

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «НАВОИЙСКИЙ
ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ»**

НАВОИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ

Санакулов К.С., Сагдиева М.Г., Тагаев И.А.

БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ: **реалии и перспективы при решении проблем**



Ташкент – 2019

УДК

ББК

С

Санакулов, К.С.

Биогидрометаллургия: реалии и перспективы при решении проблем
[Текст]: / Санакулов К.С., Сагдиева М.Г., Тагаев И.А. – Ташкент: Muharrir
nashriyoti 2019. – 416 стр.

ISBN 978-9943-.....-.....-.....

В монографии предпринята попытка обобщить опыт, накопленный в области применения методов биотехнологии на предприятиях горно-металлургической промышленности, изложено современное состояние развития биогидрометаллургии в Республике Узбекистан. Приведены сведения о способах извлечения металлов из отходов производства, а также зарубежный опыт применения технологии биовыщелачивания.

Книга рассчитана на научных и инженерно-технических работников горнометаллургической отрасли, геотехнологов, химиков-технологов, студентов и магистрантов соответствующих направлений обучения

Рецензенты:

С.О. Хужжиев,

кандидат биологических наук, доцент;

Б.Ф. Мухиддинов,

доктор химических наук, профессор

ISBN 978-9943-.....-.....-.....

© «Muharrir nashriyoti»,
Ташкент, 2019.

ВВЕДЕНИЕ

В решении крупнейших задач экономического и социального развития народного хозяйства большое значение будет иметь ускорение внедрения гидрометаллургических, микробиологических и других эффективных технологических процессов. Для решения этих задач необходимо знание не только теоретических, но и разработка практических основ по технологии микробиологического выщелачивания металлов.

Реализация планов экономического и социального развития нашей страны, вступившей в исторически новый этап развития, базируется на количественном и качественном укреплении сырьевой базы топливно-энергетического комплекса, черной и цветной металлургии и химической промышленности.

Начало нашего столетия характеризуется рядом факторов, усложняющих освоение минерально-сырьевых ресурсов: исчерпание месторождений в наиболее доступных природно-климатических условиях; постоянное снижение содержания ценных компонентов в рудах, усложнение их состава; неизбежное возрастание экологических требований к горно-геологической деятельности человека и нарастающий рост цен на благородные, цветные металлы и редкоземельные элементы. В обозримой перспективе эти природные и социальные факторы будут еще ощутимее усложнять решение вопросов обеспечения страны минеральным сырьем и топливом.

Геологическая микробиология, как наука о роли микроорганизмов в круговороте химических элементов в биосфере из чисто теоретической превратилась в технологическую, с большим теоретическим фундаментом. Микробиологические процессы, происходящие в месторождениях полезных ископаемых идут настолько интенсивно, что их можно целенаправленно использовать в практических целях. Кучное и подземное выщелачи-

вание меди, урана и благородных металлов с участием микроорганизмов в промышленных масштабах осуществляется более чем в 50 странах мира. С помощью этого метода производится значительное количество меди, урана, золота и других ценных компонентов.

В настоящее время, на основании разработанных биотехнологических укрупненных лабораторных и полупромышленных испытаний с созданием технологических регламентов по извлечению цветных, благородных и других редких металлов налажено их практическое извлечение. При этом, важное место занимают вопросы охраны окружающей среды, так как в эволюционном процессе, микроорганизмы, органично вписываясь в окружающее минеральное пространство, своей деятельностью способствовали появлению не только месторождений полезных ископаемых, но и в настоящее время помогают решить вопросы обезвреживания токсичных отходов производства. Применение биотехнологических методов в различных технологических процессах горнометаллургической отрасли являются полноценным основанием для позитивного заключения о перспективности продолжения биотехнологических исследований для комплексного выщелачивания не только благородных, но и редких металлов.

В последнее время выявлена способность ацидофильных видов микроорганизмов, переводить в растворенную форму более 65 элементов периодической системы химических элементов. Если горнометаллургическая отрасль в основном ориентирована на получение одного или двух элементов, что удорожает себестоимость получения продукта, то учитывая способность микроорганизмов переводить в раствор многие элементы, появляется реальная возможность комплексного выделения редких, редкоземельных и др. элементов, не мешая при этом основному производству.

В нашей стране придается большое значение развитию этого направления науки и техники. В ряде решений Правительства указывается о расширении сырьевой базы благородных и цвет-

ных металлов за счет вовлечения в переработку техногенных отходов, бедных и забалансовых руд, для которых необходимо широкое применение методов кучного и подземного бактериального выщелачивания.

Эффективное использование чанового процесса доказано при очистке промышленных сточных вод и серосодержащих газов металлургических производств. Разработанные научные основы и промышленный опыт показали, что чановый метод обладает рядом достоинств, что позволяет широко использовать его наряду с другими гидрометаллургическими процессами и делает его перспективным при переработке труднообогатимого минерального сырья.

В настоящее время биотехнология входит в число пяти приоритетных направлений интенсификации производства на базе ускорения научно-технического прогресса.

В решении крупнейших задач экономического и социального развития народного хозяйства будет иметь большое значение ускорение внедрения гидрометаллургических, микробиологических и других эффективных технологических процессов.

Теоретические и практические исследования процесса взаимодействия микроорганизмов с минералами, а также промышленный опыт применения технологии кучного, подземного и чанового выщелачивания позволили определить основные направления использования биотехнологических методов в промышленности.

ГЛАВА I.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ – НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В ГЕОТЕХНОЛОГИИ

1.1. История развития микробиологического выщелачивания минералов

Микробиологические методы добычи и переработки полезных ископаемых исторически ведут свое начало от геологической микробиологии - науки, изучающей процессы преобразования минералов, руд, горных пород при участии микроорганизмов. Естественно, что данная область знаний не могла возникнуть раньше самой микробиологии - науки о микроскопически малых живых существах. Микроорганизмы открыты в XVII в. голландцем Антонием Ван Левенгуком, в связи с изобретением им микроскопа. Более века микробиология развивалась, прежде всего, как наука о микроскопических возбудителях инфекционных болезней.

До середины XIX в. большинство исследований в области микроорганизмов носило чисто описательный характер. Основоположником современной микробиологии как науки считают выдающегося французского ученого Луи Пастера. Хотя во второй половине XIX в. микробиологи уже знали о «бесконечно большой роли бесконечно малых» организмов, но лишь на рубеже XIX-XX вв. установлено деятельное участие микроорганизмов во многих естественных протекающих на Земле геологических процессах и положено начало новой науке - геологической микробиологии. Большой вклад в создание и становление этой науки внесли такие известные ученые, как, В.И. Вернадский, С.Н. Виноградский, В.Л. Омелянский, Б.Л. Исаченко, Г.А. Надсон, В.В. Перфильев, Н.А.Красильников, А.Г. Вологдин, С.И. Кузнецов, Г.И. Каравайко, М.Г. Сагдиева и др. ученые. Так, С.Н. Виноградским было открыто явление окисления микроорганизмами неорганических соединений и заложено

но начало учения о хемосинтезе микроорганизмов. По мнению В.И.Вернадского, в поверхностных слоях земли (биогеосфере) основные агенты, определяющие перемещение и концентрирование химических элементов - это живые существа. Оценивая роль микроорганизмов, он указывал, что их действие «по своей мощности ни с чем, ни с какой геологической силой не может быть сравниваемо по своей интенсивности и непрерывности во времени». По оценке Б.Л. Исаченко «Микробы – нарушители равновесия в природе. Бесчисленное множество их своим неустанным участием приводит в беспокойство чуть ли не все элементы менделеевской системы».

Идеи Вернадского о том, что микроорганизмы являются мощными агентами дезагрегации и концентрации, рассеивающими и аккумулирующими отдельные элементы, получили полное признание. На данном этапе развития геологической микробиологии вряд ли кто-либо из геологов возьмется утверждать, что микроорганизмы отсутствуют на значительных глубинах и категорически отрицать их роль в образовании различных ископаемых и некоторых рудных месторождений.

За несколько десятилетий развития геомикробиологии установлено участие микроорганизмов в следующих процессах:

- в концентрировании и рассеивании элементов;
- в формировании ореолов их рассеяния;
- в изменении химического состава подземных вод;
- в генезисе месторождений серы, цветных и редких металлов, железных и железомарганцевых, нефтяных и газовых месторождений;
- в процессах выветривания сульфидных руд различных месторождений;
- в формировании зоны гипергенеза сульфидных месторождений.

Внутри геомикробиологии сложились такие направления, как нефтяная, рудная микробиология.

Понимание механизма участия микроорганизмов имеет не только теоретическое значение, но и практическую значимость.

Биогидрометаллургия может быть использована и для регулирования деятельности микроорганизмов, интенсификации технологических процессов.

Микробиологическое выщелачивание металлов возникло как результат изучения деятельности автотрофных тионовых бактерий - окисления сульфидных минералов, закисного железа, различных форм серы и ее соединений и установления путей интенсификации этой деятельности.

В 1922 году появилось первое сообщение о микробиологическом выщелачивании металлов при использовании не идентифицированных автотрофных бактерий и высказано предположение о возможной экономичности этого процесса для извлечения металлов из низкокачественных руд, но этой идеей пренебрегали более 25 лет. Первые установки по выщелачиванию металлов появились в Германии, Испании и других странах значительно раньше - в XVII-XIX вв., но тогда не было известно об участии в этом процессе микроорганизмов, и поэтому естественно, не могло быть и речи об их активном использовании.

В 1947 г. американские микробиологи А.Р. Колмер и М.Р. Хинкль выделили кислотолюбивые автотрофные тионовые бактерии *Thiobacillus ferrooxidans* (ныне *Acidithiobacillus ferrooxidans*). В 50-60-е годы прошлого столетия было изучено участие бактерий в окислении сульфидных минералов и руд, содержащих цветные металлы. Здесь следует отметить большой вклад советских ученых С.И. Кузнецова, Н.Н. Ляликовой, М. В. Иванова, Г.И. Каравайко, С.И. Полькина, М.Г. Сагдиевой и других.

В 1958 г. в США получен первый патент на выщелачивание цветных металлов при помощи бактерий *T. ferrooxidans*, реализованный в промышленных условиях при кучном выщелачивании меди в Бингамском каньоне. В 1964 г. были проведены первые опытно-промышленные испытания подземного выщелачивания меди с использованием микроорганизмов на Дегтярском руднике (Россия) (Голомзик А.И., Нагирняк Ф.И.,

Каравайко Г.И.) Таким образом, было положено начало научно-практическому использованию микроорганизмов в технологии переработки руд металлов.

Исследования в области геологической микробиологии в Узбекистане были начаты в 1968 году в Институте микробиологии. Основным направлением явились исследования бактериального выщелачивания меди из отвалных сульфидных руд месторождения Кальмакыр. В 1974 году в Институте биоорганической химии АН Узбекистана занимались бактериально-химическим выщелачиванием золота из различных нетрадиционных видов рудного сырья: золотомышьяковисты концентратов, золотосульфидны руд, отвалны руд и хвостов золотоизвлекательных фабрик.

1.2. Промышленное использование микроорганизмов в производственном комплексе

Промышленное использование микроорганизмов предполагает знание условий жизнедеятельности микроорганизмов и умение культивировать их, т.е. выращивать в искусственных условиях, направляя их деятельность на выработку того или иного ценного продукта. Для освоения культивирования микроорганизмов большое значение имело учение об их росте и развитии, разработанное рядом российских ученых.

В настоящее время освоено искусственное выращивание микроорганизмов всех основных типов (вирусов, бактерий, актиномицетов, грибов, дрожжей, простейших) и получение с их помощью более 100 продуктов. В хлебопекарной, пивоваренной и ряде других отраслей промышленности микробиологическая технология является основой производства. В процессе развития промышленности наблюдается не только рост объемов производства, но и изменение структуры продуктов, получаемых с применением микроорганизмов. В стадии разработки и внедрения находится микробиологическая технология производства 90 видов продукции.

Микроорганизмы могут вырабатывать практически любые известные вещества, а быстро развивающиеся методы генной инженерии позволяют влиять на интенсивность этих процессов. По оценкам ряда ученых живая клетка «безмерно превосходит любой завод необыкновенной слаженностью процессов, ювелирной точностью результатов, экономичностью и рациональностью». Представляет интерес как получение при помощи микроорганизмов определенных целевых продуктов (антибиотиков, аминокислот, лимонной кислоты), так и использование всей биомассы микроорганизмов (кормовые дрожжи) или отдельных ее компонентов (белков, жиров). Так, микробный белок пытаются использовать для получения волокон и пленок, близких к натуральному шелку и шерсти, для улучшения свойств искусственного каучука, для повышения прочности бетона. Изучается возможность использования микробного жира в технических целях вместо пищевых растительных масел.

Сфера приложения микробиологической технологии не ограничивается различными предприятиями, традиционно использующими ее отраслями пищевой промышленности. В последнее время возрос интерес к биотехнологии и в ряде новых отраслей, в том числе в тяжелой индустрии: среди них обогащения полезных ископаемых, гидрометаллургия, химия и машиностроение, нефтеперерабатывающая и авиационная промышленность. Видимо, все это свидетельствует о своеобразной «биологизации» производства, являющейся одним из важнейших направлений научно-технического прогресса.

В свете вышеизложенного, проникание микробиологической технологии в горно-металлургическую промышленность представляется закономерным, и является перспективным и экономически эффективным процессом.

1.3. Значение микробиологических знаний в практической деятельности специалистов горно-металлургического профиля

Использование микробиологической технологии при добыче и переработке полезных ископаемых требует участия специалистов разного профиля: горняков, геологов, гидрогеологов, микробиологов, технологов, химиков, металлургов, поскольку чрезвычайно широк круг решаемых при этом теоретических и технологических вопросов. Залог успешного развития направления в комплексном подходе, заключающемся, однако не только в привлечении комплекса специалистов, но и в овладении ведущими специалистами отрасли (горняками, геологами, гидрогеологами) комплексом необходимых знаний, в том числе и микробиологических. При проведении комплексных работ, принципиально различный подход специалистов к одному тому же объекту исследований, например, горняки рассматривают жизнедеятельность микроорганизмов лишь как один из многих факторов, влияющих на сложные процессы в месторождениях, микробиологи же часто рассматривают горные выработки, руды, рудничные воды лишь как среду обитания микроорганизмов, может приводить к взаимному непониманию и вследствие этого, низкой эффективности совместных усилий.

Статья «Биотехнология: канун взлета» (1982 год) выступает за активное распространение специальных знаний - «биотехнологический всеобуч», поскольку «биологизация производства - это новый уровень требований к персоналу». Во многих отраслях, где микробиологическая технология уже завоевала более или менее прочные позиции, ведущими специалистами являются инженеры по биотехнике или инженеры-биотехнологи. Пока это в основном обычные инженеры определенного профиля, но с несколько более широким образованием, имеющие знания в области биологии, что позволяет им применять в своей области техники на практике достижения микробиологии, биохимии и других биологических

наук. Во многих отраслях уже начата подготовка специалистов именно для биотехнологии.

Для развития и внедрения геотехнологических методов в Навоийском государственном горном институте ведется подготовка специалистов-геотехнологов, владеющих не только науками горно-геологического, но и физико-химического цикла. Для развития микробиологических методов в геотехнологии эти специалисты должны обладать и определенными микробиологическими знаниями.

Знание микробиологических аспектов в геологии, гидрогеологии, геохимии повышает представление о природных процессах. Правильные представления о микрофлоре месторождений полезных ископаемых, ее преобразующей деятельности, зависимости направления и интенсивности этой деятельности от комплекса природных факторов на месторождении помогает понять условия формирования и переформирования месторождений, пути миграции рудных веществ и пути формирования химического состава подземных вод. Эти знания в свою очередь, помогают поднять на новый уровень научные основы поисков полезных ископаемых; правильно оценивать условия сохранности месторождений и добытых руд; зависимость их от способов разработки и темпов отработки месторождений; проведение разведки с учетом последующего способа разработки; непосредственное использование микробиологических методов при добыче и переработке полезных ископаемых.

Внедрение новых прогрессивных методов будет способствовать ускорению решения задач, поставленных в директивных документах нашего правительства по укреплению сырьевой базы, повышению эффективности производства, комплексному и экономному освоению минерально-сырьевых ресурсов, рационализации природопользования.

Таким образом, сейчас не только геотехнологам, но и специалистам других областей геологии и горной науки необходимы представления о микроорганизмах-обитателях месторождений полезных ископаемых и подземных вод, их морфологии, фи-

зиологии, принципах культивирования, управлении их жизнедеятельностью и т.д. Материал может быть полезен горнякам, геологам и другим специалистам, интересующимся микробиологическими методами; излагается в расчете на студентов-геотехнологов, применительно к использованию микробиологических методов в геотехнологии.

1.4. Общее представление о микроорганизмах и их систематике

Микроорганизмы можно определить, как живые существа исключительно малой величины и относительно простого строения. Размеры их составляют от долей микрон до нескольких микрон. О ничтожности размеров микроорганизмов дает представление следующий факт: в 1 г их массы может находиться 10^{12} индивидуальных организмов. Микроорганизмы в основном существуют как одиночные клетки или относительно неорганизованные многоклеточные организмы, не обладающие способностью регулировать свою температуру. Даже наиболее простые из них устроены, чрезвычайно сложно; простота их строения лишь относительна и проявляется при сравнении с более сложными живыми организмами. Несмотря на малые размеры, все микроорганизмы в совокупности имеют большой удельный вес в живой природе. Их общая масса значительно превосходит массу мира животных.

Разные микроорганизмы находятся в очень тесных и сложных взаимоотношениях друг с другом, с растениями, животными, человеком; в одних случаях это могут быть отношения симбиоза, в других - антагонизма. По отношению к человеку микроорганизмы разделяют на вредные (болезнетворные) и полезные. Болезнетворные микроорганизмы изучает санитарная микробиология, медицина и ветеринария.

Существует два вида систематики микроорганизмов: филогенетическая или естественная, основанная на объединении родственных форм, связанных общностью происхождения, и искусственная. Пока из-за недостаточности данных применяют

в основном искусственную систематику, используя для практических целей специально издаваемые определители.

Основная единица в систематике - это штамм - культура, развившаяся из одной клетки. Штаммы объединяют в виды (лат. Species), виды в роды (лат. genes, множ. число genera), роды - в семейства (латинское название оканчивается на - aceae), семейства могут быть объединены в порядки(-ales), а порядки в классы (- mycetes).

В горно-геологической литературе чаще всего приводят бинарные наименования микроорганизмов - родовое и видовое. Например, *Acidithiobacillus ferrooxidans*- первое слово в названии обозначает род, второе - вид. Родовое название часто приводят сокращенное - вместо *Acidithiobacillus* - А. или *Ac*.

Для идентификации микроорганизмов используют совокупность признаков: морфологических и цитологических (форма и размеры клеток, соединение клеток, подвижность, количество и расположение жгутиков, образование спор, капсул и т.д.), культуральных (форма, размеры, цвет, структура колоний, особенности роста на жидких питательных средах), физиолого-биохимических (источники углерода, образование газов, отношение к кислороду, температурным условиям, минерализации и т.д.).

1.5. Типы микроорганизмов

По строению клетки микроорганизмы делят на низшие - прокариоты - (к ним относят бактерии) и высшие - эукариоты (к ним относят грибы, водоросли, простейшие). Не имеют клеточного строения вирусы.

