

Н.М. ДЕРБАСОВА¹, М.В. ГАВРИШ¹, С.Б. СМИРНОВ¹, В.М. ГАВРИШ²

¹*Севастопольский национальный университет ядерной энергетики и промышленности, г. Севастополь*

²*Государственное специализированное предприятие Чернобыльская АЭС*

БИОЛОГИЧЕСКОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ УРАНА ИЗ ОТХОДОВ УРАНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Рассматривается биотехнология выщелачивания урана из хвостохранилищ с помощью ассоциации микроорганизмов. Приведены результаты исследований, рассмотрены перспективы использования технологии в условиях Украины.

Введение

Интенсивное развитие атомной энергетики и гонка вооружений привели к тому, что во всем мире скопились значительные объемы хвостов уранодобывающих предприятий. Размещаемые на поверхности земли отвалы становятся источниками непрерывного и длительного радиоактивного и химического загрязнения основных компонентов окружающей среды: поверхностных и подземных вод вследствие вымывания из отвалов атмосферными осадками и поверхностными водотоками токсичных и радиоактивных элементов; атмосферы – за счет выделения радона, который путем диффузии и конвекции переносится на расстояния свыше 4–5 км, и радиоактивной пыли, образующейся в результате физико-химического выветривания и ветровой эрозии приповерхностного слоя перекультивированных отвалов. В процессе добычи для получения 1 т кондиционной руды из отбитой горной массы отделяется большое количество пустой породы и низкосортной (забалансовой) руды, поэтому в отвалах накапливаются огромные массы отходов. Данная проблема особенно актуальна для Украины, как страны, имеющей на своей территории крупнейшие в Европе хвостохранилища. К примеру, Днепродзержинское и Сухачевское хвостохранилища занимают общую площадь 600 га и содержат порядка 42 млн т «хвостов». Для сравнения: по различным оценкам, масса РАО, находящихся внутри Чернобыльского саркофага, составляет примерно 2,5 млн т (объем до 1,74 млн куб. м). При этом общая активность радионуклидов в Чернобыльской зоне составляет менее двух третей активности зоны только Днепродзержинского хвостохранилища. В настоящий момент эксплуатация данных хвостохранилищ представляет собой серьезную экологическую проблему, так как требует значительных финансовых вложений по их содержанию и реконструкции.

В то же время возрастающая стоимость извлечения и переработки металлов из руд, наряду с истощением запасов высококачественного минерального сырья и усилением природоохранных мер, способствовала развитию новых технологий в горнодобывающей промышленности, обладающих характеристиками, позволяющими использовать в качестве сырья отходы «классических» способов добычи.

Одной из таких интенсивно развиваемых технологий в настоящее время является микробное выщелачивание. Так, микробное выщелачивание было признано привлекательной альтернативой традиционным физическим и химическим методам обогащения руд благодаря сокращению потребления энергии, транспортных затрат и менее пагубному воздействию на окружающую среду [1].

За последние десятилетия промышленное применение железо- и сероокисляющих микроорганизмов с целью извлечения ценных компонентов из руд достигло широких масштабов в разных странах. В настоящее время различными компаниями стран

Северной и Южной Америки, Африки, Австралии используются бактериально-химические технологии добычи меди, кобальта, никеля, золота, цинка, урана [2-4].

Применение микробиологического выщелачивания для переработки хвостохранилищ в перспективе способно решить множество экологических проблем и получить ряд ценных материалов из отвалов.

Постановка задачи

Для этой цели было предложено апробировать различные технологические схемы бактериального выщелачивания урана из руд и отвальных пород на основе ассоциации микроорганизмов, применявшихся для микробиологической деструкции боеприпасов, содержащих тротил и/или гексоген [5].

Косвенные данные, полученные в результате ранее проводившихся экспериментов, позволили предположить высокую степень выщелачивания различных металлов, в том числе, возможно, и актиноидов. Для проверки этих предположений была разработана «Программа исследовательских работ по бактериальному выщелачиванию урана из руд и отвальных пород» между ГП «ВостГОК» и НИЛ «Биотехнологий и экологического мониторинга» Севастопольского национального университета ядерной энергии и промышленности. Проверка данного метода осуществлялась на ГП «ВостГОК» применительно к пачуковому и перколяционному методам выщелачивания.

Методика проведения исследований

В качестве исходных образцов были использованы серии проб из руд Ингульской шахты фракций от 0,5 до 1,0 мм с исходным содержанием урана от $0,33 \times 10^{-3}$ до $86,5 \times 10^{-3} \%$.

