствор серной кислоты снова подаётся на вершину кучи. Таким методом выщелачивания в мире получают до 20% всей меди [2].

В рудах, содержащих сульфиды металлов обнаружены бактерии *Acidithiobacillus ferrooxidans*, и некоторые другие, которые окисляют нерастворимые сульфиды металлов с образованием растворимых сульфатов металлов [12]. Если создавать специальные благоприятные условия для этих бактерий, то бактериальное окисление сульфидов металлов может быть в сотни и тысячи раз быстрее, чем химическое окисление [14]. На основе этого стали развиваться различные биогидрометаллургические технологии биовыщелачивания металлов.

Целью настоящей работы явился подбор ассоциаций бактерий из руд Алмалыкского рудного поля на способность выщелачивать медь из отходов АГМК.

Материалы и методы. В работе использовали образец сульфидных руд из отвала №8 (после дробления размер частиц 2-5 мм), окисленных руд из отвала №39 (после дробления размер частиц 3-10 мм) и образец отходов флотации из хвостохранилища №1 (размер частиц 0,5-0,05 мм).

Численность бактерий в этих образцах определяли в серии предельных десятикратных разведений на питательной среде Сильвермана-Ландгрена 9К для *Acidithiobacillus ferrooxidans* и среде Ваксмана для *Acidithiobacillus thiooxidans*, в шестикратной повторности. Титр вычисляли по таблицам Мак-Креди [3;7;8;9].

Идентификацию штаммов микроорганизмов *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans* проводили на основании ключа, приведенного в определителе бактерий [8].

Культивирование микроорганизмов проводили на качалке (180 об/мин) при 28-32°C, рН - 1,6-2,0, при соотношении твёрдой и жидкой фаз Т:Ж=1:10.

Моделирование процессов биологического выщелачивания руд проводили в колонках диаметром 8,5 см с 1,0 кг руды в каждой. В колонку (площадь сечения 56,7 см²) засыпали в сухом виде 1 кг руды. При этом высота слоя руды была 12-14 см. Затем проводили смачивание и закисление руды водопроводной водой, подкисленной серной кислотой до рН 1,5-2,0, пропуская раствор сверху колонки через массу руды. В растворе, после прохождения через руду, определяли рН, повторно раствор подкисляли серной кислотой до рН 1,4-1,5 и снова пропускали через колонку. Этот процесс проводили до тех пор, пока в выщелачивающем растворе на выходе величина рН не снижалась до 2,0. При этом закисление руды происходило за 16-20 циклов. В процессе закисления определяли влагоёмкость руды: №39 – 0,19 л·кг⁻¹, №8 - 0,21 л·кг⁻¹, XX №1 – 0,19 л·кг⁻¹, проницаемость: №39 – 11,2 мл·час⁻¹·см⁻², №8 - 9,8 мл·час⁻¹·см⁻², XX №1 – 13,6 мл·час⁻¹·см⁻² и расход серной кислоты: №39 – 5,7 г·кг⁻¹, №8 - 15,5 г·кг⁻¹, XX №1 – 16,6 г·кг⁻¹.

После закисления колонок на них наносили 0,5 л суспензии бактерий в среде Сильвермана-Ландгрена (9К) с концентрацией клеток 10^6 кл.·мл⁻¹ и после каждого цикла определяли содержание меди и железа (II) и (III) в перколяционном растворе.

Определение ионов меди проводили вольтамперометрическим методом с использованием вольтамперометрического анализатора АВС-5. Вольтметрика (Россия) по методике завода изготовителя.

Концентрацию окисного и закисного железа в растворе определяли комплексометрическим методом с раствором Трилона Б [6].

Результаты и их обсуждение. Известно, что промышленные процессы биовыщелачивания осуществляются не чистыми культурами, а ассоциациями микроорганизмов. При этом наилучших результатов окисления, как правило, удается достичь при использовании микробных ассоциаций, адаптированных к конкретному минеральному сырью [4;13].

Для выбора наиболее эффективной ассоциации бактерий окисляющих отходы АГМК были взяты образцы из отвалов забалансовых окисленных и сульфидных руд и отходов МОФ из хвостохранилища №1.

Из образцов руды каждого отвала были взяты 3 пробы по 10 г и помещены во флаконы со 100 мл стерильной воды и интенсивно перемешаны. Была измерена рН этих проб и методом серии предельных разведений была определена численность железоокисляющих бактерий в среде Сильвермана-Ландгрена (9К) и сероокисляющих бактерий в среде Ваксмана. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Количество железоокисляющих бактерий в среде Сильвермана-Ландгрена (9К) и сероокисляющих бактерий в среде Ваксмана в различных образцах руд при рН=2,0.