Бактерии. Наиболее типичные из них - это одиночные клетки, способные к самостоятельному росту. Есть и многоклеточные бактерии. Самые распространенные формы бактерий показаны на рис. 1.5.1. Это шаровидные бактерии - кокки 1-6, палочковидные или палочки 7-11, просто изогнутые палочки, вибрионы - 12, и длинные спирали с большим или меньшим числом завитков - спириллы - 6 и спирохеты - 14. Распространены также нитчатые формы - нити 16, расчлененные или не расчленен-

ные на отдельные клетки. Существуют палочковидные формы с одним (17) или несколькими жгутиками на одном конце – 18, или наличием жгутиков на обоих концах – амфитрихи (19), а также с жгутиками по всему периметру клетки – перитрихи (20). За последнее время открыты новые формы: в виде тончайших нитей с почками на конце, звездчатые, напоминающие початок кукурузы и др.

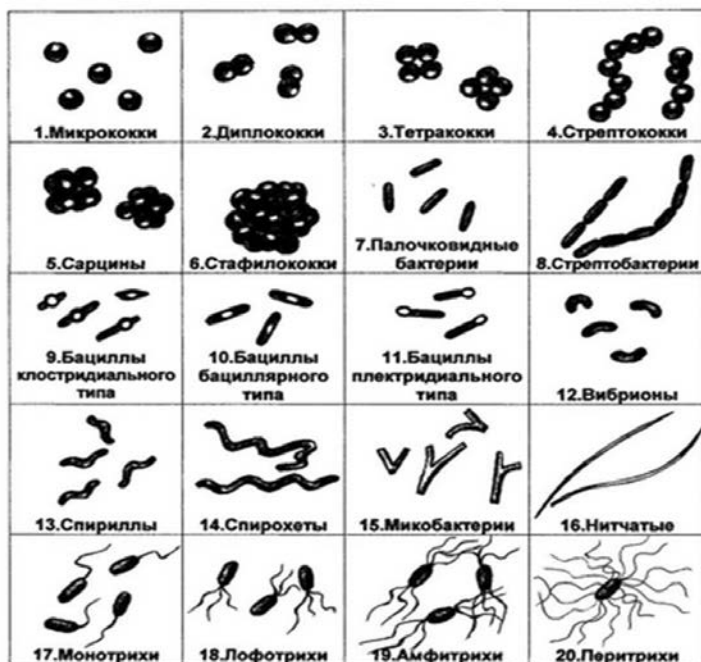


Рис. 1.5.1. Формы бактерий

Линейные размеры бактерий 0,3-4 мкм (диаметр или ширина) x 0,5 - 20 + 30 мкм (длина). Размеры бактерий в среднем значительно меньше, чем размеры эукариотических микроорганизмов.

Строение бактериальной (прокариотической) клетки схематически представлено на рис. 1.5.2. Клетки бактерий обычно одеты плотной оболочкой - это клеточная стенка.

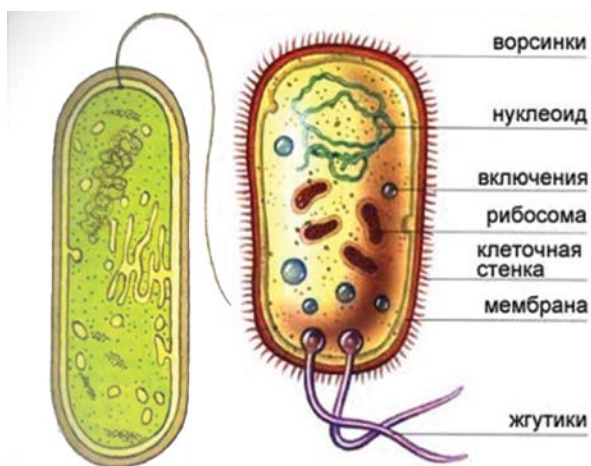


Рис. 1.5.2. Строение бактериальной клетки.

Она придает клетке постоянную форму и представляет собой как бы ее скелет. Клеточная стенка составляет около 20% сухого веса клетки, толщина ее 0,01-0,04 мкм. Клеточная стенка достаточно рыхлая, чтобы пропускать в клетку питательные вещества и выпускать наружу продукты обмена. Существуют и бактерии, не имеющие клеточной стенки – микоплазмы (рис. 1.5.3). Их клетки пластичны и легко деформируются.

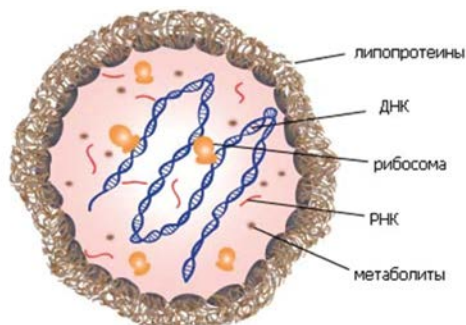


Рис.1.5.3. Структурное строение микоплазмы

Некоторые бактерии имеют на поверхности выросты (пили или простеки), обычно обеспечивающие их способность к адгезии.

Клетки бактерий заполнены цитоплазмой. Слой цитоплазмы, прилегающий к клеточной стенке, уплотнен и носит название цитоплазматической мембраны. Мембрана составляет несколько процентов сухого веса клеток, толщина ее около 80 Å. Это очень важная часть клетки - она обладает избирательной проницаемостью и регулирует поступление веществ в клетку. Ее называют осмотическим барьером клетки. В цитоплазме помещаются обязательные органы клетки (органеллы) и различные включения (резервные вещества или отходы жизнедеятельности). В центральной части клетки локализовано ядерное вещество, состоящее из дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК) и являющееся носителем наследственности. Ядерное вещество не ограничено оболочкой и не является оформленным органом.

Многие бактерии способны активно передвигаться. Типичный орган движения - жгутик, отходящий от плотного тельца в цитоплазме. Бактерия может иметь один жгутик, пучок жгутиков на одном или обоих концах тела, они могут быть расположены и на всей поверхности тела. Жгутики имеют толщину около 0,01 мкм, а длина их может во много раз превосходить длину тела. Бактерии имеют жгутики только в молодом возрасте, а потом сбрасывают их. Сброшенные жгутики часто склеиваются в пучки, напоминающие косы. По химическому составу жгутики являются белковыми нитями. Бактерии, имеющие жгутики, развивают скорость до 50 мкм/с. Клетки, потерявшие жгутики, теряют подвижность. Однако некоторые бактерии, вообще не имеющие жгутиков, могут двигаться, скользить по твердой поверхности, хотя и со значительно меньшей скоростью, около 5 мкм/с. Некоторые бактерии способны к змеевидному сокращению тела и обладают вращательно-поступательным движением (спирохеты).

Бактерии размножаются в основном делением. Растущие клетки увеличиваются в объеме. По мере роста клеточная стенка и клеточная мембрана растягиваются и при этом они начинают втягиваться внутрь до тех пор, пока не встретятся в центре. В то же время ядерный материал удваивается. Клетка приобретает

гантелеобразную форму с перетяжкой на месте будущей стенки. Цитоплазма и ядерный материал распределяются поровну между двумя клетками, причем между материнской и дочерней клеткой не имеется никаких различий.

Основу строения грибов, водорослей и простейших составляет, как уже указывалось, эукариотическая клетка, которая значительно сложнее прокариотической. В частности, эукариотическая клетка имеет ряд мембранных систем (эндоплазматический ретикулум, митохондрии и др.), ядро ее окружено ядерной мембраной, в ней проявляется направленное движение внутренних компонентов.

Грибы. В основном свободно живущие организмы, но некоторые паразитируют на животных, многие являются вредителями растений. При повышенной влажности грибы могут вызывать порчу пищевых продуктов, бумаги, стройматериалов. Грибы - неподвижные организмы, состоят они из длинных нитевидных ядерных клеток - гиф, которые могут сильно разветвляться и разрастаться во все стороны. Диаметр гиф 4-20 мкм. Строение грибной гифы представлено на рис. 1.5.4. Ядра грибов не заключены в определенные клетки, клеточные перегородки необязательны; при этом, если и имеются перегородки, то у большинства видов в них есть пора, через которую цитоплазма и ядро могут переходить из клетки в клетку. Всю совокупность гиф называют мицелием. Мицелий на твердой среде может давать зону роста от 2 мм до 2 м и даже более в зависимости от вида гриба и особенностей среды.

По внешнему виду колонии грибов бывают пушистые, нитевидные, паутинообразные, ватоподобные, порошкообразные. Молодые колонии - белые или сероватые. По мере развития они приобретают зеленую, желтую, черную или другую окраску. У грибов много способов размножения: спорообразование, почкообразование, распад гиф на отдельные клетки и др.

Для грибов типичен рост за счет удлинения гифы, при этом более старые участки перестают активно поглощать питательные вещества и постепенно отмирают. У большинства грибов

к росту способна любая часть мицелия, достаточно маленького кусочка для возникновения нового организма.

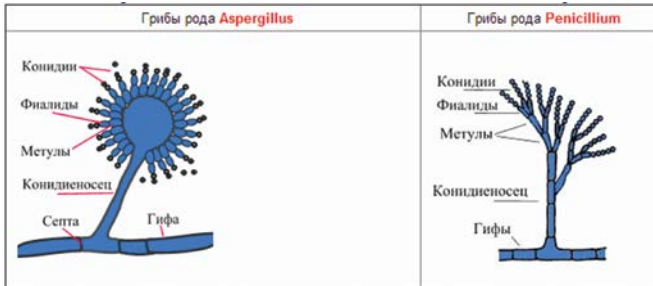


Рис. 1.5.4. Строение грибной гифы.

Дрожжи. Клетки имеют эллипсоидальной или почти сферической формы размером (3-5)х(8-15) мкм, могут образовывать и гифы, но более короткие, чем у мицелиальных грибов. Размножаются почкованием или делением (как бактерии). В первом случае на дрожжевой клетке образуется небольшая выпуклость - почка. При этом материнское ядро увеличивается и мигрирует в направлении почки, ядерная мембрана перетягивает ядро пополам, затем между почкой и материнской клеткой формируются клеточная мембрана и клеточная стенка, и почка отщуровывается (рис. 1.5.5).

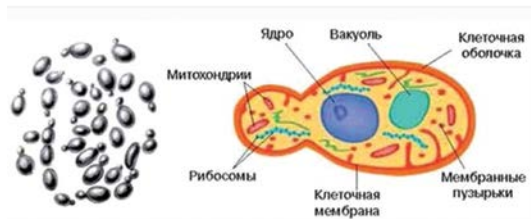


Рис. 1.5.5. Строение клетки дрожжевых организмов.

Актиномицеты. Развиваются в виде мицелия и этим морфологически напоминают грибы (рис. 1.5.6). Размножаются спорами или фрагментацией мицелия. По целому ряду признаков (размеры их значительно меньше грибов диаметр гиф 0,5-1,4 мкм; ядерный материал не окружен ядерной мембраной и т.д.) они ближе к прокариотам - бактериям.

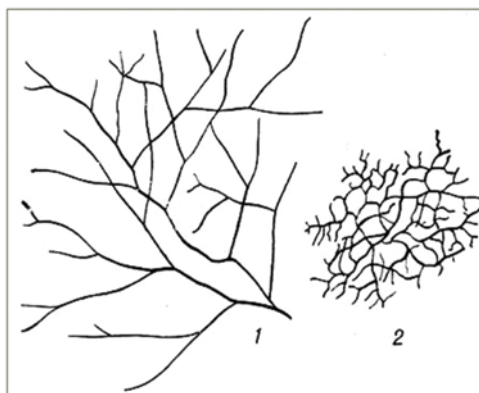
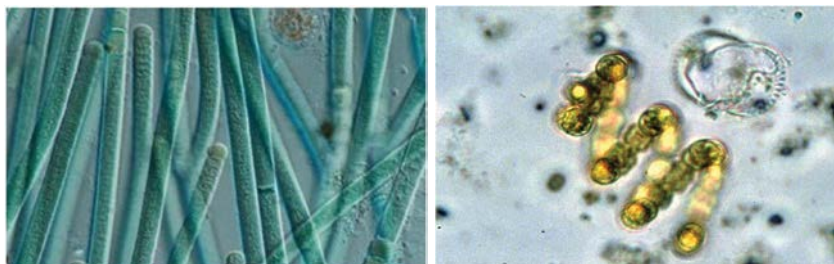


Рис. 1.5.6. Структура мицелия актиномицетов (5-суточная культура на синтетической среде): 1. *Actinomyces albus* (длинные, редко ветвящиеся нити); 2. *Actinomyces auriefaciens* (короткие, сильно искривленные и часто ветвящиеся нити).

Водоросли. Существуют разные формы - одноклеточные, многоядерные, многоклеточные. Многие одноклеточные подвижны благодаря наличию жгутиков. В природе встречаются свободно живущие и в симбиозе с другими организмами. Наиболее общее свойство водорослей, роднящее их с растениями - это их способность к фотосинтезу (рис. 1.5.7). Но встречаются и нефотосинтезирующие - бесцветные водоросли. Сине-зеленые водоросли сейчас относят к цианобактериям.



Нитчатые водоросли *Spirogyra*

Цианобактерия *Anabaena spiroides*

Рис. 1.5.7. Нитчатые фотосинтезирующие водоросли и цианобактерия.

Простейшие не обладают фотосинтетической активностью, напоминают низших животных. Известны разнообразные про-

стейшие организмы: жгутиковые, амeboидные и др. Некоторые простейшие имеют довольно сложный жизненный цикл. Инфузории представляют собой вершину биологической дифференциации на клеточном уровне (рис. 1.5.8).

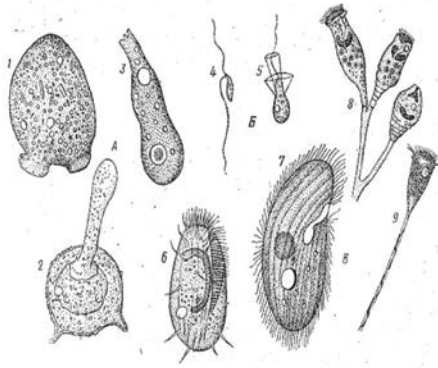


Рис. 1.5.8. Представители различных классов простейших.

А-саркодовые: 1-*Pelomyxa polistris*, 2-*Centropixis aculeate*, 3-*Amoeba limax*. *Б-жгутиковые:* 4-*Bodo putrinus*, 5-*Diplosiga socialis*. *В-инфузории:* 6-*Euplotes shorn*, 7-*Colpidium colpoda*, 8-*Epistilis plicatilis*, 9-*Vorticella convallaria*.

Некоторые простейшие питаются другими микроорганизмами, например, амeбы поедают бактерии.

Вирусы, самые мелкие микроорганизмы. Не имеют клеточного строения. Это шаровидные или палочковидные тельца размером в десятые и сотые доли микрон, или 10-300 нм. Вирусы являются внутриклеточными паразитами животных, насекомых, растений и других микроорганизмов. Вирусы, паразитирующие на бактериях, называются бактериофагами. Бактериофаги специфичны к виду бактерии-хозяина, который они поражают. Вирусы не содержат воды и сами по себе не способны синтезировать нужные для жизни вещества. Они просты по химическому строению. Их структурные единицы - вирионы - состоят из рибонуклеиновой кислоты - РНК (часто лишь из одной молекулы), заключенной в белковую оболочку (рис.1.5.9).

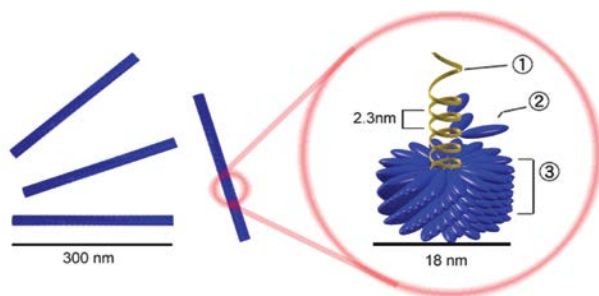


Рис. 1.5.9. Палочковидный вирион вируса табачной мозаики. Цифрами обозначены (1) РНК геном вируса, (2) капсомер, состоящий всего из одного протомера, (3) зрелый участок капсида.

Размножаются и проходят цикл развития только в организме восприимчивого хозяина, внутри его клеток. При этом вирус заставляет клетку хозяина синтезировать новые вирусы, что часто приводит к повреждению клетки хозяина или даже ее смерти. Происходит это следующим образом: вирус адсорбируется на клетке-хозяине, проникает через клеточную стенку, сбрасывает белковую оболочку, высвобождая вирусную РНК. При этом в клетке-хозяине подавляются необходимые ей жизненные процессы, и весь обмен веществ направляется по пути образования необходимых вирусу компонентов. В определенный момент клетка-хозяин разрывается, освобождая вновь образовавшиеся вирусы.

1.6. Условия жизнедеятельности микроорганизмов и особенности их обмена веществ

Для нормальной жизнедеятельности микроорганизмов, как и для других живых существ, необходимы источник энергии, питательные вещества и определенное сочетание условий внешней среды (температуры, давления и др.).

Микроорганизмы используют энергию окисления каких-либо веществ-компонентов среды; для жизни некоторых из них, называемых фототрофами, необходима световая энергия. Клетки микроорганизмов усваивают энергию, запасают ее и по мере необходимости расходуют на свои нужды - транспортировку веществ, ростовые процессы.

Питательные вещества необходимы для построения веществ тела. Все микроорганизмы, кроме вирусов, на 80% состоят из воды; большую часть сухого веса (у бактерий 40-50%) составляют белки, на втором месте (у бактерий 13-25%) - нуклеиновые кислоты. Важнейшие необходимые микроорганизмам элементы - это углерод, кислород, азот, водород, фосфор, содержание их в бактериальной клетке соответственно 50, 20, 10-15, 10, 2-6%. В значительных количествах в клетках обнаруживаются сера, кальций, калий, магний. Многие элементы нужны микроорганизмам в очень маленьких количествах - это микроэлементы (медь, цинк, кобальт, ванадий и др.).

Предложена классификация микроорганизмов по способу питания (табл. 1.6.1), принимающая во внимание три важнейших признака: источник энергии, вещество - донор электронов для живой клетки и вещество-источник углерода.

Таблица 1.6.1.

Классификация микроорганизмов по способу питания

Признак	Способ питания	Примечания
Источник энергии: Живой организм Химическая реакция Фотохимическая реакция	Паратрофия Хемотрофия Фототрофия	1. греч. <i>trophe</i> - питание
Донор электрона: Неорганические вещества Органические вещества	Литотрофия Органотрофия	2. Микроорганизмы, использующие органические вещества отмерших организмов называются сапрофиты
Источник углерода для построения клеток: Углекислота Органические вещества	Автотрофия Гетеротрофия	

Всем возможным способам питания, образованным комбинациями приведенных в таблице терминов, соответствуют реально существующие микроорганизмы. Пример такого обозначения способа питания - хемолитоавтотрофный организм.

В целом, мир микроорганизмов чрезвычайно разнообразен по источникам питания. Огромным разнообразием форм отличаются гетеротрофные организмы - от нуждающихся в сложнейших органических веществах (витаминах, компонентах нуклеиновых кислот) до форм с простейшими потребностями, близкими к автотрофам. Микроорганизмы могут использовать любые природные органические вещества растительного и животного происхождения, а также искусственно синтезированные вещества, не встречающиеся в природе. Существуют также формы микроорганизмов, использующие смешанный способ питания, например, могущие использовать органические вещества и обходиться только минеральным питанием, покрывая все потребности в углероде исключительно за счет углекислоты - их называют миксотрофными, или миксотрофами.

