

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИГОДНОСТИ РУД ЧЕРНОСЛАНЦЕВОГО ТИПА К ПЕРЕРАБОТКЕ МЕТОДОМ БАКТЕРИАЛЬНО-ХИМИЧЕСКОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Р.С. Алимов, М.Г. Сагдиева, С.А. Соатов, У.А. Сомова, А.В. Баранова

Государственное предприятие «Институт минеральных ресурсов» Госкомгеологии и минеральных ресурсов Республики Узбекистан

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время проблема истощения разрабатываемых природных месторождений требует вовлечения в переработку новых видов сырья. По мнению многих исследователей, в ближайшее время таким источником могут стать месторождения нетрадиционного типа. Примером таких месторождений могут служить крупно-объемные залежи черных сланцев, пригодных для открытой отработки. Черносланцевые руды характеризуются широким спектром разнообразных цветных, редких металлов и редкоземельных элементов (РЗЭ). Однако содержание ценных металлов в черносланцевых рудах незначительное [1–3]. С точки зрения геохимии черные сланцы – это удивительные образования с мощными геохимическими аномалиями Р, U, Mo, V, Re, Se, Zn, Cu, Hg и ряда других редких элементов. Наиболее характерные для черных сланцев элементы – Mo, U, V, Re и, возможно, Ag и Au. Обогащение такой руды с применением известных технологий и режимов приводит к значительным потерям ценных компонентов. Сложность переработки таких руд заключается в необходимости глубокого селективного извлечения урана, цветных и редких металлов и других ценных элементов. В связи с этим, актуальной проблемой является разработка новых технологий для обеспечения эффективного, комплексного использования руд черносланцевого типа (4–6). Данная проблема актуальна и своевременна и для Республики Узбекистан, так как на территории республики имеется несколько месторождений черносланцевых руд, которые по химическому и минералогическому составу относятся к забалансовым рудам и не вовлечены в производство из-за отсутствия приемлемой экономически эффективной технологии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследований является технологическая проба руды, отобранная из месторождения Фазылман. Проведен анализ ICP MS содержания ценных металлов в пробе черносланцевой руды месторождения Фазылман. Для выделения ацидофильной ассоциации железо – серуоокисляющих бактерий исследуемую черносланцевую руду измельчали до класса крупности -3+0 мм и добавляли питательную среду 9К в соотношении твердой фазы и жидкой фазы 1:10. В полученную пульпу добавляли серную кислоту до достижения величины pH, равной 2,5 и помещали в термостатированную качалку при температуре 32⁰С. Ежедневно определяли концентрацию различных форм железа в растворе и через каждые 3 дня – численность железооокисляющих и серуоокисляющих бактерий методом предельных разведений. Затем для повышения окислительной активности выделенную ассоциацию железо – серуоокисляющих бактерий Ф-12 адаптировали к исследуемой руде путем культивирования в пульпе с постепенным увеличением соотношения Т:Ж: 1:7, 1:5 и 1:3. Лабораторные исследования по определению пригодности черносланцевой руды к переработке методом бактериально-химического выщелачивания проводили в 9 биореакторах с массой руды по 1,5 кг с классом крупности -5+0 мм, -15+0 мм и -25+0 мм. После смачивания руды определяли влагоемкость и проницаемость. Для интенсификации процессов выщелачивания ежемесячно в растворы орошения добавляли соли аммония (NH₄)₂SO₄ из расчета 1,0 г/л и соли фосфора K₂ HPO₄ – 0,25 г/л. Первую стадию – закисление руды проводили орошением разбавленной серной кислотой объемом 500 мл 3 раза в неделю. Перед орошением руды в биореакторах определяли pH продуктивных растворов, концентрацию различных форм железа и численность железооокисляющих (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) и серуоокисляющих (*Acidithiobacillus thiooxidans*) бактерий. После достижения величины pH выходящих растворов 1,8–2,2, проводили интродукцию материала руды суспензией ацидофильной ассоциацией железо – серуоокисляющих бактерий, адаптированной к черносланцевой руде. Стадия закисления длилась 4 месяца, стадия биовыщелачивания – 3–5 месяцев.

Для сравнения с бактериальным выщелачиванием черносланцевой руды проведены лабораторные исследования по серноокислительному выщелачиванию черносланцевой руды классом крупности -3+0 мм в 2 колонках по 1 кг руды в каждой. Орошение проводили раствором в три стадии: 1) 5 % серной кислотой, 2) 10 % и 3) 15 % серной кислотой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены данные ICP MS анализа по содержанию ценных металлов в пробе черносланцевой руды месторождения Фазылман с различным классом крупности. Как видно из данных таблицы, наибольший выход металлов – 21,77 % наблюдается в руде класса крупности - 2,5+1,5 мм и -1+0,5 мм, а максимальное содержание практически всех ценных металлов – при классе крупности – 0,044 мм, за исключением железа, алюминия и цинка. В целом, по химическому составу исследуемую черносланцевую руду при содержании, г/т: ванадия – 6 760, урана – 1 386,9, молибдена – 577,9, никеля – 772,0, меди – 2 212,9 и цинка – 2 400 можно отнести к полиметаллическим забалансовым рудам. По данным полного химического анализа количество сульфидной серы в руде черных сланцев составляет 1,26 %. Минералогический анализ показал, что в руде обнаружены пирит, халькопирит, сфалерит и другие сульфидные минералы.