Источник руды	№ пробы	рН вытяжек	Количество железоокисляющих бактерий на 1 г руды	Количество сероокисляющих бактерий на 1 г руды
Отвал №8 Сульфидные руды	8-1	9,2	$5,0 \cdot 10^0$	$6,0 \cdot 10^0$
	8-2	8,8	$1,0 \cdot 10^1$	$1,3 \cdot 10^1$
	8-3	8,7	$1,3 \cdot 10^1$	$1,3 \cdot 10^1$
Отвал №39 Окисленные руды	39-1	6,0	$1,0 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$
	39-2	6,9	$2,5 \cdot 10^1$	$1,3 \cdot 10^2$
	39-3	6,7	$6,0 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^2$
Хвостохранилище №1 Смешанные руды	XX-1	8,7	$2,5 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^0$
	XX-2	8,6	$6,0 \cdot 10^1$	$2,3 \cdot 10^0$
	XX-3	8,6	$1,0 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^0$

Из таблицы видно, что водные вытяжки из окисленных руд слабокислые, а из сульфидных руд и хвостов слабощелочные. Так как мы брали образцы руд с сухой поверхности месторождений, то количество интересующих нас железо- и сероокисляющих бактерий было низкое: от единиц до сотен на 1 г руды.

Для увеличения количества этих бактерий до концентрации, достаточной для проведения микробного биовыщелачивания ($\approx 10^6$ клеток мл^{-1}), было проведено накопительное культивирование их в средах 9К и Ваксмана $\text{pH}=2,0$ на шейкере при 180 об мин^{-1} или при барботировании избытком воздуха, при соотношении твёрдой фазы к жидкости Т:Ж=1:10.

Активность этих ассоциаций проверяли по выщелачиванию меди из 100 г пиритного концентрата закисленного до $\text{pH}=2,0$ на шейкере при 180 об мин^{-1} в течение 5 суток при соотношении объёма твёрдой фазы к жидкости Т:Ж=1:10 в среде 9К. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Способность различных ассоциаций микроорганизмов с концентрацией клеток 10^6 мл^{-1} в среде 9К выщелачивать медь из пиритного концентрата.

Источник ассоциации бактерий	Окислительная активность по железу, мг/л/час	Концентрация меди на 5 сутки, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$
Отвал №39 окисленных руд	51,0	0,44
Отвал №8 сульфидных руд	82,0	0,72
Хвостохранилище №1	48,0	0,42
Отвал №39 + Отвал №8 + XX №1	97,0	0,88

Из таблицы видно, что по отдельности более всего активна ассоциация из отвала сульфидных руд, но смесь ассоциаций из трёх источников наиболее активна. В связи с этим, все последующие эксперименты по выщелачиванию меди из хвостов флотации проводились с использованием смеси ассоциаций.

Исследован видовой состав ацидофильной смеси ассоциаций. Показано преимущественное преобладание *A. ferrooxidans*, а также наличие *A. thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* и *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*.

Таблица 3

Выход меди при бактериальном выщелачивании.

Тип руды в колонке	Содержание меди в руде, по акту АГМК, $\text{г}\cdot\text{кг}^{-1}$	Среднее время одного цикла, мин	Число циклов	Концентрация меди в перколяционном растворе $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$	Выход меди из 1 кг руды, г (%)
Окисленная из отвала №39	8,0 (0,80%)	68±16	25	0,72 ±0,81	0,36 (4,3%)
			30	0,94±0,12	0,47 (5,6%)
			40	1,05±0,15	0,52 (6,2%)
Сульфидная из отвала №8	2,0 (0,20%)	85±18	25	0,84±0,08	0,42 (20%)
			30	0,91±0,12	0,45 (22,5%)
			40	1,13±0,13	0,56 (27,5%)
Хвостохранилище №1	1,2 (0,12%)	40±12	25	0,24±0,03	0,12 (2,3%)
			30	0,32±0,05	0,16 (12,2%)
			40	0,42±0,06	0,21 (16,6%)

Примечание: Концентрация клеток около 10^6 мл^{-1} из колонок с 1 кг руды из трёх источников в среде Сильвермана-Ландгрена 9К. Объём перколяционного раствора - 0,5 л. Представлены средние значения выщелачивания из 4 колонок ± стандартное отклонение.