Если взять достаточно широкий диапазон значений какого-либо параметра, то в нем можно выделить три кардинальные точки (рис. 1.6.1): оптимальное, максимальное и минимальное значение параметра.

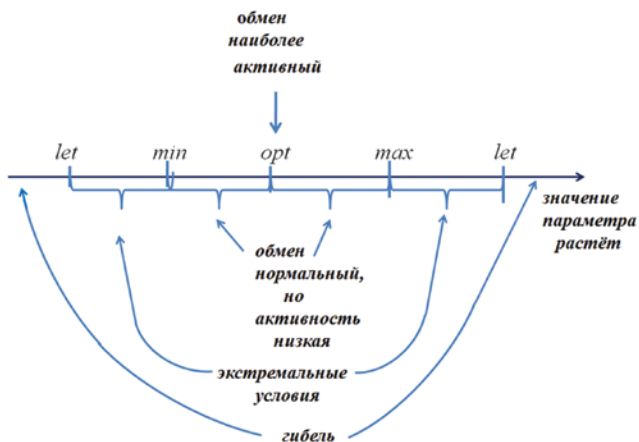


Рис. 1.6.1. Важнейшие значения параметров среды обитания.

При оптимальном значении все физиолого-биохимические процессы в организме протекают наиболее активно. Максимальное (минимальное) - наибольшее (наименьшее) значение параметра, при котором еще протекает нормальная жизнедеятельность организма, но с незначительной активностью, т.е. обмен веществ совершается с малой скоростью. За пределами максимального и минимального значений находятся летальные (смертельные) значения параметра.

Области между низкими летальным и минимальным и максимальным и верхним летальным значениями параметров называются областями экстремальных условий. В экстремальной зоне активная жизнь организма частично или полностью прекращается, но организм сохраняет способность вернуться к нормальной жизнедеятельности при уменьшении уровня параметра ниже максимального или соответственно при увеличении его выше минимального значения.

Особенностью всех живых организмов является постоянный обмен с внешней средой - поглощение питательных веществ, превращение их в другие вещества, выделение ненужных веществ - отходов жизнедеятельности. Существует два основных направления обмена веществ: конструктивные процессы - построение составных частей клетки из веществ среды и энергетические процессы, поставляющие энергию, необходимую для конструктивных, ростовых процессов. Оба направления обмена связаны между собой теснейшим образом.

Всю совокупность обменных процессов в организме называют метаболизмом, вещества среды, подвергающиеся превращениям - субстратами, а всевозможные вещества, возникающие в процессе обмена - метаболитами.

Микроорганизмы в природе постоянно находятся в резко меняющихся условиях - изменяются влажность, температура, освещение концентрации огромного количества окружающих веществ. В процессе эволюции у микроорганизмов выработались пути приспособления к неблагоприятным условиям.

При наступлении неблагоприятных условий жизнедеятельность микроорганизмов может замирать на длительные сроки, а при условиях, допускающих хотя бы слабую жизнедеятельность, обмен веществ возобновляется. Некоторые бактерии способны в стадии покоя образовывать споры, обладающие чрезвычайной устойчивостью - они переносят высушивание, высокие температуры вплоть до длительного кипячения. Другое направление приспособления - это наличие у микроорганизмов приспособительного обмена, т.е. способности активно изменять некоторые параметры среды в зависимости от своих потребностей.

1.7. Важнейшие параметры среды обитания, влияющие на жизнедеятельность микроорганизмов

Влажность. Для жизни бактерий содержание воды должно быть не менее 20%; грибы более устойчивы к условиям затрудненного водоснабжения и обычно могут расти, если содержание воды чуть выше 12%. Бактериям необходима капельно-жидкая вода; грибы могут расти на твердых поверхностях во влажной атмосфере. Существуют и микроорганизмы, способные развиваться при очень незначительном содержании влаги в среде (даже 1% и менее) - это ксерофиты. Такие микроорганизмы обнаружены в песчаных почвах Сахары, засушливых почвах высокогорных пустынь, в Антарктике.

Концентрации растворенных веществ очень важны для жизни микроорганизмов. Микроорганизмы, как правило, не могут развиваться в дистиллированной воде и при слишком высоких концентрациях растворенных веществ. Нарушение осмотического давления в клетках приводит в первом случае к их разбуханию (явление плазмолиза), во втором - к обезвоживанию (обычно при концентрации в среде 3-5% соли или 70-80% сахаров). В то же время в природе встречаются осмофилы, приспособившиеся к перенесению высокого осмотического давления.

Концентрация питательных веществ. Оптимальные концентрации разных питательных веществ весьма различны. Так, требу-

емые концентрации источников углерода часто измеряются десятками граммов, азота - граммами, минеральных солей, содержащих фосфор, серу, кальций, магний и другие элементы, - от граммов до миллиграммов в литре среды; микроэлементы необходимы в следовых количествах.

Минерализация среды. Микроорганизмы в целом переносят минерализацию до 300 г/л - 30% (суммарно); при этом дрожжи и мицелиальные грибы более устойчивы к высокому содержанию солей, чем бактерии. Известна большая группа галотолерантных (солеустойчивых) микроорганизмов, для которых концентрация соли становится экстремальной лишь при значении 15% и выше. Галофильные микроорганизмы (например, морские) обычно требуют солевого минимума не ниже 1%. По значению солевого оптимума различают три подгруппы галофилов: слабые (2-5%), умеренные (5-20%) и крайние (20-30%). Известны также облигатные галофилы, характеризующиеся высокими значениями не только солевого оптимума, но и солевого минимума. Например, для представителей рода *Halobacterium* минимальная концентрация соли в среде 15%, оптимальная - 25-30%.

Концентрации других веществ. Некоторые вещества губительны для микроорганизмов даже в малых концентрациях, поскольку взаимодействуют с важными компонентами клетки, нарушая функции органов. Так, для многих видов микроорганизмов соли тяжелых металлов ядовиты уже в ничтожных концентрациях, измеряемых миллиграммами и долями миллиграммов в литре среды. Большое значение имеют также концентрации растворенных газов (кислорода, углекислого газа, метана и других).

Величина рН. Большинство микроорганизмов предпочитает нейтральную среду, но многие грибы тяготеют к слабокислой, среде (рН порядка 4 и ниже). Слишком высокая кислотность, как и слишком низкая, обычно являются экстремальными факторами, но вместе с тем существуют кислотолюбивые и щелочелюбивые организмы. Так, бактерии *A. ferrooxidans* развиваются при рН = 1,0 и даже 0,5. Бактерии некоторых содовых озер, щелочных источников развиваются при значении рН = 11; сине-зеленая

водоросль *Plectonema nostocorum* не прекращает рост даже при pH 13,0.

Температура. Для большинства микроорганизмов температурный максимум находится ниже 60°C, поскольку при 60°C происходит повреждение белков и других физиологически важных веществ; вместе с тем бактерии обнаружены в термальных источниках. Глубокое охлаждение (даже жидким воздухом и жидким азотом) во многих случаях не является смертельным для микроорганизмов. Так, из толщи льда Центральной Антарктиды извлечены микроорганизмы, находившиеся в анабиозе 10-13 тыс. лет и сохранившие жизнеспособность. Обычно по температурному режиму микроорганизмы разделяют на мезофиллы - оптимум 25-35°C, максимум 38-45°C, психрофилы - предпочитают 0-20°C, термофилы - оптимум 50-60°C (реже 70-75°C), максимум 70-80°C, экстремальные термофилы - оптимум 80-100°C (реже 100°C и выше). Примеры термофилов: *Bacillus acidocaldarius*, *Synechococcus lividus*, архебактерии *Methanobacterium thermoautotrophicum*, *Thermoplasma acidophilum* и другие. Термофильные бактерии обнаружены в горячих источниках Японии и на Камчатке, оптимальная температура 70-76°C.

1.8. Влияние кислорода воздуха и условия окислительно-восстановительных процессов

Большинству микроорганизмов кислород необходим - их называют аэробными, или аэробами. Аэробы при помощи кислорода осуществляют окислительные процессы (дыхание), являющиеся для них энергетическими источниками. Анаэробные микроорганизмы осуществляют анаэробное дыхание, окисляя органические соединения за счет восстановления неорганических соединений, содержащих связанный кислород, - углекислоты, сульфаты, нитраты, или осуществляют процесс брожения. При этом для строгих (облигатных) анаэробов свободный кислород токсичен. По кислородному режиму микроорганизмы можно разделить на четыре группы: строгие аэробы, микроаэ-

рофилы, факультативные анаэробы (аэробы) и строгие анаэробы - группы расположены в порядке уменьшения потребности в кислороде. Степень аэробности водной среды характеризуют концентрацией растворенного кислорода или величиной окислительно-восстановительного потенциала Eh; последняя характеристика полнее отражает окислительные условия в среде, так как учитывает не только кислород, но и другие окислители.

В микробиологии используют также показатель rH_2 , представляющий собой отрицательный десятичный логарифм концентрации молекулярного водорода $-rH_2 = -\log [H_2]$. Шкала значений rH_2 , отражающих степень аэробности: 0-42,6; при $rH_2 = 0$ раствор насыщен водородом - условия восстановительные; при $rH_2 = 42,6$ раствор насыщен кислородом - условия окислительные. Для строгих аэробов диапазон благоприятных значений rH_2 составляет 10-30; строгие анаэробы размножаются при rH_2 не более 5. Связь между Eh и rH_2 выражается зависимостью:

$$Eh = 0,029 (rH_2 - 2pH) \text{ при } 20^\circ\text{C}.$$

Давление. Микроорганизмы способны переносить значительное давление. Микроорганизмы, обитающие на больших глубинах, обычно не только переносят, но и предпочитают большие давления; их относят к группе барофилов. Так, из ила, залегающего в Филиппинской впадине Тихого океана на глубине более 10 тыс. м, при поддержании в экспериментах давления 100 МПа, бактерий выделено в 10-100 раз больше, чем в аналогичных экспериментах при атмосферном давлении. Барофильные бактерии найдены и в илах Курильско-Камчатской впадины. Своеобразный рекорд принадлежит *Bacillus subtilis* - их споры прорастали и после воздействия на них в течение 20 мин давления 2000 МПа.

Лучистая энергия. Высокие дозы ультрафиолетовых лучей губительны для большинства микроорганизмов, поскольку вызывают химические изменения, повреждающие клетку. Однако в клетках некоторых микроорганизмов, экологически связан-

ных с дневной поверхностью, имеется механизм защиты от действия УФ и видимого излучения. Вместе с тем слабые дозы радиации могут вызывать у некоторых дрожжей, плесневых грибов, бактерий и сине-зеленых водорослей усиление роста и размножения. Воздействие на микроорганизмы ионизирующей радиации также может быть различным. Значительное количество микроорганизмов обнаружены в водах радиоактивных источников, в урановых рудах и даже в воде ядерных реакторов.

Следует учитывать, что при совместном действии разных экстремальных факторов, как это часто бывает в реальных условиях жизнедеятельности микроорганизмов, кардинальные значения параметров могут изменяться.

1.9. Методы количественного учета

Метод серийных разведений

Метод серийных разведений наиболее старый и трудоемкий. Однако он широко используется для учета жизнеспособных клеток как автотрофных, так и гетеротрофных микроорганизмов. Эти методы хорошо известны и приводятся в руководствах по микробиологии. Для получения предельных десятикратных разведений для учета хемолитоавтотрофных бактерий лучше использовать соответствующие питательные среды, а не воду, как это часто принято делать. На практике для расчета количества бактерий в 1 мл раствора или в 1 г руды пользуются таблицами, составленными на основе методов вариационной статистики. Точность подсчета наиболее вероятного числа клеток будет тем выше, чем больше пробирок каждого разведения засеяно (например, от 5 до 10). Однако, при массовых анализах проб, особенно в полевых условиях, обычно засевают по две пробирки из каждого разведения. Это позволяет определить число клеток бактерий с точностью до порядка, например, 10^5 , 10^6 и т.д. Посевы инкубируют при оптимальной температуре. Время инкубации для каждой группы бактерий находят экспериментально. При количественном учете отдельных видов бактерий возникают определенные трудности, так как на одних и тех же средах

могут расти различные виды бактерий, близкие по физиологическим признакам. Например, на одних и тех же средах растут *A.ferrooxidans* и *L.ferrooxidans* или *A.ferrooxidans*, *A.thiooxidans* и *A.acidophilus* т.д. Поэтому при оценке числа клеток того или иного вида бактерий необходимо их идентифицировать. Для этого просматривают в микроскопе пробы среды из последних разведений и инокулируют ими селективные среды, как это описано в главе.

Определение численности сульфатовосстанавливающих бактерий методом посева на селективные среды дает несколько заниженные результаты. Одной из причин является способность ряда сульфатовосстанавливающих бактерий образовывать агрегаты не распадающиеся на отдельные клетки (нити *Desulfonema*, пакеты *Desulfosarcina* и т. д.).

Более надежным способом выявления наличия в природных средах сульфатовосстанавливающих бактерий является оценка интенсивности самого процесса сульфатредукции с использованием меченого ^{35}SOI .

Подсчет колоний

Колонии получают обычно при высеве бактерий на поверхность твердой среды или помещая на них мембранные фильтры после фильтрования растворов.

Существует правило, согласно которому оптимальное для подсчета число колоний на чашку лежит в пределах от 30 до 330. Нижний предел количества колоний устанавливается из соображений статистической достоверности, а верхний из-за опасности слияния отдельных колоний. При приготовлении твердых сред для культивирования хемолитоавтотрофных ацидофильных бактерий к жидким средам добавляют отмытый агар, агарозу.

Поскольку число клеток бактерий в пробах руды или воды, как правило, перед анализом неизвестно, то делают несколько разведений, например 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} и т.д.

Затем 0,1 мл разведенной культуры наносят на поверхность твердой среды в чашке Петри. Для этого 2-3 капли капают на поверхность, а оставшуюся в пипетке жидкость выдувают. Культуру

равномерно распределяют по поверхности твердой среды шпателем. Затем чашку Петри опрокидывают дном вверх и помещают в термостат при оптимальной для роста бактерий температуре. После инкубации и появления колоний проводят их подсчет. Интерпретация полученных данных будет зависеть от того, насколько число выросших колоний соответствует исходному числу клеток в инокулеуме. Чтобы оценить эту зависимость для изучаемых бактерий, необходимо использовать, по крайней мере, в первое время ряд методов количественного учета бактерий в инокулеуме.

Твердую среду для учета *A.ferrooxidans* готовят путем смешения 0,06 н раствора H_2SO_4 содержащего в г/л: K_2HPO_4 - 0,8; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ - 0,8; $(NH_4)_2SO_4$ - 0,8; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ - 66,6 с равным объемом агара или агарозы в воде. Обе части среды автоклавируют отдельно при давлении 5 фунтов/кв. дюйм ($0,35 \text{ кг/см}^2$) в течение 10 мин. Среду разливают по 40 мл в стерильные чашки Петри.

Исходное значение pH твердой среды соответствует 1,5. Серию разведений *A.ferrooxidans*, готовят, используя 0,01 и H_2SO_4 от 5 до 100 мл суспензии фильтруют через мембранные фильтры диаметром 47 или 50 мм с размерами пор 0,45 мкм. Фильтры предварительно кипятят в стерильной дистиллированной воде в течение 10 мин. и оставляют в воде на 24 часа. После фильтрования мембранные фильтры с бактериями помещают на твердую среду и чашки инкубируют при $30^\circ C$ в течение 15 дней или более.

Благоприятные условия для роста колоний создают при концентрации агара не более 30% (вес/об.). Образование колоний *A.ferrooxidans* на твердых средах имело место при содержании в посевном материале примерно 10^4 клеток на чашку. После инкубации мембранные фильтры помещают на фильтровальную бумагу (ватман № 17) и смачивают 1% (об/об) раствором кислого фуксина для окрашивания колоний. Затем фильтры высушивают при комнатной температуре и подсчитывают с помощью стереомикроскопа ($\times 20$).

Метод реплик на бумаге с сульфидом таллия предложен Галлизи и Феррари для идентификации ряда ацидофилл. Тест осно-

ван на способности *A.thioparis* и *A.tiooxidans* окислять тиосульфат до сульфата с образованием серы, которая откладывается в колониях. Этот факт был использован для определения наличия бактерий, образующих серу. Пластинки с колониями бактерий реплицируются на бумагу с сульфидом таллия, которая затем помещается в разбавленную (0,12 н) азотистую кислоту. Предварительно бумага увлажняется пиридином, чтобы быстро растворить кристаллическую серу. Черная бумага с сульфидом таллия обесцвечивается за исключением тех мест, где присутствует свободная сера. Обесцвечивание связано с образованием полисульфидов таллия, который является нерастворимым в разбавленных минеральных кислотах. Если сера присутствует, коричневые пятна проявляются на бумаге, на стороне, реплицированной к колониям. Коричневые пятна позволяют оценить присутствие Ацидофилл в исходном образце. Этот метод оказался более чувствителен и дал более точные результаты учета *A.thioparis* и *A.tiooxidans* в почве, чем метод предельных десятикратных разведений.

Подсчет в микроскопе

Прямой подсчет клеток бактерий проводят на предметных стеклах или в различного типа камерах, например, в камере Тома, Петрова, Хаузера и т.д. Эти методы хорошо известны микробиологам, но мало применяются для учета хемолитоавтотрофных бактерий. Ниже приводится ряд новых методов учета *A.ferrooxidans*. Особенностью этих методов является то, что они позволяют не только определить количество бактерий, но и дифференцировать представителей различных видов тиобацилл. Это очень важно, поскольку на одних и тех же средах часто растут бактерии разных таксонов и их быстрая идентификация затруднительна.

Метод косвенного окрашивания флюоресцентными антителами

Этот метод позволяет в течение нескольких часов определить число клеток *A.ferrooxidans* в смешанной культуре. Для этого необходимо иметь: а) поликарбонатный тип фильтров; б)

продажную козью антикроличью сыворотку, меченную флюоресцирующим изотиоцианатом FITC в) неочищенную анти *A. ferrooxidans* кроличью сыворотку. Ниже приводится описание данного метода.

Для получения специфической сыворотки *A. ferrooxidans* выращивают на среде 9К (№2) в течение 7 дней при 25°C на чашке. Суспензию клеток получают путем центрифугирования при 40 000 xg в течение 30 мин при 4°C. Клетки дважды промывают в 0,1 N H₂SO₄ для удаления железа, суспендируют в 0,01 N H₂SO₄ и хранят при 4°C.