Методика экспериментов состояла в следующем: до начала проведения эксперимента определяли процентное содержание урана в каждой пробе. Затем к измельченной руде на каждые 100 г добавляли 300 мл раствора FeSO_4 ($\text{Fe}^{2+}=0$, $\text{Fe}^{3+}=5$ мг/л, рН = 2,0) и 50 мл ассоциации микроорганизмов рода *Thiobacillus* и ацидофильных бактерий. Полученную смесь перемешивали и помещали в лабораторные установки.

При проведении исследования использовались две лабораторные установки для реализации:

- пачукового выщелачивания (см. рис. 1.);
- перколяционного выщелачивания (см. рис. 2).

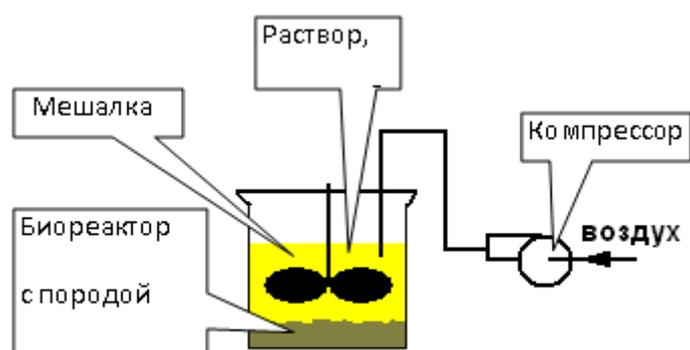


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки для метода пачукового выщелачивания урана из опорной руды и отвала породы хвостохранилища

В установке для осуществления пачукового выщелачивания приготовленный раствор сернокислого железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащий в себе популяцию микроорганизмов *Thiobacillus ferrooxidans*, их спутников – ацидофильных бактерий и других, подается в биореактор с рудой (с отвалом породы из хвостохранилища) и

перемешивается мешалкой при одновременной принудительной подаче воздуха (режим аэрации).

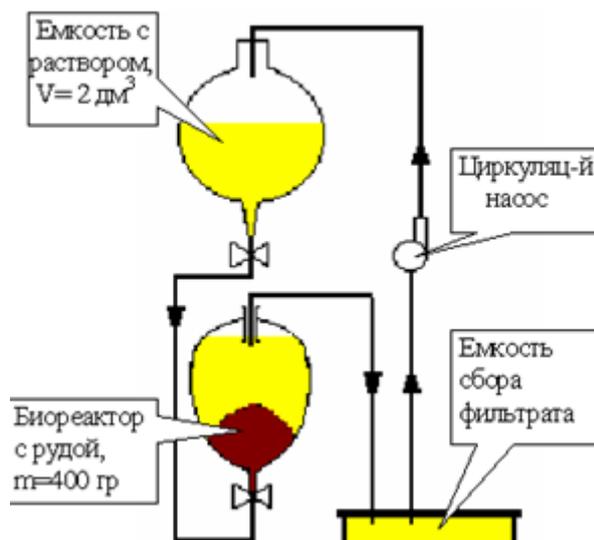


Рис. 2. Принципиальная схема лабораторной установки для метода перколяционного выщелачивания урана из опорной руды и отвала породы хвостохранилища

В установке (рис. 2) приготовленный раствор сернокислого железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)^3$, содержащий в себе популяцию микроорганизмов *Thiobacillus ferrooxidans*, их спутников – ацидофильных бактерий и других, самотеком подается в биореактор, фильтруется через слой руды и поступает в емкость для сбора фильтрата. Далее из этой емкости по мере необходимости, с помощью центробежного насоса раствор возвращается в систему. Подача раствора в биореактор регулируется с помощью запорных кранов. При проведении опыта скорость подачи раствора в биореактор составляла 30 см^3 в мин.

При проведении выщелачивания поддерживалась постоянная температура, равная $25\text{-}30 \text{ }^\circ\text{C}$ и аэрирование смеси сжатым воздухом. Соотношение твердой фазы к жидкой составляло:

- 1/15 для пачукового выщелачивания;
- 1/5 для перколяционного выщелачивания.

Отбор и химический анализ проб производился раз в три дня по следующим показателям:

- pH;
- концентрация ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} ;
- концентрация урана в водной фазе;
- концентрация урана в твердой фазе.

Определение вышеперечисленных показателей осуществлялось по методикам, утвержденным в ВостГОКе.