Таблица 1. Содержание ценных металлов в технологической пробе черносланцевой руды месторождения Фазылман с различным классом крупности

№	Класс крупности, мм	Выход, %	Содержание металлов, г/т							
			V	U	Mo	Fe	Al	Ni	Cu	Zn
1	-3+2,5	15,19	6400	740	540,0	57000	60000	610,0	1700	1900
2	-2,5+1,5	21,77	6500	840	550,0	61000	68000	710,0	1900	2300
3	-1,5+1	6,33	6800	880	590,0	63000	70000	740,0	2100	2300
4	-1+0,5	21,77	7300	1000	620,0	66000	74000	830,0	2300	2500
5	-0,5+0,315	5,82	6900	1100	590,0	62000	70000	810,0	2300	2500
6	-0,315+0,2	5,82	6800	1700	580,0	62000	80000	830,0	2400	2600
7	-0,2+0,1	8,61	6600	2300	550,0	59000	75000	820,0	2200	2400
8	-0,1+0,063	4,56	6100	2700	510,0	52000	63000	770,0	2800	3000
9	0,063+0,044	6,84	7000	3300	630,0	59000	65000	940,0	2900	3000
10	-0,044	3,29	7000	3300	670,0	61000	72000	970,0	3600	2300
11	Исх. руда	100	6760	1386,9	577,9	61005	69334,2	772,0	2212,9	2400

Проведены лабораторные исследования по определению обогатимости черносланцевой руды. Экспериментально было показано, что ни один из классических методов обогащения: гравитация, флотация, магнитная сепарация не пригодны для обогащения данной технологической пробы черносланцевой руды. При проведении лабораторных исследований по биовыщелачиванию черносланцевой руды были определены влагоемкость, проницаемость и расход серной кислоты в процессе закисления черносланцевой руды с различным классом крупности (таблица 2). Показано, что эти параметры зависят от класса крупности руды: чем мельче руда, тем больше влагоемкость и расход серной кислоты и меньше проницаемость.

Таблица 2. Влагоемкость, проницаемость и расход серной кислоты в процессе закисления черносланцевой руды с различным классом крупности

№ пробы	Класс крупности, мм	Влагоемкость, %	Проницаемость, мл/час	Расход серной кислоты, мл/кг
4	-25+0	12,9–14,8	415–440	21,4
	-15+0	14,5–15,3	360–388	28,5
	-5+0	17,3–18,0	345–360	36,8

В стадии закисления pH растворов снижается от 8,2 до 2,1–2,6, при этом количество железозакисляющих бактерий увеличивается от 0 до $1,3 \times 10^5$ кл/мл и $2,5 \times 10^3$ кл/мл соответственно, а численность тиосульфатокисляющих снижается от $2,5 \times 10^5$ кл/мл до 0.

Интродукцию проводили ацидофильной ассоциацией железо – серуокисляющих бактерий, численность которых составляет: железозакисляющих бактерий – $2,5 \times 6,0 \times 10^8$ кл/мл, а серуокисляющих – $2,5 \times 10^5$ кл/мл. После интродукции численность *At. ferrooxidans* в твердой фазе руды увеличилась от $2,5 \times 10^4$ кл/г до $6,0 \times 10^7$ кл/г, в то время как в продуктивных растворах численность железозакисляющих бактерий варьирует в пределах $2,5 \times 10^3$ – $6,0 \times 10^5$ кл/мл. Количество *At. thiooxidans* в твердой фазе руды увеличилось от $2,5 \times 10^3$ кл/г до $6,0 \times 10^5$ кл/г, а в продуктивных растворах – от $2,5 \times 10^2$ до $6,0 \times 10^3$ кл/мл.

Изменение численности железоокисляющих и сероокисляющих бактерий в процессе биовыщелачивания после интродукции ацидофильной ассоциации представлено в таблице 3, а данные по переходу металлов в продуктивные растворы при бактериально-химическом и сернокислотном выщелачивании – в таблице 4.