Перед инъекцией клетки промывают 3 раза фосфатно-солевым буфером (ФСБ) (0,85% NaCl в 0,1M Na-K фосфатном буфере, pH 7,4) и суспендируют в солевом растворе до концентрации 10⁹ кл/мл. Солевой раствор содержит: NaCl, 8,0 г; KClO₄, 4 г; MgSO₄-7H₂O, 0,1г; CaCl₂, 0,1г; Na₂HPO₄, 0,04 г; KH₂PO₄, 0,06 г; декстрозу, 0,8 г; галактозу, 0,8 г и 2,5 мл 0,4% раствора фенолового красного на 1 л дистиллированной воды. Этот раствор стерилизуют фильтрованием и хранят при 4° С. Клетки в количестве 1,0; 1,5 или 2-10 вводят молодым кроликам в ушную вену с интервалами в 4 суток и затем через неделю берут кровь из сердца. Сыворотку готовят центрифугированием собранной крови при 1000 об/мин в течение 30 мин при 4°C, чтобы удалить клетки бактерий. Титр агглютинации иммуноглобулинов, полученных на культуру *A. ferrooxidans* согласно методу Байлера и Скотта был более, чем 1:2 500. Он поддерживается в кроликах путем периодического подкожного введения 2x10⁴ клеток.

Иммуноглобулины не специфичны к *A. ferrooxidans* удаляют из сыворотки адсорбцией на смеси клеток *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* и на неизвестных видах *Thiobacillus*, выделенных из этих же рудничных вод. Сыворотку смешивают с этими клетками и оставляют на ночь при 4°C. Затем смесь центрифугируют при 20 000 об/мин в течение 15 мин. при 4°C. Очищенную сыворотку разбавляют в 10 раз 0,1 M Na-K фосфатным буфером (pH 7,4), стерилизуют фильтрованием, разливают по 0,5 мл и хранят при 10°C. Сыворотку до и

после адсорбции проверяют на специфичность к *A. ferrooxidans* путем окрашивания различных бактерий, описанных выше, на предметном стекле, используя метод флюоресцентных антител.

Метод количественного определения *A. ferrooxidans* заключается в следующем. Образцы по 50мл кислой рудничной воды фильтруют через поликарбонатные фильтры (Nucleopor D=25 мм, размер пор 0,4 мкм), которые предварительно вымачивают в Индийских чернилах несколько минут. Затем фильтры нейтрализуют 25 мл ФСБ. Для ингибирования неспецифической флюоресценции на фильтры добавляют 0,2 мл бычьего сывороточного альбумина (БСА) (20 мг/мл в 0,01 М Na-K фосфатного буфера при pH 7,4). После 30 мин непрореагировавший бычий сывороточный альбумин удаляют отсасыванием и фильтры покрывают 0,2 мл кроличьей сыворотки, полученной на культуру *A. ferrooxidans*. Спустя 30 мин непрореагировавшую сыворотку удаляют промыванием по крайней мере 50 мл ФСБ. После этого 0,2 мл флюоресцирующего изотиоционата (FITC), связанного с козьей антикроличьей сывороткой (Cappel Labor; концентрация антител -2,8 мг/л, общий белок-2,3 мг/л), наносят на фильтры и оставляют для протекания реакции на 30 мин. Избыток (FITC) связанной сыворотки удаляют отсасыванием, и фильтры промывают минимум 100 мл ФСБ, чтобы удалить всю непрореагировавшую (FITC) связанную сыворотку.

Окрашенные фильтры помещают на предметные стекла в несколько капель ФСБ-глицериновой смеси (1:9 об/об) и покрывают покровным стеклом.

Фильтры на предметном стекле просматривают в люминесцентном микроскопе. Число флюоресцирующих клеток на площади фильтра 0,01 мм определяют при подсчете 50 таких площадей для каждого образца с помощью окулярной сетки. Число клеток в 1 мл образца рассчитывают, как значение числа клеток на площади 0,01мм², умноженное на 10.

Известны и другие новые методы учета и дифференциации *A. ferrooxidans*, например, метод иммунологической и электрофоретической идентификации различных штаммов

A.ferrooxidans, в культуре, содержащей другие железоокисляющие или гетеротрофные бактерии.

Джейтс и Холмс предложили для этих целей метод использования молекулярных проб, состоящих из клонированных, последовательностей ДНК. При наличии соответствующей базы эти методы могут быть использованы в лабораторной практике.

Вышеперечисленные методы малопригодны для этих целей. Ниже предлагается ряд методов, разработанных для учета биомассы *A.ferrooxidans* в технологических процессах.

Экспресс-метод определения биомассы *A.ferrooxidans*

Концентрацию сырой биомассы в культуре можно определить по Коврову центрифужным методом. Для этого в специальную пробирку, изготовленную из оргстекла (рис. 1.9.1), наливают некоторый объем культуры, например, 5 мл и центрифугируют при 6000 об/мин в течение часа.

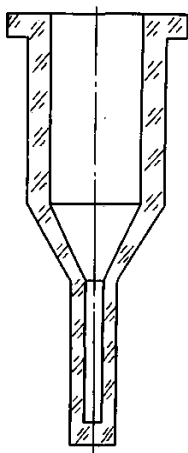


Рис. 1.9.1. Центрифужная пробирка или определения концентрации сырой биомассы *A. Ferrooxidans*

После этого по отградуированному узкому цилиндру пробирки определяют объем упакованных клеток. Объем пробирки должен быть около 5 мл, но при работе с разбавленными культурами порядка 0,1 г/л биомассы объем может быть увеличен до 25-50 мл.

Внешние размеры пробирки определяются посадочным гнездом применяющейся центрифуги, которая должна иметь ротор с поворотными стаканами. Измерительная часть пробирки - цилиндрическое сверление диаметром 1,5-3 мм (чем тоньше сверление и длиннее измерительный цилиндр, тем точнее измерение), Объем всего измерительного канала пробирки должен быть примерно вдвое больше, чем среднее ожидаемое количество биомассы клеток в объеме культуры, помещаемом в пробирку для измерения концентрации. Градуировка пробирки проводится следующим образом. В пробирку вводится вода в количестве, которое по расчету должно заполнить ее измерительный канал (количество воды определяется взвешиванием пробирки). Кратковременным центрифугированием вода осаживается в измерительный канал пробирки и по верхнему уровню воды наносится метка. После этого расчетным путем определяются и наносятся все промежуточные метки. Например, в пробирке, рассчитанной на 5 мл культуры, удобно наносить метки через 5 мг воды в канале. Тогда каждое деление измерительного цилиндра пробирки соответствует концентрации сырой биомассы в г/л.

Предполагается, что удельный вес сырой биомассы бактерий мало отличается от единицы. Снятие отсчета по шкале проводят с точностью 1/4 деления, т. е. 0,25 г/л, что соответствует при концентрации сырой биомассы 10 г/л ошибке в обе стороны 2,5 % измеряемой величины.

При измерении концентрации в более плотных пробах в пробирку может быть внесено меньшее количество культуры, например, 2,5 мл вместо 5 мл, тогда цена деления шкалы пробирки увеличится соответственно вдвое. При измерении концентрации биомассы в жидких культурах для повышения точности измерения можно накапливать осадок клеток из нескольких порций культуры, последовательно центрифугируемых в одной и той же пробирке.

Для определения концентрации сухой биомассы клеток пользовались пересчетным коэффициентом 0,26 - отношение массы сухих клеток к сырым, которое периодически в ходе экспериментов проверялось весовым методом.

При определении концентрации бактерий в пульпе твердую часть отделяют путем центрифугирования при 330 xg в течение 10 мин. Для определения концентрации биомассы используют центрифужные пробирки из полированного оргстекла объемом 50 см³ с капиллярами диаметром 0,8, 1,13, 3,0 мм (рисунок). Аликвотную часть раствора (1-5 мл и более) помещают в центрифужную пробирку и бактерии осаждают в капилляр пробирки в центрифуге при 6,5 тыс. xg в течение 45 мин. Тонкие взвеси ярозита, гидратов железа и т.п. растворяют добавлением к пробе до центрифугирования HCl до pH 0,8-1,1. Другие авторы, капилляр пробирки калибруют в миллиграммах биомассы, приходящейся на 1 мм его высоты (плотность сырой биомассы принята равной 1,01). При высоте столба осевших в капилляре клеток определяют их массу в аликвотной части (в мг) и, зная объем раствора, рассчитывают концентрацию бактерий в жидкой фазе пульпы – ш (г/л). В качестве контроля в отдельных случаях следует использовать и другие методы оценки биомассы клеток бактерий, как, например, метод 10 кратных предельных разведений на среде 9К с расчетом наиболее вероятного числа клеток или модифицированный метод Петерсона для определения белка, приведенный ниже. Для пересчета биомассы (г/л) в количество клеток (кл/мл) используется уравнение:

$$X = ш \cdot 3,8 \cdot 10,$$

где X-количество бактерий в 1мл жидкой фазы пульпы, кл/мл; ш - масса бактерий, г/л.

Определение биомассы *A. ferrooxidans* по белку

Твердая фаза пульпы. Используется метод Петерсона, который несколько модифицируется в зависимости от химического состава выщелачиваемых минералов. Анализ складывается из следующих этапов:

1. Получение гидролизата клеток из пульпы.
2. Осаждение белка из гидролизата трихлоруксусной кислотой (ТХУ) в присутствии дезоксихолата натрия.
3. Количественное определение белка в полученном гидролизате.

Для этого отбирают 5 мл пульпы после ее тщательного перемешивания и гидролизуют в течение 15 минут в 25 мл 0,5 М раствора NaOH на кипящей водяной бане с периодическим перемешиванием. При этом гидролизу подвергаются как клетки, находящиеся в растворе, так и адсорбированные на частицах концентрата. Полнота гидролиза клеток проверяется путем повторной аналогичной процедуры с последующим определением белка.

Гидролизат отделяют от твердой фазы центрифугированием при 5000 об/мин в течение 5 минут. После центрифугирования гидролизат должен быть прозрачным и бесцветным. Если это условие нарушается, то возможно завышение показаний по белку. Появление окраски может быть связано с выходом в гидролизат ионов металлов и сульфидной серы из перешедших в него продуктов деструктирования сульфидных минералов. Поэтому, в тех случаях, когда получаемые гидролизаты имеют окраску, проводят обработку их перекисью водорода (1 капля H_2O_2 на 1 мл гидролизата) и выдерживают 3 минуты при комнатной температуре. В результате такой обработки сульфид переходит в сульфат. Избыток перекиси водорода удаляют прогреванием на кипящей водяной бане. Полноту удаления перекиси водорода контролируют по роданиду аммония или йодистому калию.

Следующий этап заключается в осаждении белка из гидролизата. Для этого к 1 мл гидролизата добавляют 0,3 мл 0,15% дезоксихолата натрия, выдерживают при комнатной температуре 10 минут, затем добавляют 0,3 мл 72 ТХУ, центрифугируют, а осадок подсушивают путем опрокидывания центрифужных пробирок на фильтровальную бумагу. Если содержание белка в пробе низкое, осаждение его можно проводить из 2-3 мл гидролизата. При этом пропорционально увеличивают количество добавляемых дезоксихолата и ТХУ.

С полученным осадком белка проводят колориметрическую реакцию по модифицированному методу Лоури. Для этого к осадку добавляют 1 мл воды и 1 мл раствора А7. Реакционную смесь тщательно перемешивают и выдерживают 10 минут при комнатной температуре. После этого к ней добавляют 0,5 мл

раствора Фолина, разведенного в 10 раз, перемешивают, выдерживают 30 минут при комнатной температуре и измеряют оптическую плотность при длине волны 750 нм. Установка прибора на нулевое положение осуществляется по контрольному раствору, состоящему из 1 мл щелочного гидролизата, полученного из исходного концентрата с добавлением всех компонентов реакции. Калибровочную кривую строят по стандартному раствору бычьего альбумина. К 1 мм пробы с определенными концентрациями белка добавляют 5 мл 0,5N NaOH, отбирают по 1 мл смеси и проводят осаждение белка и его определение, как это описано выше. Построение кривой данным методом позволяет учесть все разведения и некоторые погрешности метода.

На точность анализа влияют также ионы некоторых металлов, в частности, меди. Для выяснения ошибки анализа к пробам со стандартными растворами альбумина объемом в 1 мл следует добавлять в 1 мл жидкой фазы пульпы, где бактерии предварительно удалены центрифугированием. К образцам добавляют по 4 мл 0,5N NaOH и отбирают по 1 мл на анализ. Осаждение белка и его колориметрическое определение проводят методом описанным выше. Полученные данные сопоставляют с показаниями стандартных растворов белка. Прямая пропорциональная зависимость между концентрацией белка и оптической плотностью конечного раствора соблюдается в пределах от 0,3 до 2,0 мг/мл белка в пульпе. Данный метод проверен и используется при выщелачивании сульфидных концентратов, не содержащих меди.

Жидкая фаза пульпы. Для определения белка биомассы в жидкой фазе пульпы твердую часть отделяют центрифугированием при 1000 об/мин в течение 1 мин., а клетки концентрируют при 6000 об/мин в течение 1 мин. Осадок подсушивают опрокидыванием центрифужных стаканчиков на фильтровальную бумагу. Благодаря этой процедуре исключается влияние ионов тяжелых металлов из выщелачивающих растворов на количественное определение белка. Следовые количества их, сорбирование клетками, не вносят искажений в результаты анализов. Гидролизуют клетки в том же режиме, как и при определении белка биомассы в пульпе.

Выпавший осадок окисного железа отделяют центрифугированием при 6000 об/мин. Белок в супернатанте определяют по методу Лоури. Для этого к 1 мл гидролизата добавляют 5мл раствора С9, выдерживают 10 минут при комнатной температуре, после чего добавляют 05 мл раствора Фолина, разбавленного в 2 раза. Оптическую плотность измеряют через 30 мин при длине волны 750 нм.

По разности содержания белка в пульпе и надосадочной жидкости вычисляют содержание белка клеток, сорбированных на частичках концентрата. Для расчета количества сухой биомассы определяют содержание белка в определенной навеске лиофильно высушенных клеток.

Морфологические исследования бактерий, участвующих в выщелачивании металлов, позволяют дать оценку их состояния в технологическом процессе и выявить многообразие форм в рудах и концентратах при их выщелачивании.

Например, исследование тонкого строения бактерий в динамике позволяет изучить влияние физико-химических условий на ультраструктурную организацию клеток и в конечном счете обнаруживать связь между структурой и функцией организма в целом. Основные приемы электронно-микроскопических методов исследования хорошо отработаны. При работе с растворами биомассу клеток обычно получают путем центрифугирования или в полевых условиях путем фильтрования через мембранные фильтры (размерпор 0,2-0,3 мкм). Однако работа с рудой или пульпой имеет свою специфику, поскольку большая часть клеток связана с твердой фазой, мешающей получению качественных препаратов. Задача здесь сводится к отделению клеток от твердых частиц и получению суспензии клеток, находящихся на поверхности минералов. Для этого проводят центрифугирование пульпы при 1000 об/мин в течение 1 мин. для отделения грубых частиц минералов. Затем пульпу центрифугируют при 6000 об/мин в течение 20 мин. При этом клетки отделяются от твердых частичек и собираются в виде пленки на поверхности твердого осадка. Налет клеток осторожно смывают с поверхности минерального осадка средой 9К без железа,

после чего осадок трехкратно промывают средой с последующим центрифугированием, каждый раз собирая при этом клеточную поверхность осадка. Из объединенной суспензии клеток минеральные частицы удаляют центрифугированием при 1000 об/мин в течение 3 минут, а клетки концентрируют центрифугированием при 6000 об/мин в течение 20 минут.

Тотальные препараты готовят следующим образом. Равные по объему капли бактериальной суспензии наносят на сеточку с пленкой-подложкой и добавляют 1% раствор фосфоровольфрамовой кислоты (рН 2,0). Время экспозиции -30 сек. В случае выпадения осадка, гидрата железа, сеточки необходимо промыть подкисленной водой (рН 2).

Для получения ультратонких срезов, суспензию клеток тщательно отмывают от окисного железа путем многократного центрифугирования со средой 9К без железа (рН 2) при 1000 об/мин в течение 3 мин. Фиксацию с хорошей сохранностью структур дает метод Ритер-Келленберга, основанный на фиксации объектов 2% ной осмиевой кислотой, разбавленной в соотношении 1:1 буфером следующего состава: буфер Михаэлиса (мединал - 1,47 г, ацетат натрия - 0,97 г, NaCl - 1,70 г на 50 мл дистиллированной воды) - 5 мл; 0,1N HCl - 7 мл; H₂O - 13 мл; 1M CaCl₂ - 1мл. Фиксация осуществляется в течение 18-24 ч. при 5-6°C добавлением 1% по объему мясо-пептонного бульона. По истечении времени фиксации клетки собирают центрифугированием при 5000 об/мин в течение 15 мин, заключают 2%-ный агар, обезвоживают этиловым спиртом и абсолютным ацетоном и заключают в Эпон 812. Предполимеризацию проводят при 37°C в течение двух суток, полимеризацию - при 63°C также двое суток. Срезы получают на ультрамикротоме контрастируют 3%-ным раствором уранилацетата на ацетатном буфере рН 4,5 в течение 12 мин. при 50°C и докрашивают раствором цитрата свинца 10 мин. при той же температуре. Срезы просматривают под электронным микроскопом.

ГЛАВА II.

МИКРООРГАНИЗМЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ИХ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

2.1. Общее представление о микрофлоре месторождений

Микроорганизмы в природе распространены повсеместно: в воде, воздухе, почве, в недрах Земли. Взаимодействие осадочных оболочек между собой и с поверхностными оболочками определяет основные пути движения и проникания микроорганизмов в земные недра. Нижняя граница проникания микроорганизмов, по-видимому, не определяется возрастом пород или глубиной их залегания. Жизнедеятельность микроорганизмов в подземных водах может быть ограничена температурным фактором, минерализацией. Непосредственная глубина проникания микроорганизмов, безусловно, неодинакова на разных участках земной коры; по имеющимся данным она может достигать 4-5 км.

Общие представления об условиях жизнедеятельности микроорганизмов, их приспособительных способностях, о распространении их в природе позволяют легко допустить, что микроорганизмы обитают и в месторождениях полезных ископаемых. Так, источником энергии для них могут служить различные химические процессы, а в поверхностных горизонтах и свет. Питательные вещества представлены разнообразными минеральными, а в некоторых месторождениях и органическими веществами; при этом различные соединения присутствуют в водах в приемлемых концентрациях (например, в поровых растворах горных пород). В поверхностных и близких к ним зонах месторождений проходят воды, богатые растворенным кислородом, необходимым для развития аэробных организмов.

Микробиологическое обследование различных месторождений полезных ископаемых подтвердило наличие в них раз-

нообразной микробиологической жизни. В ряде месторождений руд цветных и редких металлов, серы, каменного угля и других микрофлора, т.е. основные виды микробиологических обитателей, описана довольно подробно. Микроорганизмы в месторождениях обычно находятся в весьма специфических условиях. Так, в месторождениях цветных и редких металлов - это наличие в водах относительно высоких концентраций металлов, губительных для многих видов микроорганизмов; в нефтяных месторождениях - это специфический состав органических веществ, часто отсутствие кислорода. Обычно развитие тех или иных видов микроорганизмов в месторождениях полезных ископаемых приурочено, как, впрочем, и везде в природе, к определенным экологическим нишам.

Многочисленные исследования месторождений сульфидсодержащих руд показали, что микроорганизмы населяют практически все экологические ниши. Так, диапазон значений рН, при которых они обнаружены, составляет от 0,5 до 10. При этом в каждом конкретном условиях складывается определенный биогеоценоз, составной частью которого является совокупность микроорганизмов в их взаимосвязи между собой и другими живыми и неживыми компонентами. Ниже рассматриваются основные изученные группы микроорганизмов месторождений, причем главное внимание уделяется используемым при добыче и переработке полезных ископаемых или перспективным с этой точки зрения.