Для сравнения производилась контрольная проверка пачукового выщелачивания при аналогичных условиях без добавления ассоциации микроорганизмов рода *Thiobacillus* и ацидофильных бактерий.

Анализ результатов

Результаты проведенных исследований представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Изменение содержания U, Fe²⁺, Fe³⁺, pH в водной фазе при перколяционном и пачуковом выщелачивании блочной и забалансовой руд шахты Ингульская

| Условия эксперимента | Сутки/содержание | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|--|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Блочная руда, перколяционное выщелачивание, Т:Ж = 1:15 | U, мг/л | 30,4 | 34,4 | 33,6 | 41,0 | 45,0 | - | - | - | 49,2 | 58,2 | 63,0 | - | - | - | 63,0 |
| | Fe ²⁺ , г/л | 3,84 | 3,84 | 1,09 | 3,95 | 3,43 | - | - | - | 4,12 | 3,57 | 3,3 | - | - | - | 3,7 |
| | Fe ³⁺ , г/л | 21,13 | 22,4 | 22,07 | 21,9 | 22,1 | - | - | - | 22,4 | 22,4 | 22,9 | - | - | - | 22,7 |
| | pH | 0,91 | 0,89 | 0,95 | 0,9 | 1,19 | - | - | - | 0,92 | 0,92 | 0,92 | - | - | - | 0,94 |
| Блочная руда, пачуковое выщелачивание Т:Ж = 1:5 | U, мг/л | 73,0 | 108,6 | 108,0 | 114,0 | 121,0 | - | - | - | 114,6 | 163,8 | 165,0 | - | - | - | 168,0 |
| | Fe ²⁺ , г/л | 3,56 | 3,57 | 3,95 | 3,82 | 3,35 | - | - | - | 3,43 | 3,16 | 3,32 | - | - | - | 3,16 |
| | Fe ³⁺ , г/л | 23,7 | 25,3 | 25,7 | 24,9 | 25,8 | - | - | - | 25,0 | 25,9 | 24,0 | - | - | - | 24,5 |
| | pH | 1,08 | 1,08 | 1,16 | 1,15 | 0,91 | - | - | - | 1,21 | 1,24 | 1,25 | - | - | - | 1,3 |
| Опыт сравнения: блочная руда, пачуковое выщелачивание Т:Ж = 1:5 | U, мг/л | 32,8 | 64,8 | - | - | - | 121,4 | 145,8 | 146,4 | - | - | - | 169,2 | 169,2 | 178,0 | - |
| | Fe ²⁺ , г/л | н/о | 0,5 | - | - | - | 0,3 | 0,5 | 0,3 | - | - | - | 0,7 | 0,5 | 0,5 | - |
| | Fe ³⁺ , г/л | 22,2 | 23,1 | - | - | - | 24,3 | 25,4 | 23,5 | - | - | - | 24,5 | 25,1 | 25,1 | - |
| | pH | 11,7 | 8→12 | - | - | - | 11,0 | 4→12 | 8,33 | - | - | - | 7,84 | 7,35 | 6,4 | - |
| Забаланс. руда, перколяционное выщелачивание, Т:Ж = 1:15 | U, мг/л | 14,4 | 15,4 | - | - | - | 17,4 | 11,6 | 19,0 | - | - | - | 19,4 | 21,8 | 20,6 | - |
| | Fe ²⁺ , г/л | 4,09 | 4,24 | - | - | - | 3,84 | 3,84 | 3,71 | - | - | - | 3,84 | 3,95 | 3,85 | - |
| | Fe ³⁺ , г/л | 21,5 | 21,5 | - | - | - | 22,3 | 23,1 | 22,6 | - | - | - | 22,8 | 22,8 | 22,8 | - |
| | pH | 0,91 | 0,83 | - | - | - | 0,84 | 0,84 | 0,82 | - | - | - | 0,86 | 0,89 | 0,9 | - |
| Забаланс. руда, пачуковое выщелачивание, Т:Ж = 1:5 | U, мг/л | 42,2 | 46,0 | 46,8 | 52,8 | 54,0 | - | - | - | 53,4 | 54,0 | 55,5 | - | - | - | 57,6 |
| | Fe ²⁺ , г/л | 4,32 | 4,39 | 4,68 | 4,38 | 4,12 | - | - | - | 4,12 | 4,16 | 3,98 | - | - | - | 3,84 |
| | Fe ³⁺ , г/л | 21,3 | 23,4 | 23,4 | 23,1 | 23,2 | - | - | - | 23,2 | 24,1 | 22,7 | - | - | - | 22,8 |
| | pH | 0,87 | 0,84 | 0,9 | 0,86 | 0,84 | - | - | - | 0,84 | 0,86 | 0,88 | - | - | - | 0,91 |
| Опыт сравнения: забаланс. руда, пачуковое выщелачивание, Т:Ж = 1:5 | U, мг/л | 40,0 | 48,4 | - | - | - | 53,4 | 66,0 | 67,0 | - | - | - | 59,6 | 66,0 | 68,8 | - |
| | Fe ²⁺ , г/л | 0,9 | 0,55 | - | - | - | 0,82 | 0,82 | 0,82 | - | - | - | 0,82 | 0,62 | 0,9 | - |
| | Fe ³⁺ , г/л | 22,3 | 22,6 | - | - | - | 24,3 | 24,0 | 22,1 | - | - | - | 23,34 | 22,8 | 22,8 | - |
| | pH | 11,0 | 10,8 | - | - | - | 9,1 | 5→12 | 10,3 | - | - | - | 10,3 | 9,5 | 9,2 | - |