Таблица 3. Изменение численности железо- и сероокисляющих бактерий в процессе биовыщелачивания черносланцевой руды

Дни	Класс крупности руды, мм	Численность железо- и сероукисляющих бактерий, кл/мл, кл/г			
		<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>		<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	
		Твердая фаза	Жидкая фаза	Твердая фаза	Жидкая фаза
Интродукция ацидофильной ассоциации железо – сероукисляющих бактерий					
135	-25	6.0x10 ⁴	2.5x10 ²	2.5*10 ³	1.3x10 ²
	-15	2.5x10 ⁴	6.0x10 ²	6.0x10 ³	6.0x10 ²
	-5	6.0x10 ⁵	2.5x10 ³	2.5x10 ³	2.5x10 ²
150	-25	2.5x10 ⁴	6.0x10 ³	2.5x10 ³	6.0x10 ²
	-15	2.5x10 ⁵	6.0x10 ²	6.0x10 ³	2.5x10 ³
	-5	6.0x10 ⁵	2.5x10 ³	2.5x10 ⁴	6.0x10 ²
165	-25	2.5x10 ⁵	6.0x10 ³	2.5x10 ³	6.0x10 ²
	-15	2.5x10 ⁴	6.0x10 ²	6.0x10 ³	2.5x10 ²
	-5	6.0x10 ⁵	2.5x10 ³	2.5x10 ⁴	6.0x10 ³
180	-25	2.5x10 ⁴	6.0x10 ²	2.5x10 ³	6.0x10 ²
	-15	2.5x10 ⁵	6.0x10 ³	6.0x10 ³	2.5x10 ³
	-5	6.0x10 ⁵	2.5x10 ³	2.5x10 ⁴	6.0x10 ³
195	-25	2.5x10 ⁵	6.0x10 ³	2.5x10 ⁴	6.0x10 ³
	-15	2.5x10 ⁶	6.0x10 ⁴	6.0x10 ⁴	2.5x10 ³
	-5	6.0x10 ⁶	2.5x10 ⁴	2.5x10 ⁵	6.0x10 ⁴
210	-25	2.5x10 ⁶	6.0x10 ⁴	6.0x10 ⁴	6.0x10 ³
	-15	6.0x10 ⁵	2.5x10 ³	2.5x10 ⁴	2.5x10 ³
	-5	2.5x10 ⁶	6.0x10 ⁴	2.5x10 ⁵	6.0x10 ⁴
225	-25	2.5x10 ⁵	6.0x10 ³	2.5x10 ³	6.0x10 ²
	-15	2.5x10 ⁴	6.0x10 ⁴	6.0x10 ⁴	2.5x10 ³
	-5	6.0x10 ⁶	2.5x10 ⁴	2.5x10 ⁴	6.0x10 ²
240	-25	2.5x10 ⁵	6.0x10 ³	6.0x10 ³	6.0x10 ³
	-15	6.0x10 ⁶	2.5x10 ³	2.5x10 ³	2.5x10 ²
	-5	2.5x10 ⁶	6.0x10 ⁴	2.5x10 ⁵	6.0x10 ³
255	-25	2.5x10 ⁵	6.0x10 ⁴	2.5x10 ³	6.0x10 ³
	-15	2.5x10 ⁶	6.0x10 ⁵	6.0x10 ⁴	2.5x10 ³
	-5	6.0x10 ⁷	2.5x10 ⁵	2.5x10 ⁵	6.0x10 ⁴
270	-25	2.5x10 ⁶	6.0x10 ⁴	2.5x10 ⁴	6.0x10 ²
	-15	2.5x10 ⁷	6.0x10 ⁵	6.0x10 ⁵	2.5x10 ³
	-5	6.0x10 ⁷	2.5x10 ⁵	2.5x10 ⁵	6.0x10 ³

Таблица 4 Переход металлов в продуктивные растворы при бактериально-химическом и сернокислотном выщелачивании черносланцевой руды

№ пробы	Наименование кеков	Переход металлов в продуктивные растворы, %				
		V	U	Ni	Cu	Zn
1	Биокек, класс крупности –25+0 мм	28,54	46,36	67,35	46,53	63,87
2	Биокек, класс крупности –15+0 мм	32,85	64,82	74,02	68,47	71,34
3	Биокек, класс крупности –5+0 мм	51,68	92,14	90,58	73,52	78,98
4	Химический кек, с 5 % H ₂ SO ₄	18,84	78,41	60,18	38,92	55,74
5	Химический кек, с 10 % H ₂ SO ₄	17,67	61,72	63,69	38,55	63,59
6	Химический кек, с 15 % H ₂ SO ₄	28,89	87,81	84,64	44,14	65,24

Как видно из полученных данных, при бактериально-химическом выщелачивании наблюдается прямая корреляция между переходом металлов в продуктивные растворы и классом крупности руды: чем мельче руда, тем больше металлов в продуктивных растворах. Переход в продуктивные растворы ванадия составляет 28, 54, 32,85 и 51,68 %, урана – 46,36, 64, 82 и 92,14 %, никеля – 67,35, 74,02 и 90,58 %, меди – 46,53, 68,47 и 73,52 %, цинка – 63,87, 71,34 и 78,98 %.