2.2. Микроорганизмы, окисляющие и восстанавливающие соединения серы

Тионовые бактерии.

Микроорганизмы, окисляющие соединения серы, можно разбить на четыре группы:

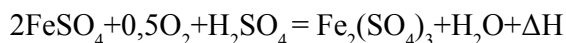
- тионовые;
- собственно серобактерии;
- фотосинтезирующие анаэробные бактерии;
- термофильные бактерии, осуществляющие процессы, подобные тионовым.

Из этих микроорганизмов специфичны для рудных месторождений, а также наиболее хорошо изучены и пока имеют наибольшее практическое значение тионовые бактерии.

Тионовые бактерии представляют собой высокоспециализированную группу, входящую в порядок *Pseudomonadales*. Тионовые бактерии окисляют различные соединения серы: сульфидную серу, тиосульфаты, тетратионаты и другие, а также элементарную серу - обычно до сульфатов. Тионовые бактерии широко распространены в почвах, водах, горных породах. Они являются весьма характерными обитателями месторождений серных, сульфидных, угольных, урановых, золотосодержащих. Бактерии рода *Acidithiobacillus* представляют собой не спорообразующие мелкие палочки с одним полярным или несколькими жгутиками, обычно, весьма подвижные. Наиболее важные из них для практики выщелачивания являются строгими автотрофами и аэробами. Клетки тионовых бактерий обычно одиночны, но иногда соединены в пары или короткие цепочки. Они населяют практически все экологические ниши месторождений сульфидсодержащих руд. Весьма интересным и ценным для технологии свойством тионовых бактерий является их повышенная устойчивость к присутствию в среде обитания значительных количеств растворенных тяжелых металлов. Тионовые бактерии обычно мезофиллы, оптимальная температура 28-36°C, пределы 2-50°C.

Важнейший представитель рода *Acidithiobacillus ferrooxidans* впервые выделен в чистом виде в 1947 г. американскими учеными А.Р. Колмером и М.Р. Хинклем из дренажных вод угольной шахты в Западной Вирджинии. С тех пор он был обнаружен практически во всех обследованных сульфидсодержащих месторождениях Российской Федерации, Республики Узбекистан и других странах. Так, в Республике Узбекистан он обнаружен в медьсодержащих сульфидных рудах месторождений Кальмакыр, Хандиза, Дальнее,

Учкулач и других. *Acidithiobacillus ferrooxidans* был выделен также из золотосульфидных руд месторождений Кокпатас, Даугызтау, Зармитан, Кочбулак, Амантайтау и других. Кроме перечисленных золоторудных месторождений Узбекистана, *Acidithiobacillus ferrooxidans* был обнаружен и в урановых месторождениях Кетменчи, Канимех, Аульбек и другие. Бактерии имеют сложную клеточную стенку, слизистую капсулу, богаты внутриклеточными включениями. *A. ferrooxidans* может использовать энергию окисления практически всех известных сульфидных минералов, серы и ее восстановленных соединений, закисного железа, а также $Cu^{+}Sn^{+}Se^{+}UO_2$. Бактерии относятся к ацидофильным: летальное нижнее значение $pH = 0,3$ (pH внутри самих клеток 4,8-5), в щелочной среде погибают при $pH > 7$. Важная особенность железooksисляющей бактерии - способность к окислению закисного железа в кислой среде:



При развитии этих бактерий на среде с закисным железом, среда обычно быстро приобретает янтарный оттенок, переходящий в красно-коричневый за счет образования окисного железа. Солнечный свет тормозит развитие бактерий. Уф-лучи действуют на них губительно. Постоянным спутником бактерий *A. ferrooxidans* является организм *A. thiooxidans*, выделенный в чистом виде несколько раньше - в 1922 г. С.А.Ваксманом и И.С. Иоффе. Эти бактерии являются наиболее ацидофильными из известных в настоящее время. Некоторые данные об основных представителях тионовых бактерий приведены в табл. 2.2.1. Особенностью некоторых тионовых бактерий является миксотрофность.

Таблица 2.2.1.

Основные представители тионовых бактерий

Наименование организма	Морфология (размеры клеток в мкм)	Источник энергии	Основные превращения, осуществляемые при участии бактерий	Условия pH		Другие особенности
				Пределы	Оптимум	
<i>Th. ferrooxidans</i>	(0,4-0,5)х(0,8-1,8) один полярный жгутик	Сульфидные минералы, закисное железо, сера, тиосульфат и др.	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ $MeS \rightarrow MeSO_4$ $S^0 \rightarrow SO_4^{2-}$	1,0-4,8	1,5-3,0	Строгий аэроб, устойчив к тяжелым металлам, предпочтительный источник азота - аммоний
<i>Th. thiooxidans</i>	(0,5-0,8)х(1,0-2,0) один полярный жгутик	Элементарная сера, тиосульфат	$S^0 \rightarrow SO_4^{2-}$	0,5-5,2	1,0-3,0	Строгий аэроб чувствителен к недостатку влаги
<i>Th. thioparus</i>	0,5х(1,0-3,0) один полярный жгутик	Тиосульфат, элементарная сера, слабые сульфиды свинца и висмута	$S^0 \rightarrow SO_4^{2-}$ $PbS \rightarrow PbSO_4$	4,0-9,8	6,0-9,8	Лучше развивается при пониженной аэрации (в микроаэрофильных условиях)
<i>Th. denitrificans</i>	(0,4-0,5)х1,0 один полярный жгутик или шесть-восемь жгутиков	Элементарная сера, тиосульфат	$S^0 \rightarrow SO_4^{2-}$ $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow N_2$	6,0-8,0	6,2-7,0	Развивается в анаэробных условиях, используя кислород нитратов; включает строгие автотрофы и миксотрофы
<i>Ac. acidophilus</i>	один жгутик	Элементарная сера	$S^0 \rightarrow SO_4^{2-}$	1,5-5,0	2,5-3,0	Может развиваться гетеротрофно

<i>Th. Thioparus subsp. antimonicum</i>	0,5x (0,8-1,0)	Элементарная сера, тиосульфат, сульфиды сурьмы, свинца и висмута	$S^0 \rightarrow SO_4^{2-}$ $Sb_2S_3 \rightarrow Sb_2O_3$	5,0-9,5	7,5-8,5	
<i>Th. novellus</i>	Почтинокки			6-выше	8-9	Слабо развивается на средах с тиосульфатом, хорошо на органическом веществе
<i>Th. intermedius</i>	0,5x (1,0-2,0)	тиосульфат		1,9-7,0	4,0	Добавление органики стимулирует рост
<i>Th. perometabolis</i>	0,5x (1,0-2,0)			2,8-8,0	6,9	Не способен к автотрофному росту
<i>Th. trautweinii</i>	0,5x(1,0-2,0), шесть-восемьжгутиков	тиосульфат				Факультативный аэроб, хорошо развивается на органических средах (по некоторым данным исключен из рода <i>Thiobacillus</i> отнесен к гетеротрофам)

Среди них имеются облигатные и факультативные аэробы. Морфологически они представляют собой мелкие палочки примерно тех же размеров, что и автотрофные тионовые, некоторые почти кокковидны, могут быть безжгутиковыми и неподвижными.

Серобактерии. Это сборная группа бесцветных организмов, часто довольно сложных и разнообразных по строению, характерными особенностями которых являются развитие в присут-

ствии сероводорода и способность откладывать внутри клеток капли серы. Серобактерии осуществляют реакцию окисления сероводорода до свободной серы: $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^\circ$. Откладываемые при этом в клетках капли серы хорошо различимы под микроскопом. При избытке сероводорода клетки бывают буквально заполнены каплями серы, а при его недостатке окисляют часть накопленной серы до серной кислоты: $\text{S}^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$. Две основные формы серобактерий - нитчатые и одноклеточные. Нитчатые серобактерии, морфологически больше напоминающие водоросли, представлены родами *Beggiatoa* (нити имеют диаметр от 1,5 до 35 мкм, не прикреплены к твердой поверхности, характерны для стоячих вод) и *Thiothrix* (нити одним концом прикреплены к твердой поверхности, характерны для текучих вод). Из одноклеточных наиболее известны бактерии рода *Thiospirillum*.

Фотосинтезирующие анаэробные серобактерии окисляют сероводород и серу в условиях, отраженных в их названии - в анаэробных условиях на свету. Осуществляют фотосинтез, используя в качестве доноров водорода (в отличие от фотосинтеза растений и сине-зеленых водорослей), восстановленные соединения серы (H_2S) и органические вещества; кислород при этом не выделяется. Распространены в почвах и водах. Обычно это окрашенные организмы. Представители: род *Chlozobium* (зеленые серобактерии, могут образовывать огромные колонии, напоминающие войлок), род *Chromatium*.

В последнее время в сульфидных рудах, особенно в зоне окисления пирит-содержащих руд и отвалов, а также в кислых термальных водах обнаружен ряд термофильных бактерий (*Sulfolobus*, *Ferrolobus*, *Sulfobacillus*, подобные тиобациллам и др.), окисляющих сульфидные минералы, серу, закисное железо, т.е. осуществляющих процессы, подобные тионовым бактериям при кислом рН, но при температуре 45-80°C. Например, микоплазмоподобный организм *Ferroplasma*, выделенный из кислых вод горячего источника Йеллоустоунского национального парка, окисляет элементарную серу, двухвалентное железо, халькопирит и молибденит при температуре 45-79°C и рН=2-3.

Бактерии *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, выделенные из зон спонтанного разогрева руды Николаевского медно-цинково-колчеданного месторождения Восточного Казахстана, представляют собой неподвижные палочки размером (0,6-0,8) x (1,0-3,0) мкм (иногда до 6,0) с округлыми или заостренными концами. Это аэробные, факультативно-термофильные, факультативно-автотрофные, ацидофильные бактерии. По способности к окислению закисного железа, сульфидных минералов и серы сходны с *A. ferrooxidans*, но отличаются строением клеточной стенки, термофилией, способностью образовывать споры.

Микроорганизмы, восстанавливающие сульфаты. Эти бактерии, называемые также сульфатредуцирующими, являются высокоспециализированной физиологической группой, восстанавливающей сульфаты до сероводорода в анаэробных условиях, осуществляя анаэробное дыхание. Они распространены в почвах, водах, геотермальных областях, особенно в глубинных водах районов нефтяных месторождений, донных отложениях, рудных месторождениях. Так, на территории России в ряде месторождений Северного Кавказа и Казахстана эти бактерии обнаруживаются в концентрации до 10^4 кл/мл, в Джезказганском месторождении - примерно в половине обследованных проб.

До недавнего времени выделяли два основных рода сульфатредуцирующих бактерий: *Desulfovibrio* - неспорообразующие (представители *D. desulfuricans*, *D. gigas*) и *Desulfotomaculum*-спорообразующие (представители *D. antarcticum*). Наиболее типичная форма этих бактерий — вибрион, но иногда они могут и не иметь искривлений, а могут иметь форму закрученных нитей. Клетки *D. desulfuricans* представляют собой слегка искривленные палочки размером (0,5 - 1) x (1-5) мкм с одним полярным жгутиком, очень подвижные, обычно одиночные, но часто соединены в пары или короткие цепочки. Питательные потребности сульфатредуцирующих бактерий весьма просты, до 1960 г, господствовало убеждение в их автотрофности. Однако в природных условиях бактерии проявляют активность лишь в присутствии органического вещества. Сейчас доказано, что у этих

бактерий в высшей степени разобщены энергетический и конструктивный обмен; их относят к хемолитогетеротрофам. Бактерии строго анаэробны. Диапазон значений pH 4,9-8,1. Важное условие развития - низкий окислительно-восстановительный потенциал $-rH_2 = 3,0 + 20,8$. Сульфатредуцирующие бактерии могут обходиться очень малой концентрацией важнейшего для них вещества - сульфата (измеряемой несколькими миллиграммами в литре), могут жить в высокоминерализованных подземных водах, в рапном озере (переносят высокие концентрации ионов Cl - до 60-72 г/л), толеранты к высоким концентрациям растворенного серо-водорода (до 800 мг/л).

В последнее время выделены новые сульфатредуцирующие бактерии (например, рода *Desulfomonas*), среди которых много необычных по морфологии и свойствам, что вызывает необходимость пересмотра их систематики.

2.3. Микроорганизмы, окисляющие и восстанавливающие железо и марганец

Их традиционно относят к группе железобактерий. Железобактерии весьма многообразны; среди них можно выделить группу микроорганизмов, окисляющих железо в слабокислой, нейтральной или щелочной среде и группу облигатных ацидофильных бактерий.

Первая группа микроорганизмов - наиболее многочисленная и распространенная в природе - представляет собой собственно железобактерии, названные так за их способность образовывать оформленные осадки железа. Железобактерии неоднородны в физиологическом отношении: среди них есть разнообразные гетеротрофные бактерии (нитчатые с чехлом, почкующиеся и др.), фототрофы, микроводоросли.

Поскольку, весьма различны условия жизнедеятельности этих организмов, различны и области их распространения. Основные места развития железобактерий - это области выхода подземных и почвенных вод на дневную поверхность (здесь при благоприятных условиях они могут составлять до 70% всей

микрофлоры), иловые отложения (на границе между донными отложениями и водной массой), заболоченные почвы. Большое количество железобактерий обнаружено в месторождениях железных и железомарганцевых руд. Надо иметь в виду, что не все железобактерии способны окислять закисные соединения марганца.

Морфологически среди железобактерий выделяют одноклеточные и нитчатые формы. К одноклеточным относятся семейство *Siderocapsaceae* - типовой род *Siderocapsa* (*Arthrobacter*) - отличающееся большой морфологической вариабельностью, и семейство *Metallogeniaceae*, представляющее собой мелкие кокковидные клетки, способные к прорастанию в тонкие нити и к почкованию - размеры их варьируют в широких пределах: от 0,05 до 1,5 мкм в диаметре. Микроорганизмы семейства *Metallogeniaceae* являются строгими аэробами и микроаэрофилами. Сюда относятся роды *Metallogenium* и *Siderococcus*. К этому же семейству относят и давно открытые бактерии рода *Gallionella*. Упомянутые три рода бактерий относят сейчас к группе микоплазм - организмов, лишенных клеточной стенки и потому весьма изменчивых по форме. Это свободно живущие, организмы, способные к паразитированию на других эукариотных и прокариотных организмах.

Характерными окислителями марганца являются бактерии рода *Metallogenium* (М). Так, бактерии *M. symbiolicum*, развивавшиеся только в симбиозе с грибом в присутствии закисного марганца, выглядели как «паучок», образованный нитями, покрытыми окислами марганца и расходящимися из одного центра.

Нитчатые формы железобактерий представлены родами *Spirothrix*, *Zeptothrix*, *Sphaerotilus* и др. Примером «классической железобактерии» могут служить бактерии рода *Zeptothrix* (Z) - *Z. ochracea*, выделенные еще Виноградским в 1888 г. Эти бактерии образуют цепочки клеток, боковая поверхность которых выделяет гидроокислы железа, образуя цилиндрический чехол, одевающий всю нить. Чехол гладкий, равномерной толщины по всей длине нити, нацело растворяется в соляной кислоте. Внутрен-

ний диаметр чехла I мкм, наружный - 2-3 мкм. Чем толще становится чехол, тем более затрудняется доступ к клеткам закисного железа, кислорода и других необходимых веществ. Бактериальные клетки как бы «линяют» - медленно выползают наружу, покидая старые чехлы, и одеваются новыми чехлами.

Характерные условия развития железобактерий: pH=5-7,5; окислительно-восстановительные условия могут изменяться в широких пределах (Eh от +20 до 630-700 мВ), но в растворе должны быть определенные концентрации закисного железа и кислорода; концентрация последнего может варьировать от 10 мг/л до следовых количеств; температура может быть понижена до 18-4°C иногда и ниже. Концентрируемые железобактериями элементы - железо и марганец в закисной форме - могут содержаться в растворах и в весьма незначительных концентрациях (порядка 0,1 мг/л) вместе с тем отлагаемые ими окислы железа могут составлять до 90% их сухого веса.

Облигатные ацидофильные бактерии окисляют двухвалентное железо в кислой среде. В основном они уже рассмотрены в разделе 2.2, поскольку окисляют не только железо, но и серу - сульфидную, элементарную и др. Это бактерии *A. ferrooxidans*, термофильные бактерии родов *Sulfolobus*, *Sulfobacillus* и др. К этой группе относятся и обнаруженные в ряде медноколчеданных месторождений (Дегтярское, Кафанское, Алавердское, Ахтальское) бактерии *Leptospillum ferrooxidans*. Они представляют собой мелкие вибрионы с одним полярным жгутиком, строгие автотрофы, мезофилы, активно окисляют железо при pH=1,5-4,5 (оптимум 2,5-3,0). Эти бактерии не окисляют серу и ее восстановленные соединения. Они участвуют в окислении сульфидных минералов (пирит, халькопирит) лишь в случае присутствия в среде ионов двухвалентного железа.

Микроорганизмы, восстанавливающие железо и марганец. Восстанавливать железо и марганец (или один из этих элементов) до двухвалентного состояния способны многие прокариотные и эукариотные микроорганизмы: аэробные и факультативно анаэробные бактерии, грибы, актиномицеты. Жизнедеятельность этих

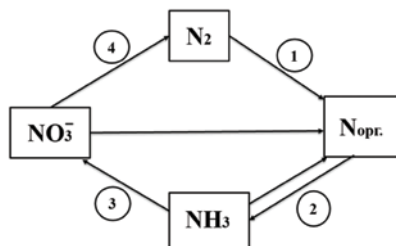
микроорганизмов понижает окислительно-восстановительный потенциал среды, что весьма благоприятствует восстановлению железа и марганца. Микрофлора, восстанавливающая железо и марганец, широко встречается в почвах, озерах, марганцевых месторождениях. Неспецифически действующие микроорганизмы выделяют продукты обмена (сероводород, органические кислоты и др.), способствующие восстановлению металлов.

Наряду с ними есть и микроорганизмы, специфические для рассматриваемых восстановительных процессов. Характерными восстановителями железа и марганца являются многие факультативно анаэробные бактерии родов *Pseudomonas* и *Bacillus*. Представители рода *Bacillus* - *B.circulans* и *B.polymyxa*- активные подвижные палочки (первые - слегка искривленные с закругленными концами или заостренные размером (0,5-0,7) x (2,0-5,0) мкм, вторые - размером (0,6-1,0) x (2,0-7,0) мкм, обычно не образующие цепочек; аэробны, факультативные анаэробы; оптимальная температура развития 28-30°C. Недавно сообщено о выделении из болотной почвы псевдомонады, способной восстанавливать железо молекулярным водородом.

Схема участия микроорганизмов в превращениях азота представлена на рис. 2.3.1. Выделяют четыре важнейших характерных процесса и соответственно четыре группы микроорганизмов.

Многие микроорганизмы (различные виды бактерий родов *Clostridium*, *Azotobacter*, *Rhizobium*, некоторые актиномицеты, сине-зеленые водоросли, или цианобактерии, среди которых имеются аэробы и анаэробы, обладают способностью усваивать молекулярный азот и строить из него все азотсодержащие соединения клетки (процесс 1) - это группа азотфиксаторов.