Примечание: стрелкой(→) отмечено закисление рабочих растворов

Таблица 2. Химический анализ урановых руд до и после выщелачивания

| Компонент | Содержание, % | | | | | | | |
|------------------|----------------------|-------------------------------|--------------------------|---|----------------------|---------------------------------|----------------------------|---|
| | Блочная руда Исх. | Блочная руда после перк. выщ. | Блочная руда пачук. выщ. | Блочная руда Опыт сравнения пачук. выщ. | Забаланс. руда исх. | Забаланс. руда после перк. выщ. | Забаланс. руда пачук. выщ. | Забаланс. руда опыт сравнения пачук. выщ. |
| U | $86,5 \cdot 10^{-3}$ | $4,25 \cdot 10^{-3}$ | $2,05 \cdot 10^{-3}$ | $2,05 \cdot 10^{-3}$ | $33,0 \cdot 10^{-3}$ | $4,0 \cdot 10^{-3}$ | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $1,75 \cdot 10^{-3}$ |
| Акт. до Ки/кг | $2,19 \cdot 10^{-6}$ | $15,9 \cdot 10^{-7}$ | $8,64 \cdot 10^{-7}$ | $12,4 \cdot 10^{-7}$ | $0,78 \cdot 10^{-6}$ | $4,84 \cdot 10^{-7}$ | $3,62 \cdot 10^{-7}$ | $3,4 \cdot 10^{-7}$ |
| Акт. после Ки/кг | $10,1 \cdot 10^{-7}$ | $3,27 \cdot 10^{-7}$ | $2,16 \cdot 10^{-7}$ | $2,9 \cdot 10^{-7}$ | $2,8 \cdot 10^{-7}$ | $0,93 \cdot 10^{-7}$ | $1,04 \cdot 10^{-7}$ | $0,89 \cdot 10^{-7}$ |

Как следует из данных, приведенных в табл. 2, процессы перколяционного и пачукового выщелачивания урановых руд в опробованных условиях характеризуются высокой степенью извлечения урана (94 - 98 %), что, вероятно, связано не только с действием бактерий, но и с высоким содержанием Fe^{3+} в рабочих растворах.

Исследования показали, что растворы, содержащие активную бактериальную культуру, не требуют подкисления. Расход кислоты, вследствие дополнительного подкисления в опытах сравнения, составил 80 и 55 кг/т для блочной и забалансовой руд, соответственно (см. таб. 1).

По данным, приведенным в таб. 1 для блочной и забалансовой руд с учетом изменения рабочих растворов за счет испарения и отбора ежесуточных проб, были рассчитаны зависимости изменения извлечения урана от времени выщелачивания (рис. 3 и 4).

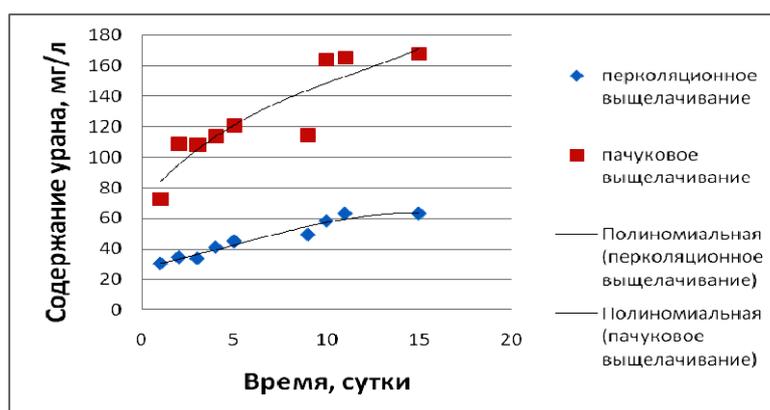


Рис. 3. Изменение извлечения урана при выщелачивании блочной руды в пачуковом и перколяционных режимах

Из представленных данных следует, что скорость извлечения урана при пачуковом выщелачивании выше, чем в опытах с перколяционным.