Далее была исследована способность полученной смеси ассоциаций выщелачивать медь из образцов окисленной и сульфидной руды и хвостов флотации методом моделирования кучного выщелачивания на колонках диаметром 8 см с 1 кг руды.

Колонки были предварительно закислены серной кислотой до $\text{pH}=2,0$ и выщелачивание проводили с объединённой ассоциацией микроорганизмов с концентрацией клеток около 10^6 мл^{-1} в среде 9К. Объём перколяционного раствора - 0,5 л. Подаваемый сверху раствор барботировался избытком воздуха. Результаты этих экспериментов представлены в таблице 3.

Из таблицы видно, что выщелачивание меди из разных источников проходит с разной скоростью. Так после 40 цикла из сульфидной руды выщелачивается 27,5% всей содержащейся в ней меди, из хвостов флотации 16,6% меди, а из окисленной руды только 6,2% меди. Экстраполируя эти данные на типичный и экономически рентабельный при кучном выщелачивании 70-80% выход меди, можно предположить, что 70-80% меди из сульфидной руды будет получено на 100 цикле (приблизительно через 12 часов), из хвостов флотации на 160 цикле (приблизительно через 10 часов) и из окисленной руды на 300 цикле (приблизительно через 35 часов). Эти данные позволяют предполагать возможность промышленного выщелачивания отходов АГМК.

Вывод. Из смеси образцов окисленной и сульфидной руды и хвостов флотации АГМК получена ассоциация бактерий, которая может использоваться при выщелачивании меди из этих руд.

Работа выполнена при поддержке Контракта № ALM-202110123 Агентства по инновационному развитию РУз

REFERENCES

1. Бадалов С.Т. Минералогия и геохимия эндогенных месторождений Алмалыкского рудного поля // Ташкент, Фан, 1965, 275 с.;
2. Каравайко Г.И. Биоготехнология металлов //Экология микроорганизмов / Под ред. А.И. Нетрусова. М.: Изд. центр “Академия”, 2004. С. 199-220.
3. Каравайко Г.И., Росси Дж., Агате А., Грудев С., Авакян З.А. Биоготехнология металлов. Практическое руководство. Москва. Центр международных проектов ГКНТ. 1989. 375 с.
4. Кондратьева Т. Ф. Микроорганизмы в биоготехнологиях переработки сульфидных руд / Т. Ф. Кондратьева, А. Г. Булаев, М. И. Муравьев — Москва: Наука, 2015. — 212 с.
5. Кулебакин В.Г. Бактериальное выщелачивание сульфидных минералов. - Новосибирск: Наука, 1978.264 с.
6. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Москва, Изд-во Химия, 1984, 447 с.;
7. Руководство к практическим занятиям по микробиологии. Учебное пособие. Под редакцией Н.С.Егорова. 3-е изд. Москва. Из-во МГУ. 1995. 224 с.
8. Определитель бактерий Берджи. Под ред.:Дж.Хоулта, Н.Крига, П.Снита и др. Т.2. 800 с. Москва. Мир. 1997.
9. Практикум по микробиологии. Под. ред. А.И.Нетрусова. Академия. 2005. 608 с.

10. Хакимов К.Ж., Каюмов О.А., Эшонкулов У.Х., Соатов Б.Ш. Техногенные отходы - перспективное сырье для металлургии Узбекистана в оценке отвальных хвостов фильтрации медно-молибденовых руд //Universum: Технические науки. Электрон. Научн. Ж.2020. №12 (81). <https://universum.com/ru/tech/archive/item/11107>
11. Халезов Б.Д., Неживых В.А. Кучное выщелачивание меди на Кальмакырском руднике Алмалыкского горно-металлургического комбината (АГМК)// Материалы симпозиума Неделя горняка 2004. Семинар №14. С.245-250.
12. Maluckov B.S. The catalytic role of *Acidithiobacillus ferrooxidans* for metals extraction from mining - metallurgical resource. *Biodiversity Int J.* 2017; V.1(3). P.109–119. DOI: 10.15406/bij.2017.01.00017
13. Parada P. Biomass production and inoculation of industrial bioleaching processes / P. Parada, P. Morales, R. Collao and others // *Advanced Materials Research.* — 2013. — V. 825. — P. 296-300. — doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.825.296
14. Tributsch H., Rojas-Chapana J. Chapter 13. Bacterial strategies for obtaining chemical energy by degrading sulfide minerals. In: *Biomining*. Ed. by Douglas E. Rawlings and D. Baries Johnson. 2007. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. pp 263–280.