Многие бактерии, грибы и актиномицеты осуществляют процесс разложения азотсодержащих органических соединений с образованием аммиака - аммонификацию (процесс 2).



2.3.1. Схема участия микроорганизмов в превращениях азота
 1 - азотфиксация; 2 - аммонификация; 3 - нитрификация;
 4 – денитрификация.

Среди бактерий-аммонификаторов встречаются некоторые аэробы родов *Bacillus* и *Pseudomonas*, анаэробы рода *Clostridium*. Бактерии-нитрификаторы осуществляют нитрификацию (процесс 3) - окисление аммиака до нитратов, используя этот процесс в качестве источника энергии. Окисление сопровождается ассимиляцией углекислоты. Бактерии-нитрификаторы осуществляют нитрификацию (процесс 3) - окисление аммиака до нитратов, используя этот процесс в качестве источника энергии. Окисление сопровождается ассимиляцией углекислоты. Нитрификаторы - это хемолитоавтотрофные бактерии, являющиеся облигатными автотрофами и облигатными аэробами. Нитрификация проходит в две стадии: первую - окисление аммиака до нитрита: $NH_3 \rightarrow NO_2^-$ осуществляют нитрозные бактерии родов *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus* и др; вторую - окисление нитрита до нитрата $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$ бактерии родов *Nitrobacter*, *Nitrococcus* и др.

Бактерии рода *Nitromonas* - мелкие, овальной формы, бесспорные, на конце тела имеют один жгутик или пучок жгутиков; бактерии рода *Nitrobacter* - очень мелкие яйцевидные клетки.

Восстановление нитратов до элементарного азота с сопряженным окислением органических веществ до углекислого газа и воды (процесс 4) - денитрификацию - осуществляют хемоорганогетеротрофные бактерии. Они могут быть аэробами и анаэробами; при этом в анаэробных условиях процесс обычно идет более интенсивно. Денитрификаторами являются многие виды

Pseudomonas (Ps. denitrificans), *Micrococcus (M.denitrificans)*, *Bacillus* и др. Один не совсем обычный денитрификатор уже рассматривался в разделе 2.2. - это автотрофные тионовые бактерии - *Th. denitrificans*

Надо заметить, что сам по себе процесс восстановления нитратов свойственен всем микроорганизмам, использующим нитраты в качестве источника азота для конструктивных целей. Однако в специфическую группу денитрификаторов включают лишь те организмы, для которых процесс денитрификации имеет энергетическое значение.

2.4. Другие виды микроорганизмов

В 1971 г. из месторождения окисленной сурьмяной руды Н.Н. Ляликова выделила новый автотрофный организм *Stibiobacter nov. gen. nov. sp* (новый род, новый вид), впоследствии обнаруженный также в Тырнаузском месторождении молибдено-шелитовых руд (Северный Кавказ). Это мезофильный организм, получающий энергию при окислении трехоксида сурьмы до пятиоксида, развивающийся при оптимальном значении рН 7,5-7,8. Трехокись сурьмы может получаться из антимонита Sb_2S_3 при окислении последнего тионовыми бактериями.

В слабокислых и нейтральных средах (при $pH > 5$) в месторождениях полезных ископаемых широко распространены разнообразные гетеротрофные микроорганизмы. Некоторые из них уже рассмотрены в этой главе (некоторые железобактерии, денитрифицирующие бактерии и др.).

Еще в 1911-1912 гг. была отмечена способность многих гетеротрофных организмов (бактерий, дрожжей, мицелиальных грибов, водорослей) разлагать силикатные минералы. Разложение алюмосиликатов сопровождается переходом в раствор целого ряда элементов, в том числе кремния, алюминия, урана, бериллия и др. В 1939 г. В.Г. Александров выделил названные силикатными бактерии *Bacillus mucilaginosus*. Это спорообразующие палочки размером (1,2-1,4)х(4,2-6) мкм, имеющие капсулу значительно больших размеров (в среднем 13,4 х 22,8 мкм). Бактерии лучше

размножаются в аэробных условиях (факультативно анаэробны), в нейтральной или слабокислой среде (оптимальный pH 6,8-7,2 минимальный 3,8-5) при температуре 25-30°C.

Многие микроорганизмы участвуют в преобразовании соединений фосфора. Можно выделить следующие основные процессы:

- минерализация органического фосфора до солей фосфорной кислоты;

- превращение фосфатов из малорастворимых форм в более растворимые;

- восстановление фосфатов (бактерии могут осуществлять этот процесс в анаэробных условиях) вплоть до образования фосфорного водорода.

Вообще надо сказать, что гетеротрофные микроорганизмы руд и горных пород изучены пока недостаточно, отмечается распространённость бактерий родов *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Aeromonas*, *Aerobacter* и др.

2.5. О геологической деятельности микроорганизмов

В подвергшихся микробиологическому обследованию рудных месторождениях обнаружена разнообразная микрофлора, представленная микроорганизмами всех типов. Бактерии, грибы, актиномицеты, простейшие населяют различные экологические ниши месторождений и осуществляют жизнедеятельность в самых разнообразных условиях.

Здесь имеются фото- и хемо-, лито- и органо-, авто- и гетеротрофы, аэробы и анаэробы, кислото- и щелочелюбивые организмы и т.д. Приведем несколько примеров микробиологического обследования месторождений.

В табл. 2.5.1 приведены результаты количественного определения некоторых групп микроорганизмов на 10 месторождениях медных руд Болгарии.

В отвалах медных руд болгарского месторождения «Влайковврых» обнаружены следующие микроорганизмы: тионовые бактерии (*A.ferrooxidans*, *A.thiooxidans*, *T.thioparus*, *T.denitrificans*), различные серобактерии (бесцветные, зеленые

и пурпурные), железобактерии (*Gallionella*, *Zeplothrix*), сульфатредуцирующие бактерии (*Desulfovibrio*), другие гетеротрофные бактерий (*Bacillus*, *Enterobacter*, *Aerobacter*, *Pseudomonas*, *Coulobacter* и др.), грибы и дрожжи (*Codosporium*, *Penicillium*, *Trichosporon*, *Rhodotorula* и др.), микроскопические водоросли (*Ulothrix*) и простейшие (*Ameba*, *Evglena*, *Eutrepia*).

В золотоносных месторождениях Казахстана наблюдается слабое развитие группы тионовых бактерий, но значительное разнообразие гетеротрофных микроорганизмов, среди бактерий - больше всего рода *Bacillus*, среди грибов – *Penicillium*. Так, при микробиологическом обследовании трех золоторудных месторождений выделено соответственно 280, 250 и 240 штаммов бактерий, 9 и 12 - актиномицетов, 93 и 87 - грибов, 200 - грибов и актиномицетов (для третьего из обследованных месторождений приведено суммарное число штаммов грибов и актиномицетов).

В одном из урановых месторождений Венгрии выделено 12 видов грибов (*Aureobazidium pullulans*, *Fusarium oxysporium*, *Penicillium nigricans*) и 18 видов водорослей, причем видовой состав грибов изменялся с глубиной. При обследовании сподуменового месторождения тионовые бактерии обнаружены в 28-100, нитрифицирующие - в 10-30, денитрифицирующие - в 14-100, аэробные бактерии - в 60-100, анаэробные - в 12-34, микроскопические грибы - в 25-42% от общего числа проб в зависимости от места отбора образцов.

Однако, в месторождениях полезных ископаемых условия часто близки к экстремальным, причем неблагоприятными могут быть значения сразу нескольких факторов - двух-трех и более. Поэтому возникают следующие важные вопросы: являются ли обнаруживаемые микроорганизмы исконными обитателями месторождений, либо они случайно занесены, например, током воды или воздуха, возможно, при бурении скважин или при отборе проб; осуществляют ли микроорганизмы месторождений активную жизнедеятельность, либо находятся в состоянии, близком к анабиозу; каковы качественно и количественно результаты деятельности этих микроорганизмов?

Таблица 2.5.1.
Количественное соотношение видов микроорганизмов в различных типах месторождений

Наименование месторождения	рН	Количество организмов в пробе, кл/мл							
		<i>Ac. ferrooxidans</i>	<i>Ac. thiooxidans</i>	Денитрифицирующие	Окисляющие $S_2O_3^{2-}$ при нейтральном рН	Сапрофитные бактерии	Сульфатредуцирующие бактерии	Мицелиальные грибы	Актиномицеты
Влайков врых	1,9-3,9	10^4-10^5	10^2-10^5	$0-10^2$	$0-10^2$	$0-10^3$	$0-10$	$0-10^3$	$0-10^2$
Ельшица	1,9-5,3	10^3-10^7	$10-10^6$	$0-10^3$	$0-10^4$	$10-10^5$	$0-10^2$	$10-10^4$	$0-10^3$
Радка	2,1-5,7	10^2-10^7	$1-10^5$	$0-10^5$	$0-10^6$	$1-10^6$	$1-10^4$	$10-10^5$	$0-10^3$
Цар Асен	2,3-5,3	10^2-10^7	$10-10^4$	$1-10^4$	$1-10^4$	$10-10^5$	$1-10^3$	$10-10^4$	$0-10^3$
Медет	2,7-6,4	$1-10^6$	$0-10^4$	$10-10^5$	$10-10^6$	10^2-10^6	$10-10^4$	10^2-10^5	$10-10^4$
Елаците	2,6-6,5	$1-10^6$	$0-10^5$	$10-10^6$	$10-10^6$	10^2-10^6	$1-10^5$	$10-10^5$	$1-10^5$
Челопеч	2,5-6,3	$1-10^6$	$0-10^5$	$1-10^5$	$1-10^6$	$10-10^6$	$1-10^5$	$10-10^5$	$0-10^5$
Издремец	3,7-6,9	$0-10^4$	$0-10^3$	10^2-10^6	$10-10^4$	10^3-10^6	$10-10^3$	10^2-10^6	$10-10^5$
Росен	3,2-5,7	$1-10^5$	$1-10^5$	10^2-10^5	10^3-10^6	10^2-10^6	$10-10^5$	10^3-10^6	$10-10^4$
Граматиково	1,9-5,9	$1-10^7$	$0-10^6$	$0-10^5$	$0-10^5$	$10-10^6$	$0-10^3$	$10-10^6$	$0-10^4$

В ряде случаев получены доказательства, что микроорганизмы являются исконными и весьма древними обитателями месторождений, осуществляют активную жизнедеятельность на протяжении геологических периодов, а иногда и в настоящее время, и результаты этой деятельности имеют геологические масштабы.

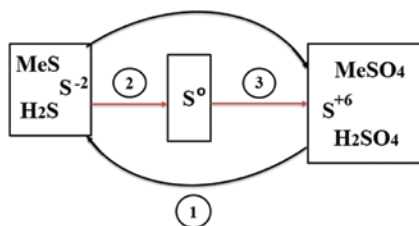
Рассмотрим основные направления геологической деятельности микроорганизмов на примере бактерий, участвующих в преобразовании серы и ее соединений. Сера - довольно распространенный элемент, встречающийся в земной коре и океанах, Основные формы существования неорганической серы в природе:

- элементарная сера S^0 ;
- восстановленная сера сероводорода и сульфидов S^{2-} ;
- окисленная сера сульфатов S^{6+} ;

Сульфидные руды - важнейшее сырье для получения цветных и редких металлов. Сера постоянно подвергается динамическим изменениям за счет переноса ее между геосферами: атмосферой, гидросферой, литосферой. Упрощенная схема участия микроорганизмов в превращениях неорганических соединений серы представлена на рис. 2.5.1.

Процесс I - сульфатредукция - восстановление окисленной серы сульфатов до сероводорода. В настоящее время имеются надежные доказательства биогенной природы образования сероводорода в результате деятельности сульфатвосстанавливающих бактерий. При доказательстве биогенной природы процесса обычно наиболее сложен вопрос об органическом веществе, поскольку эти бактерии могут использовать лишь относительно простые органические вещества.

Рис. 2.5.1. Схема участия микроорганизмов в превращениях минеральной серы:



- 1- восстановление сульфатной серы до сероводорода;
- 2- окисление сероводорода до элементарной серы;
- 3- окисление элементарной серы до сульфатной;
- 4- окисление сульфидной серы до сульфатной.

В специально поставленных экспериментах биогенное образование сероводорода наблюдали в присутствии единственного источника органического вещества - руды Джекказганского месторождения. Биогенное образование сероводорода значительных скоростей (до 28 мг/кг сут) достигает в поверхностных горизонтах донных отложений соленых и пресных озер. Экстенсивность процесса определяется, прежде всего, запасами сульфатов. Концентрации биогенного сероводорода могут быть весьма значительны - 450-800 мг/л (в нефтяных месторождениях, вблизи донных отложений). Образование сероводорода - первое звено в цепи диагенетических преобразований восстановленных соединений серы в осадках.

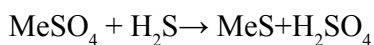
Процесс 2 - окисление сероводородной серы до элементарной. Для осуществления его в лабораторных условиях требуется нагрев до 500-700°C. В природе этот процесс протекает при нормальной температуре за счет деятельности разных групп серобактерий. Следует напомнить, что около 90% серных залежей образовались осадочным путем, и еще Б.Л. Исаченко утверждал, что задача выяснения условий первичного или вторичного залегания серы может быть решена совместными усилиями геологов и микробиологов. Получены данные об активном участии в процессе окисления сероводорода автотрофной тионовой бактерии *T. thio-parus*, миксотрофных тионовых бактерий *T. intermedius*, *T. trautweinii*; имеют значение также другие серобактерии (на мелководье в окислении участвуют окрашенные серобактерии). Биогенное окисление сероводорода тионовыми бактериями происходит на стыке аэробной-кислородной и анаэробной-сероводородной зон со скоростью до 100 мкг/л.сут, что приводит к отложению сингенетической серы. Отложение вторичной по отношению к окружающим породам, (эпигенетической) серы, возможно, за счет окисления поднимающегося по тектоническим трещинам сероводорода в месте контакта с поверхностными кислородсодержащими водами. Предположительно таким путем образовались залежи серы в Средней Азии (Шор-Су, Гаурдак) и солянокупольные месторождения Мексиканского залива в США.

На некоторых серных месторождениях (Роздольское, Шор-Су, Гаурдакское) более или менее резко выражено сернокислотное выветривание: $S \rightarrow H_2S_4$ (процесс 3): причем развивается оно при попадании сероносных пород в зону контакта с поверхностными водами. Оказалось, что экологические условия на участках выветривания хорошо согласуются с условиями жизнедеятельности тионовых бактерий *A. thiooxidans*. Так, на Роздольском месторождении сероносные породы при выходе на дневную поверхность имеют рН 0,4-4,0, что хорошо увязывается с пределами кислотности для развития *A. thiooxidans*. В породах и шахтных водах месторождения Г.И. Каравайко обнаружил эти бактерии, для которых реакция окисления серы является энергетической, в количестве 10^3 - 10^5 кл/г (мл).

За последние 10-15 лет достаточно полно выяснена роль микроорганизмов в выветривании сульфидных месторождений. Выветривание наблюдается в поверхностных горизонтах, где неустойчивые сульфидные минералы постепенно заменяются более инертными - сульфатами, окислами. Глубина зоны окисления обычно определяется нижней границей, до которой доходят кислородсодержащие воды. В этих горизонтах образуются серная кислота и растворимые сульфаты цветных и редких металлов, которые затем выносятся из зоны окисления. Микробиологическое обследование ряда сульфидных месторождений в странах СНГ (медные, никелевые, цинковые, полиметаллические на Урале, Кольском полуострове, в Армении, Узбекистане, Казахстане, Грузии), и за рубежом, показало тесную связь между развитием зоны окисления и деятельностью тионовых бактерий, особенно *A. ferrooxidans*, осуществляющих окисление сульфидной серы до сульфатной - процесс 4 (здесь не приводятся промежуточные продукты превращений, а лишь начальный и конечный).

Процесс обычно начинается микроразнонально, где населяющие микроразноналы бактерии создают благоприятную для своей жизнедеятельности кислотность среды. Бактерии разносятся затем током воды; процесс окисления заметно активизируется при прохожде-

нии бактерии содержащих вод по трещинам, особенно, по мелко-раздробленной руде. Продукты окисления (хорошо растворимые в воде сульфаты металлов) выносятся из зоны окисления. Ниже зоны окисления содержание сульфидов металлов значительно повышено, зачастую оно в 3-4 раза выше, чем в залегающих ниже первичных рудах. Было высказано предположение о возможности образования сульфидов металлов за счет взаимодействия двух продуктов биогенного происхождения: сульфитов металлов, поступающих сверху из аэробной зоны, и сероводорода, поступающего снизу из анаэробной зоны:



Эта схема подтверждена в модельных экспериментах, где сульфиды металлов получили при помощи культур двух бактерий: тионовых и сульфатвосстанавливающих. Модель получила подтверждение на ряде сульфидных месторождений (примером могут служить сульфидные месторождения Пенсильвании, связанные с нефтяными залежами). На одном из месторождений, пробуравив скважину в месте встречи вод, несущих сульфат цинка (полученный при окислении сфалерита тионовыми бактериями), и сероводородных вод, наблюдали образование сульфида цинка. Сейчас образование многих стратиморфных месторождений цветных металлов связывают с деятельностью бактерий.

Бактериальные клетки и остатки других микроорганизмов обнаруживают в шлифах и препаратах древнейших пород, во всяком случае, в докембрийских отложениях. Бактерии существовали и функционировали одновременно с образованием первых осадочных пород. При этом литотрофные бактерии могли использовать вещества, выделяющиеся в поствулканической деятельности: водород, окись углерода, метан, аммиак, соединения серы. Учитывая, что некоторые из бактерий являются анаэробами, легко допустить, что они находили условия для своего развития и в древнейшие периоды истории Земли. На современных вулканах также наблюдается обильное развитие литотрофных бактерий. Длительность действия бактериально-

го фактора на Земле в совокупности с высокой интенсивностью превращения веществ микроорганизмами (высокие скорости их размножения, высокая интенсивность обменных процессов, большие суммарные количества одновременно живущих организмов) позволяют говорить о геологических масштабах деятельности этих микроскопически малых существ.

Сделанный выше краткий анализ геологической деятельности бактерий цикла серы позволяет выделить три основных направления:

- интенсивное разрушение первичных минералов (сульфидов);
- образование минералов - простых веществ (серы), сульфатов, сульфидов;
- формирование вод зоны гипергенеза и ореолов рассеяния элементов.

Таким образом, микроорганизмы участвуют в рудообразовании и рудоразрушении а также влияют на состав рудничных и шахтных вод.