Необходимо также отметить, что по данным аналитических определений (таб. 2.) понижение сумарной альфа- и бета-активности в выщелаченных рудах составляет 30 – 70%, что указывает на преимущественное извлечение урана.

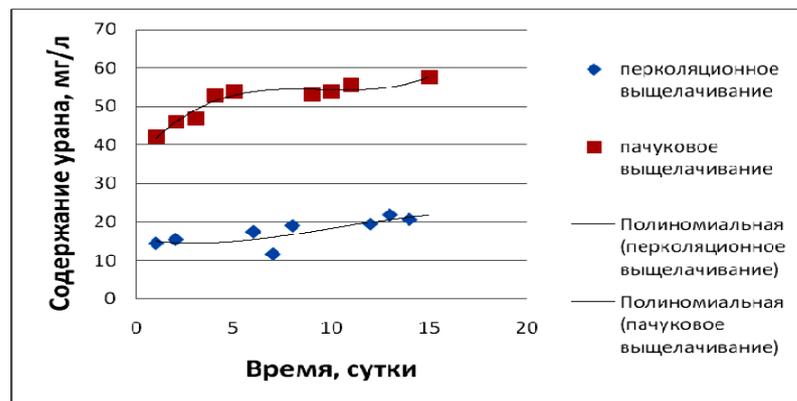


Рис. 4. Изменение извлечения урана при выщелачивании забалансовой руды в пачуковом и перколяционных режимах

Выводы по результатам проведенных экспериментов:

На двух пробах блочной и забалансовой руд из шахты Ингульская фракции 0,5-1 мм опробован процесс бактериального выщелачивания урана применительно к пачуковому и перколяционному вариантам вскрытия.

Для пачукового варианта вскрытия были проведены сравнительные испытания по выщелачиванию урана растворами, не содержащими активной культуры микроорганизмов. На 2-е и 7-е сутки для полноты извлечения урана потребовалось подкисление раствора, так как исходный не срабатывал.

Для блочной руды за 15 суток обработки получено извлечение урана 97,7% в пачуковом режиме и 95,1 % в перколяционном режиме. Для забалансовой руды за 15 суток обработки извлечение урана соответственно составило 94% и 88%.

1. Han C.J. Physiological studies of extremely thermoacidophilic microorganisms under normal and stressed conditions // Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy. North Carolina State University. – 1998. – 220 p.
2. Bosecker K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms // FEMS Microbiol. Rev. 1997. – V. 20. – P. 591-604.
3. Norris P.R., Burton N.P., Foulis N.A.M. Acidophiles in bioreactor mineral processing // Extremophiles. – 2000. – V. 4. – P. 71-76.
4. Rawlings D.E. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates // Microbial Cell Factories. – 2005. – V. 4. – № 13.
5. Пат. 12733 Україна. Універсальний спосіб утилізації звичайних боєприпасів, що містять тротил і/або гексоген/ Баранов А.Н., Гавриш М.В., Дербасова Н.М., Кисельов М.М., Ерьомін К.В. – надрук. 15.02.2006. – Бюл. №2.

Н.М. Дербасова, М.В. Гавриш, С.Б. Смірнов, В.М. Гавриш **БИОТЕХНОЛОГІЧНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ УРАНУ З ВІДХОДІВ** **УРАНОДОБУВНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ**

Розглядається біотехнологія вилуговування урану з хвостосховищ за допомоги асоціації мікроорганізмів. Наведені результати досліджень, розглянуті перспективи використання технології в умовах України.

N.M. Derbasova, M.V. Gavrysh, S.B. Smirnov, V.N. Gavrysh **BIOTECHNOLOGICAL LEACHING OF URANIUM FROM URANIUM INDUSTRY** **WASTE**

Biotechnology of uranium leaching from tailings with the help of associations of microorganisms is considered. The results of studies are presented. Perspectives of technology using on the territory of Ukraine are defined.