В то время как при сернокислотном выщелачивании – чем крепче кислота, тем больше процент перехода металлов в продуктивные растворы. Активный переход металлов в продуктивные растворы при биовыщелачивании руды черных сланцев, по сравнению с сернокислотным выщелачиванием объясняется окислением сульфидных минералов: халькопирита, пирита, сфалерита и других минералов, в результате которого увеличивается процент перехода металлов в продуктивные растворы. Проведены эксперименты по сорбции металлов в статических условиях из продуктивных растворов с различными сорбентами АМП-2, А-560 и А-600. В диапазоне pH 1,5–1,8 продуктивных растворов извлечение металлов на сорбент АМП-2 составило, в %: урана – 86,0, ванадия – 37,5, а извлечение меди цинка и никеля составило 10–14 %. Извлечение на сорбент А-560 составило по урану – 77,0 %, извлечение остальных металлов – 10–12 %. Извлечение на сорбент А-600 составило по урану – 96,0 %, извлечение остальных металлов – 7–9 %.

ВЫВОДЫ

1) На основании ICP MS анализа по химическому составу исследуемую черносланцевую руду месторождения Фазылман при содержании, г/т: ванадия – 6 760, урана – 1 386,9, молибдена – 577,9, никеля – 772,0, меди – 2 212,9 цинка – 2 400, алюминия 69334 и железа – 61005 можно отнести к полиметаллическим забалансовым рудам.

2) Проведены эксперименты по кучному биовыщелачивания исходной руды с различным классом крупности: -5+0 мм, -15+0 мм и -25+0 мм с использованием разбавленной серной кислоты и последующей интродукцией ассоциации железо – сероокисляющих бактерий Ф-12, выделенной из исходной руды и адаптированной к исследуемой руде. После введения адаптированной ассоциации железо – сероокисляющих бактерий Ф-12 и дополнительного подкисления серной кислотой переход в продуктивные растворы ванадия составляет 28, 54, 32,85 и 51,68 %, урана – 46,36, 64, 82 и 92,14 %, никеля -67,35, 74,02 и 90,58 %, меди – 46,53, 68,47 и 73,52 %, цинка – 63,87, 71,34 и 78,98 %.

3) При сернокислотном выщелачивании переход в продуктивные растворы ванадия составляет 28,89 %, урана – 87,81 %, никеля – 84,64 %, меди – 44,14 и никеля – 65,24 %.

4) Проведенные эксперименты по сорбции металлов в статических условиях из продуктивных растворов с различными сорбентами АМП-2, А-560 и А-600 показали извлечение урана 86,0 %, ванадия 37,5 %, меди – в диапазоне pH 1,5–1,8 продуктивных растворов извлечение металлов на сорбент АМП-2 составило, в %: урана – 86,0, ванадия – 37,5, а извлечение меди цинка и никеля составило 10–14 %.

Таким образом можно полагать, что черносланцевые руды являются перспективным сырьем для разработки технологии комплексной переработки и извлечения ряда ценных металлов, что позволит в перспективе, одной стороны, увеличить в значительной степени сырьевую базу республики, а с другой, создать технологический цех получения цветных и редких металлов, а также редкоземельных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grobelski T, Farbiszewska-Kiczma J, Farbiszewska T. Bioleaching of polish black shale // Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2007. 41. P. 259–264.
2. Sadowski Z., Szubert A., Maliszewska I., Jazdzzyk E. A view on the organic matter and metalloporphyrins biodegradation as characteristic component of black shale ore // Proceedings of IBS 2007 Biohydrometallurgy Advanced Materials Research, 2007, 20/21: 95 – 98.
3. Айтметова И.О. Разработка технологии производства метаванадата аммония из черных сланцев месторождения «Баласаускандык» // Промышленность Казахстана, № 10, 2010. с. 74–76.
4. Суркова Т.Ю., Юлусов С.Б., Павлов А.В. Извлечение редкоземельных элементов из растворов кучного выщелачивания урановых руд // Доклады Международной научной конференции «Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан-2030» Караганда, 2010. с. 135–137.
5. Козлов В.А., Суркова Т.Ю., Юлусов С.Б., Квятковская М.Н. О возможности извлечения редкоземельных элементов из ураносодержащего сырья // Доклады Национальной Академии наук Республики Казахстана. № 2. 2012. с. 42–47.
6. Ташканбаев О.Н., Сомова У.А., Сагдиева М.Г. Возможность извлечения ценных компонентов из черносланцевой руды // Журнал «Геология и минеральные ресурсы». № 4. 2017. с. 120–122.