Изучение биогенного образования сероводорода - основного восстановителя и осадителя урана в природных условиях на участках формирования гидрогенных месторождений промышленного значения - имело большое значение для выяснения генезиса этих месторождений. (Сейчас формирование таких месторождений рассматривается как результат наступления рудоформирующих вод (содержащих U в концентрации – 10^{-6} - 10^{-4} г/л и сульфат-ионы в концентрации 10-50 мг/л и более), продвигающихся по горизонтам водопроницаемых горных пород или по тектоническим зонам, в подходящие геологические структуры (антиклинали, купола, некрупные горсты) с резко-восстановительной сероводородной обстановкой, где накапливаются значительные количества жидких или газообразных углеводородов. На рис. 2.5.2 и 2.5.3 приведены примеры таких типичных геолого-гидрогеохимических условий. Сейчас признана причастность сульфатредуцирующих бактерий к генезису урано-битумных, урано-угольных и других гидрогенных месторождений урана. Изучаются также микробиологические

аспекты процессов переформирования и разрушения урановых месторождений. Анализируя различные геохимические обстановки (по составу растворенных ионов, газов, pH и т.д.) с точки зрения благоприятности или неблагоприятности для водной миграции урана, необходимо учитывать возможность деятельности тех или иных групп микроорганизмов. Так, если имеется сульфидно-урановое оруденение любого генезиса, то с наступлением окислительной обстановки возможно окисление сульфидов (пирита, пирротина) и закисного железа под действием автотрофных тионовых бактерий. Образование серной кислоты и окисного железа может приводить к растворению и миграции урана, например, в виде комплексных ионов с сульфатами: $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$.

Таким образом, деятельность бактерий цикла S приводит в одних условиях к разрушению минералов и переходу в раствор меди, цинка, урана, кадмия, таллия и других металлов, в других - к образованию минералов этих металлов - сульфидов железа, меди, цинка, окислов урана. Такая деятельность микроорганизмов цикла S не является чем-то исключительным. Так, взаимный переход закисной и окисной форм Fe и Mn ($\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ и $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$) при участии микроорганизмов цикла Fe и Mn также в одних условиях приводит к осаждению минералов этих металлов (сейчас показана биогенная природа осадочных железных руд и железо-марганцевых конкреций), в других - к их разрушению и водной миграции металлов.

В процессах минералообразования велико значение относительно немногочисленных, но уникальных по физиологии литотрофных организмов тионовых, сульфатвосстанавливающих, нитрифицирующих, железобактерий и др. Сопоставление полей устойчивости минералов с областью Eh-pH, в которой развиваются литотрофы, помогает составить предварительное представление о возможных в этих условиях ассоциациях минералов.

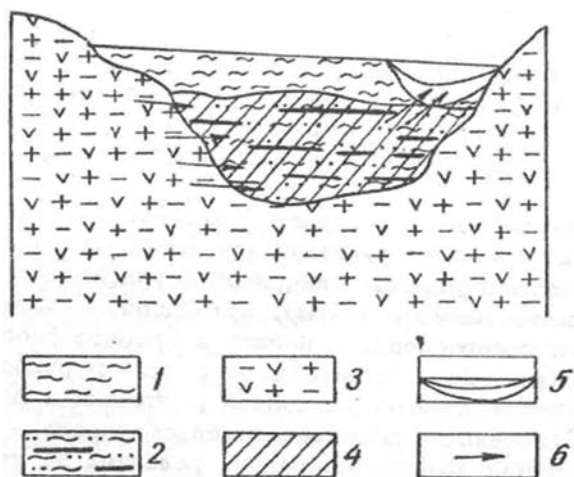


Рис. 2.5.2. Схема геологогидрогеохимических условий формирования гидрогенных урановых месторождений в депрессии, заполненной угленосными глинисто-песчаными отложениями, перекрытыми практически непроницаемыми глинами (экраном): 1-глины; 2-угленосные песчано-глинистые отложения; 3-комплекс трещиноватых и водоносных метаморфизованных осадочных, эффузивных и интрузивных горных пород; 4-сульфидно-урановое оруденение; 5-река и аллювий; 6-направление движения подземных вод.

Для лучшего понимания геомикробиологических процессов многого можно ожидать от изучения микрофлоры горных пород и ее участия в преобразованиях силикатных и алюмосиликатных минералов (поскольку с ними связано большинство элементов таблицы Менделеева), которое по существу только начато.

Вопросы биогенной деструкции многих минералов за счет окисления или восстановления элементов с переменной валентностью, входящих в состав минералов, или за счет действия метаболитов микроорганизмов (биогенное кислотообразование серной, азотной и некоторых органических кислот, биогенное щелоче- и содообразование) изучены довольно хорошо.

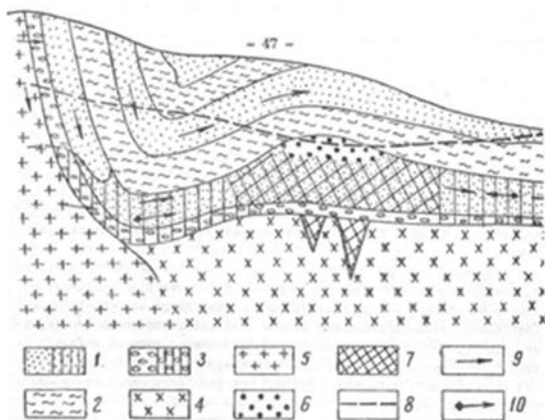


Рис. 2.5.3. Схема типичных геологогидрохимических условий формирования гидрогенного месторождения с коренным сульфидным и урановым оруденением: 1-песок (а-окисленный, б-неокисленный); 2-серые глины; 3-базальтовый конгломерат (а-окисленный, б-неокисленный); 4- метаморфизованные осадочные и эффузивные горные породы; 5- граниты; 6- залежь углеводородных газов или нефти; 7-коренное сульфидное и урановое оруденение; 8-линия, соответствующая поверхности Земли (после эрозии горных пород предгорий) в начале разрушения залежи углеводородов и оруденения с частичным временным переотложением рудных концентраций; 9 - направление движения подземных вод; 10-направление движения газообразных и жидких углеводородов (газа и нефти).

Например, нередко наблюдается разрушение известковых пород под влиянием микроорганизмов - нитрификаторов, нефелина и плагиоклаза под влиянием биогенных кислот; кварца под влиянием щелочей. Меньше известно об участии микроорганизмов в минералообразовании, в частности в глинообразовании. Иногда под действием бактерий и грибов возможно полное растворение минералов, иногда же лишь превращение; одних минералов в другие. Так, следствием жизнедеятельности силикатных микроорганизмов может быть вынос в раствор

щелочных, щелочноземельных металлов, кремния, алюминия, урана, бериллия и многих других элементов. Вместе с тем при неполном разложении алюмосиликатов и неравномерном выносе входящих в его состав химических элементов алюмосиликаты не только разрушаются, сколько превращаются в другие минералы.

Вообще значение деятельности гетеротрофных микроорганизмов для геомикробиологических и геотехнологических процессов трудно переоценить, поскольку весьма многообразны соединения металлов с органическими веществами, среди которых есть как хорошо растворимые в водной среде, так и нерастворимые. Для некоторых железобактерий установлен факт использования ими органической части комплексоорганических соединений железа. В месторождениях медных руд обычно во вмещающих породах много органических веществ, а в водах - много медноорганических комплексов. Изучается участие гетеротрофных микроорганизмов в образовании растворимых органических соединений урана в нейтральной и щелочной средах.

Изучение деятельности углеводородоксилирующих микроорганизмов в месторождениях каустобиолитов позволяет разобраться в природе метанообразования, метаноокисления и в других процессах.

Чрезвычайный интерес для развития микробиологического выщелачивания представляют данные об участии микроорганизмов и их метаболитов в окислении либо восстановлении элементов с переменной валентностью. Сейчас имеются некоторые данные не только по S, N, Fe, Mn, но и по Cu, Sn, Se, U, Sb, As, Cr, Mo.

Нужно оговориться, что вопрос о геологической деятельности микроорганизмов не так прост, как может показаться из-за чрезвычайно сжатого изложения данного материала. Обнаружение на месторождении, тех или иных микроорганизмов способных в принципе осуществлять тот или иной имеющий или имевший место ранее геологический процесс, еще вовсе не является доказательством их значимого участия

в данном процессе. Необходимо установить их активное участие в процессе; определить соответствие экологических условий условиям их активной жизнедеятельности; установить наличие ингредиентов, подтверждающих их деятельность (субстратов и метаболитов); особенно важно охарактеризовать количественно долю их участия в природных процессах *insitu*, что может быть выполнено при использовании методов динамической геомикробиологии. Так, интенсивность биогенной сульфатредукции, биогенного окисления сероводорода в ряде случаев изучена непосредственно в природных условиях с применением метода меченых атомов. Однако даже если биогенная природа того или иного процесса доказана в принципе, в каждом конкретном случае следует рассматривать все возможности образования продукта, например, возможности образования или окисления сероводорода чисто химическим путем.

Понимание геологической деятельности микроорганизмов необычайно важно для теории и практики геотехнологического выщелачивания металлов, где технологический процесс осуществляют непосредственно в месторождении и где он как бы накладывается на природные процессы, в связи с чем особенно важно знание механизмов и путей управления этими природными процессами.

ГЛАВА III.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БАКТЕРИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

3.1. Теоретические основы бактериального окисления сульфидных минералов

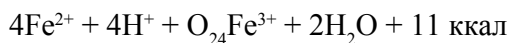
Рудные месторождения, особенно месторождения сульфидных руд, являются благоприятной экологической нишей для активной жизнедеятельности специфичных микроорганизмов, так как в них постоянно протекают геохимические процессы, в которых участвуют элементы с различными химическими свойствами. Окислительные условия в рудных телах этих месторождений способствуют процессам окисления и выщелачивания сульфидных минералов, когда металлы и сера переходят в водорастворимое состояние и выщелачиваются. Ранее окисление сульфидных минералов рассматривалось как чисто химический процесс, в котором основные агенты – кислород воздуха и продукты окисления сульфидов – серная кислота и сульфаты металлов. Как известно, хороший окислитель сульфидов – сульфат закиси железа, взаимодействующий с ними по реакции:



Сульфат закиси железа, получаемый в результате этой реакции, в кислых растворах очень медленно окисляется до сульфата окиси железа. Однако в присутствии тионовых железоокисляющих бактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*A. ferrooxidans*) скорость окисления железа увеличивается в 180 тысяч раз. В рудных месторождениях, кроме этих микроорганизмов, встречаются другие, которые обитают в широком диапазоне pH (от 0,5 до 10) и населяют практически все экологические ниши месторождений сульфидсодержащих руд.

Тионовые микроорганизмы хемолитоавтотрофные, т.е. источниками электронов в энергетическом процессе с участием этих микроорганизмов являются не органические вещества, а система автотрофной ассимиляции углекислоты в органические вещества – основной тип питания бактерий.

Наиболее легко окисляемый субстрат для железooksисляющих бактерий – закисное железо, в кислой среде окисляющееся до оксидного:



Кроме закисного железа *A. ferrooxidans* в качестве энергетического источника используют также такие восстановленные соединения серы, как тиосульфаты $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, тритионаты $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, тетратионаты и элементарная сера, конечным продуктом окисления которых является сульфат-ион. Установлено, что бактерии *A. ferrooxidans* участвуют в окислении практически всех сульфидных минералов.

Основные условия существования и активной жизнедеятельности *A. ferrooxidans* – кислотность среды, ее температура, наличие воды и кислорода. Оптимальное значение pH среды для развития бактерий составляет 2...2,4, однако в природных рудничных водах эти микроорганизмы обнаруживаются даже при pH 1,2 и 7,6, но в этих условиях они неактивны. Среда с pH 9 для них летальная. Эти бактерии чрезвычайно толерантны к кислой среде. Они могут выдерживать концентрацию серной кислоты в растворе до 18 г/л и гибнут лишь при ее концентрации 22 г/л, т.е. при pH 0,3, в то время как внутри клетки pH поддерживается на уровне 4,8...5.

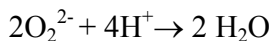
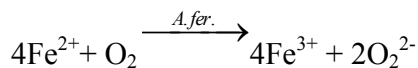
Бактерии *A. ferrooxidans* относятся к мезофилам, для которых оптимальная температура роста и развития 28...35°C, при 40°C прекращается их рост, а при 50°C они гибнут из-за денатурации белков.

Для нормального роста и развития бактерий требуется наличие в среде минеральных солей и, прежде всего, соединений азота и фосфора, которые используются бактериями в энер-

гетическом метаболизме. Как уже отмечалось, бактерии *A. ferrooxidans* повсеместно присутствуют в рудничных кислых водах сульфидных месторождений, угольных шахт и залежей урановых руд, содержащих пирит. Различия между природными штаммами *A. ferrooxidans* заключаются в основном в устойчивости к активной кислотности среды, тяжелым металлам, различным микроэлементам, а также в скорости окисления сульфидов и серы. Все эти различия адаптивного характера. Так, микроорганизмы, выделенные из кислых вод Дегтярско-го рудника, впоследствии после соответствующей адаптации использованы при выщелачивании арсенопирита, сфалерита, халькопирита и других сульфидных минералов. Способность железоокисляющих бактерий адаптироваться к изменяющимся условиям среды обитания важна для технологии БВ, так как микроорганизмы могут довольно легко приспособиться, например, к повышенному содержанию в среде тяжелых металлов (до 55 г/л меди, до 30...40 г/л цинка, до 8...12 г/л мышьяка). Это уникальное свойство бактерий позволяет использовать их в промышленном масштабе, например, при чановом выщелачивании в плотных пульпах.

Для аэробных бактерий (микроорганизмы *A. ferrooxidans*) присутствие кислорода в среде обязательно. Большая часть его поглощается клеткой с участием ферментных дыхательных систем. Другая, участвует в химическом процессе, при котором происходит окисление химических веществ клетки, например, S-групп белков.

У бактерий *A. ferrooxidans* электроны от внешнего энергетического субстрата (Fe^{2+} , сульфид) передаются по цепи переносчиков на молекулярный кислород с образованием воды:



Кроме переноса электронов в этом процессе используется освобождающаяся энергия путем ее трансформирования в химическую энергию фосфатных связей при синтезе АТФ из АДФ и неорганического фосфора.

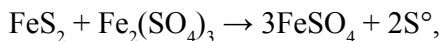
Таким образом, уникальное свойство тионовых железокисляющих бактерий участвовать в окислении таких неорганических субстратов, как двухвалентное железо, элементная сера и сульфидные минералы, позволяет использовать их при извлечении металлов из сульфидсодержащих руд. Для интенсификации их роста и повышения активности необходимо создать оптимальные условия для их жизнедеятельности, которые определяются параметрами процесса и свойствами выщелачиваемого продукта.

Вопрос о взаимодействии бактерий с сульфидными минералами в теории бактериального выщелачивания основной. Изучение этого взаимодействия важно не только для познания сложного механизма этого процесса, но и для интенсификации бактериальных окислительных реакций и управления ими. Трудности изучения объясняются тем, что помимо взаимодействия трех фаз (жидкой, твердой и газовой) в нем активно участвуют бактериальные клетки – живые организмы, которые для роста и обеспечения своей жизнедеятельности используют компоненты всех трех фаз. Кроме того, в этом взаимодействии находятся различные продукты метаболизма бактерий – неорганические и органические, действующие на биохимическом уровне.

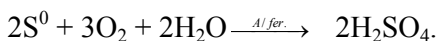
В настоящее время существует несколько точек зрения на роль микроорганизмов *A.ferrooxidans* в окислении и выщелачивании сульфидных минералов. Ранее считалось, что это происходит при участии микроорганизмов, в результате воздействия продуктов окисления сульфата закиси железа бактериями и серной кислоты, образующейся при бактериальном окислении сульфидной серы. Например, наиболее вероятны реакции бактериального окисления пирита с образованием сульфата закиси железа:



и элементарной серы:



которые затем окисляются бактериями до сульфата окиси железа и серной кислоты:



Таким образом, в результате реакций окисления сульфата закиси железа и элементарной серы образуются окислители сульфидных минералов – сульфат окиси железа и серная кислота. Кроме этих реакций при бактериальном окислении и выщелачивании сульфидных минералов на поверхность минералов воздействуют ферментные системы клеток. Это так называемый механизм прямого бактериального окисления сульфидов, или «прямой» механизм.

Бактерии окисляют сульфидные минералы даже в тех случаях, когда их железоокисляющие системы подавлены. Минералы при этом окисляются путем прямого воздействия микроорганизмов на элементы кристаллической решетки минералов. Приведенный механизм окисления сульфидных минералов считается определяющим, в то время как биохимические реакции окисления закиси железа, сульфидной и элементарной серы выполняют косвенную роль. Долю участия этих механизмов в окислении сульфидных минералов определить довольно трудно. Следует учитывать то, что реакции преобразования неорганических субстратов с участием микроорганизмов имеют одну и ту же природу, они непосредственно осуществляются на поверхности минерала или в жидкой фазе пульпы. Поэтому процесс бактериального окисления и выщелачивания минерального субстрата можно условно представить как взаимодействие:

- клеток и их метаболитов с элементами кристаллической решетки непосредственно на поверхности минералов;
- клеток с этими же элементами и продуктами метаболизма в жидкой фазе.

Первой стадией взаимодействия бактерий *A. ferrooxidans* с сульфидным субстратом является закрепление микроорганизмов на его поверхности, после чего начинается химическое превращение самого субстрата. Известно, что микроорганизмы способны закрепляться на любой поверхности. Адгезия их может происходить избирательно и неизбирательно, на положительно и отрицательно заряженных, на гидрофобных и гидрофильных поверхностях. Механизм их прикрепления генетически запрограммирован и чрезвычайно сложный. Считается, что ответственными за этот механизм являются плазмиды. При адгезии клеток могут иметь место самые различные виды взаимодействия, начиная от прикрепления за счет обычной липкости их слизистой капсулы и кончая взаимодействием электростатических сил.

Однако наличие бактерий на поверхности сульфидных минералов, фиксируемое визуально, еще не доказательство их участия в бактериальном окислении этой поверхности, ведь они закрепляются и на поверхностях, не используемых ими в качестве субстрата. Адгезия на поверхности сульфидов специфического характера и имеет глубокий биологический смысл, поскольку в этом случае минерал является субстратом – источником энергии для роста и жизнедеятельности бактерий. Следует также учесть, что при микробиологическом выщелачивании бактерии не только закрепляются на поверхности минерального субстрата, но и находятся в жидкой фазе пульпы, где окисляют закисное железо и элементную серу.

При бактериальном выщелачивании золотомышьяковых концентратов микроорганизмы, находящиеся в жидкой фазе пульпы, т.е. «свободно плавающие», потребляют не более 1% от общего количества поглощаемого пульпой кислорода. Это обстоятельство объясняется тем, что концентрация закисно-

го железа, являющегося субстратом для бактерий, которых в жидкой фазе пульпы содержится до $10^8 \dots 10^9$ кл/мл, составляет лишь 5% от общего количества железа, в то время, как содержание окисного железа доходит до 10...15 г/л. Поэтому, потребление кислорода жидкой фазой пульпы связано с бактериальным окислением закисного железа, перешедшего в раствор, в результате химического взаимодействия сульфата окиси железа с поверхностью сульфидных минералов. Эти бактерии потенциально активные и способны участвовать в окислении при наличии окисляемого субстрата.

Почти весь потребляемый при БВ концентратов кислород (95%) расходуется при непосредственном окислении сульфидных минералов закрепившимися на них клетками. На поверхности минералов бактерии закрепляются очень прочно. Так, при бактериальном выщелачивании золотомышьякового концентрата даже после трех отмывок потребление кислорода снизилось всего в 1,16 раза.

На твердой фазе пульпы при БВ золотомышьякового концентрата закрепляется обычно около 70-80% клеток и только 20-30% свободно «плавают» в жидкой фазе. Около 15-16% поверхности выщелачиваемого концентрата занято сорбированными бактериальными клетками, причем наиболее активно они сорбируются на арсенопирите, к выщелачиванию которого были адаптированы. В процессе непрерывного выщелачивания равновесная концентрация бактерий на твердой фазе достигается за 20 мин. Использование адаптированной культуры увеличивает количество сорбированных клеток с 8 до 95%.

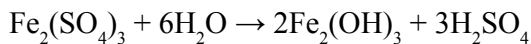
Для изучения механизма бактериального окисления и выщелачивания сульфидных минералов используются основные термодинамические закономерности, согласно которым происходит окисление этих минеральных субстратов. Так, диаграммы Пурбэ (ц-рН) позволяют определить термодинамически стабильные состояния системы в зависимости от величины рН среды и потенциала минерала и среды.

Анализ термодинамического состояния пирита, арсенопирита и пирротина в условиях бактериального выщелачивания, а также электрохимические изменения подтвердили, что микроорганизмы при БВ непосредственно окисляют элементы кристаллической решетки сульфидных минералов благодаря биокаталитическим свойствам их ферментов. В области активного бактериального окисления и выщелачивания сульфидных минералов они термодинамически неустойчивы и обладают достаточным запасом свободной энергии, необходимой для обеспечения жизнедеятельности микроорганизмов *A. ferrooxidans*, которые участвуют в реакциях с выходом свободной энергии не менее 12 ккал.

При БВ арсенопирита окисное железо непрерывно накапливается как в растворе, так и в осадке. Увеличение его концентрации объясняется бактериальным окислением закисного железа, образующегося при окислении арсенопирита:



Кислотность среды при БВ арсенопирита ниже, чем рН осаждения железа из сернокислых растворов в виде гидроксида (рН 2,3), поэтому при достижении определенной концентрации сернокислого окисного железа гидролизуеться с образованием гидроксида, выпадающего в осадок с одновременным подкислением среды:



Кроме того, окисное железо может образовывать с мышьяком арсенаты железа, которые также выпадают в осадок, однако это происходит при более низких значениях рН среды, нежели осаждение железа.

В образовавшемся осадке железо преимущественно трехвалентное. Например, при БВ чистого арсенопирита количество его в осадке более 50% от содержания железа в растворе

и осадке. Количество закисного железа в растворе зависит от плотности биомассы и ее активности. Так, при БВ концентрата Бакырчикского месторождения с плотностью биомассы 2,5 г/л и ее активности 3...4 г/л·ч железо (II) не превышает 2-10%.

Мышьяк при БВ арсенопирита переходит в раствор и осадок как в трех-, так и пентавалентной форме. В растворе он находится преимущественно в виде *o*-мышьяковой и *o*-мышьяковистой кислот. Количество мышьяка в осадке зависит от pH раствора, концентрации и валентности находящихся в растворе мышьяка и железа. Если в растворе соотношение As^{3+} к As^{5+} 5:1, то в осадке оно равно 2,5:1, при соотношении суммарного железа и суммарного мышьяка в осадке 1,1:1, в растворе 0,9:1.

При выщелачивании золотомышьяковых концентратов биомассой, которая имеет в растворе активность до 6 г/л·ч, мышьяк преимущественно пентавалентный. В среднем более 75% мышьяка в растворе представлено соединениями пентавалентного мышьяка.

Более четкая зависимость между количеством мышьяка в осадке и величиной pH, причем она изменяется со временем выщелачивания. В первые часы выщелачивания количество мышьяка в осадке уменьшается с увеличением кислотности и при pH менее 1,6 почти весь мышьяк находится в растворенном состоянии. Однако в дальнейшем, когда в пульпе накапливается большое количество органических веществ и мышьяка, содержание которого доходит до 15 г/л, количество его в осадке повышается с увеличением кислотности среды и может достигать 80% от общего количества выщелоченного мышьяка.

При изучении поведения сульфидной серы в условиях БВ арсенопирита и золотомышьякового концентрата установлено, что в пульпе происходит накопление элементной серы, к концу процесса ее количество может достигать 60% от общего количества выщелоченной серы (при БВ арсенопирита) и 30-40% (при БВ золотомышьякового концентрата). Накапливаются также промежуточные соединения серы (до 20%), но их со-

держание уменьшается к концу процесса за счет окисления до сульфат-ионов.

Большое различие в составе продуктов, образующихся на арсенопирите при химическом и бактериальном окислении. Химическое окисление приводит к появлению на поверхности арсенопирита гётита HFeO или гидрогётита $\text{HFeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, образовавшихся из гидроксида трехвалентного железа при сушке образцов – 30-40% от общего количества поверхностных соединений, среди которых присутствует элементарная сера (10%). Таким образом, в процессе химического окисления на поверхности арсенопирита образуется сернокислое окисное железо, часть его переходит в раствор, и элементарная сера. Процесс химического окисления при этом практически заканчивается.

При бактериальном окислении арсенопирита на его поверхности в основном образуется элементарная сера, количество которой составляет уже 50%, т.е. в 5 раз больше, чем при химическом окислении. Эта элементарная сера непрерывно окисляется бактериями до SO_4^{2-} , так же, как закисное железо до оксидного.

Таким образом, при взаимодействии микроорганизмов с поверхностью сульфидных минералов возникают твердые продукты окисления сульфидов – элементарная сера и закисное железо, которые затем окисляются бактериями на поверхности минерала и в растворе.

Элементарная сера, образующаяся при бактериальном окислении арсенопирита, имеет кристаллическую структуру, отличную от структуры стандартной орторомбической серы. Эта сера была названа в-серой, аналогично в-модификации селена. Элементарная в-сера обнаружена в горячих серных источниках Португалии, где присутствуют тионовые термофильные бактерии.

Процесс бактериального окисления и выщелачивания, таким образом, можно разделить на два цикла, которые тесно связаны между собой протекающими реакциями. Первый цикл – это окисление элементов кристаллической решетки минералов при участии как химических агентов – кислорода и окисного железа, так и ферментативных систем бактерий. При этом проис-

ходит деструкция минерала, т.е. его выщелачивание. Вторым циклом – бактериальное окисление продуктов выщелачивания сульфидных минералов – закисного железа и элементарной серы.

3.2. Кинетика бактериального окисления и выщелачивания сульфидных минералов

Бактериально-химическое окисление и выщелачивание сульфидных минералов представляет гетерогенный процесс взаимодействия растворенных реагентов (экзометаболических бактерий) и самих бактерий с твердым веществом – сульфидным минералом. Оно включает стадию транспортировки реагирующих веществ к поверхности минералов и продуктов реакции от них, а также стадию биохимических реакций, протекающих при участии многочисленных ферментов, находящихся на поверхности клеток и внутри них. Если кинетика первой стадии подчиняется законам диффузии, то вторая – законам ферментативной кинетики. Имеющиеся данные позволяют предположить, что процесс бактериального окисления сульфидных минералов в аппаратах интенсивного перемешивания протекает в кинетической области. Во-первых, процесс характеризуется отсутствием признаков, обязательных для внешней и внутренней диффузии, и скорость бактериального окисления не зависит от условий перемешивания пульпы в диапазоне режима работы аппаратов для выщелачивания. Во-вторых, скорость окисления железа, серы и сульфидных минералов сильно зависит, как было показано ранее, от температуры. Температурный коэффициент Q_{10} при бактериальном окислении сульфидов в реакторах с механическим перемешиванием равен 2...3, что по правилу Вант-Гоффа характерно для реакций, протекающих в кинетической области.

Определенную трудность при исследовании ферментативной кинетики окисления сульфидных минералов, представляет, выбор субстрата, минерала, по которому будут рассчитываться основные кинетические константы. В каждом отдельном слу-

чае на основе предварительных опытов и термодинамических расчетов в ряду селективности определяется минерал, наименее устойчивый при бактериальном окислении. При окислении мышьяковистых концентратов основной и наиболее легко окисляемый субстрат представлен арсенопиритом FeAsS. Для упрощения расчетов за концентрацию субстрата S принимается масса сульфидного мышьяка в твердой фазе в пересчете на объем раствора. При выщелачивании, например, медно-цинковых концентратов расчет осуществлялся по меди и цинку.

В табл. 3.2.1. представлены результаты расчета порядка реакции по субстрату при окислении мышьяксодержащих концентратов бактериями *A. ferrooxidans* при концентрации биомассы в пульпе 2,5 г/л по сухой массе клеток. Порядок реакции по субстрату определяется по начальным скоростям реакции при различных концентрациях выщелачиваемого субстрата.

Таблица 3.2.1.

Определение порядка реакции по субстрату
при бактериальном выщелачивании мышьяка

Начальное содержание сульфидного мышьяка S_0 , г/л	Начальная скорость выщелачивания мышьяка V_0 , г/л*ч	$\ln V_0$	$\ln S_0$	Порядок реакции n
8,7	1,34	-	-	-
17,4	1,51	0,12	0,693	0,17
18,6	1,59	0	0,0625	0
34,8	1,72	0,08	0,0625	0,13

Для реакции n -го порядка в начальный момент времени скорость окисления равна:

$$V_0 = -\frac{dS}{dt} = K \cdot S_0^n(1)$$

где, K – константа скорости реакции; S_0^n – начальная концентрация выщелачиваемого субстрата при порядке реакции n . По-

рядок реакции определяется по уравнению, полученному после логарифмирования уравнения (1):

$$\ln V_0 = \ln K + n \cdot \ln S$$

Как видно из табл. 1.1, порядок реакции бактериального окисления арсенопирита в мышьяксодержащем концентрате меньше 1. Причем при увеличении концентрации сульфидного мышьяка порядок реакции уменьшается с 0,17 до 0,13. При выщелачивании цинка и меди порядок реакции колеблется в интервале от 0 до 1. При бактериальном окислении халькопирита порядок реакции 0,5...0,66.

Значения порядка реакции по субстрату при бактериальном выщелачивании сульфидных минералов характерны для ферментативных реакций. Для описания их кинетики обычно используется уравнение ферментативного катализа Михаэлиса-Ментен:

$$V = V_{max} \cdot S / (S + K_m)$$

где, V – скорость ферментативной реакции; S – концентрация субстрата; K_m – константа Михаэлиса-Ментен.

Этим уравнением удобно пользоваться при изучении сравнительно простых ферментативных реакций методом начальных скоростей, например, при бактериальном окислении закисного железа. Однако полные кинетические кривые, когда учитывается накопление продуктов окисления и уменьшение концентрации субстрата, содержат гораздо больше информации, чем кривые, экстраполированные к начальному моменту времени. В этом случае для получения точных значений кинетических параметров должно соблюдаться основное условие – общая концентрация субстрата не должна меняться в течение опыта, т.е. не должно происходить заметного изменения плотности популяции клеток, что достигается при большой их концентрации. Второе условие при определении кинетических констант – учет концентрации продуктов реакции окисления

субстрата, например, Fe^{3+} , экзометаболитов и SO_4^{2-} . В связи с этим участок основного протекания ферментативного процесса описывается уравнением:

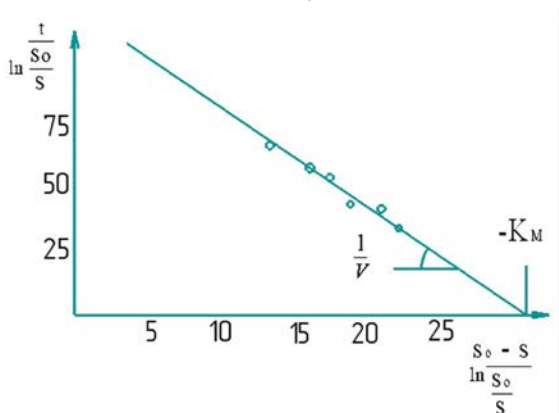
$$V = \frac{dP}{dt} = V_{max}(S_0 - P)/(K_M + (S_0 - P)) \quad (2)$$

Уравнение (2) отличается от (1) тем, что в него введена концентрация продукта реакции P , зависящая от времени окисления. Интегрируя (2) и считая, что в начальный момент времени $P = 0$, получаем уравнение Михаэлиса-Ментен в интегральной форме:

$$V_{max} \cdot t = P + K_M \ln(S_0/(S_0 - P)) \quad (3)$$

Линейная анаморфоза уравнения (3) выражается следующим образом:

$$\frac{t}{\ln S_0/S} = \frac{1}{V_{max} \left(\frac{S_0 - S}{\ln S_0/S} \right)} + \frac{K_M}{V_{max}}$$



При нанесении экспериментальных данных в координатах

$$\left(\frac{S_0 - S}{\ln S_0/S} \right) \text{ и } \frac{t}{\ln S_0/S}$$

возможно, во-первых, определить, соответствует ли полученная кинетическая кривая кинетике ферментативной реакции, во-вторых, по одной кинетической кривой определить кинети-

ческие константы V_{max} и K_M . Одна кинетическая кривая не позволяет определить причину замедления реакции.

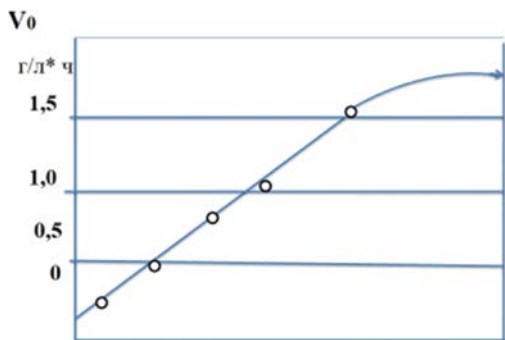


Рис.3.2.2. Влияние концентрации биомассы на начальную скорость выщелачивания мышьяка.

Основным допущением при изучении кинетики действия ферментов является строгая пропорциональность между концентрацией фермента и начальной скоростью реакции. При окислении сульфидов мышьяка концентрация сухой биомассы изменялась от 0 (при химическом окислении) до 5 г/л (при бактериальном окислении). До концентрации биомассы 2,5 г/л начальная скорость реакции V_0 строго пропорциональна концентрации бактериальных клеток (рис. 3.2.1). При большей концентрации происходит насыщение минеральной поверхности и пульпы бактериями и увеличение скорости окисления мало зависит от концентрации биомассы. Отрезок, отсекаемый кривой на оси координат (0,1 г/л*ч), численно равен константе скорости реакции химического окисления сульфидов оксидным железом при отсутствии бактерий и начальной концентрации железа 10 г/л.

Таким образом, использование уравнений (1) и (2) для описания кинетических кривых возможно только до концентрации биомассы 2,5 г/л по сухому весу, поскольку в них входит величина:

$$V = K_{кам} * E_0, \quad (4)$$

где, E_0 – концентрация «фермента» (пропорциональна концентрации биомассы); $K_{кат}$ – каталитическая константа.

Применение интегрального метода анализа с использованием уравнения (4) кинетики бактериального окисления сульфидных минералов в медно-цинковых и мышьяковистых концентратах показало, что кинетика бактериальных окислительных процессов подчиняется уравнениям ферментативного катализа (рис. 3.2.2, 3.2.3). Определенные кажущиеся величины констант $K_m = -22$ г/л и $V_{max} = -0,15$ г/л·ч отрицательные, что свидетельствует о наличии сильного конкурентного ингибирования ферментативной реакции продуктами выщелачивания (ионами железа, меди, цинка или мышьяка). В этом случае по одной кинетической кривой определить константы невозможно. Поэтому для различных концентраций субстрата пользуются полными кинетическими кривыми.

Явление конкурентного ингибирования при ферментативном катализе имеет место в случае закрепления ингибитора на активном центре фермента (конкуренция за активный центр). При этом константа Михаэлиса увеличивается, а максимальная скорость реакции не изменяется.

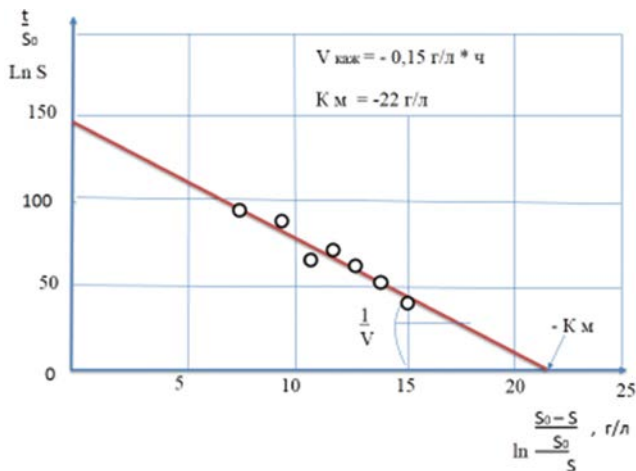


Рис. 3.2.3. Кинетика выщелачивания сульфидного мышьяка из золотомышьякового концентрата с использованием биомассы обычной плотности.

Конкурентное ингибирование продуктом реакции вызвано связыванием фермента продуктом или продуктами реакции P в непродуктивный комплекс EP и может быть представлено в виде трехстадийной схемы:



Дифференциальное уравнение скорости реакции по схеме можно представить в виде:

$$V = V_{max} S / (K_M (1 + P / K_p) + S) \quad (6)$$

Для необратимых реакций при бактериальном окислении сульфидов, когда $K_{-2} \rightarrow 0$, константа Михаэлиса $K_M = K_{-1} K_{+3} + K_{+2} K_{+3} / (K_{+1} K_{+2} + K_{+3})$, а константа ингибирования $K_p = K_{+3} / K_{-3}$.

Величина константы ингибирования характеризует сродство продукта к ферменту. Формы уравнений (6) и (1) аналогичны, поэтому по одной кинетической кривой нельзя определить замедление реакции по времени в результате накопления продукта окисления или истощения исходного субстрата.

Интегрируя (6), а затем линеаризуя, получим уравнение которое выражается прямой линией в координатах

$$S_0 - S / (\ln(S_0 - S)), t / \ln(S_0 / S)$$

$$\ln \frac{S_0}{S} = \frac{t}{S} \frac{1}{V \left(\frac{K_M}{K_p} \frac{S_0 - S}{h S_0} + \frac{K_M}{V_m} \left(1 + \frac{S_0}{K_p} \right) \right)} \quad (7)$$

Действительно, при бактериальном окислении сульфидного мышьяка в мышьяксодержащем концентрате неадаптированной к мышьяку культурой *A. ferrooxidans* этот процесс описывается интегральным уравнением ферментативной кинетики с конкурентным ингибированием продуктом реакции (6). На оси абсцисс отсекается отрезок, равный:

$$K_M \frac{1 + S_0/K_p}{K_M/K_p - 1}$$

а наклон прямых к оси абсцисс равен:

$$tg\varphi = \frac{1 - K_M}{K_p} / V_m$$

Отрицательное значение тангенса угла наклона характерно для случая $K_M > K_p$, т.е. сродство «фермента» к продукту окисления (Fe^{3+} , As^{3+} , As^{5+} и другим ингибиторам) больше, чем к субстрату – арсенипириту. Увеличение тангенса угла наклона, при постоянной концентрации фермента (бактерий), характеризует снижение скорости окисления в результате уменьшения начальной концентрации сульфидного мышьяка (рис. 3.2.5, кривая 1), или воздействия других факторов (например, отсутствия в растворе дополнительного окислителя Fe^{3+}) (см. рис. 3.2.4, кривая 4). Разница в величине отрезков на оси абсцисс зависит от начальной концентрации сульфидного мышьяка в случае $E=const$, т.е. при постоянной концентрации фермента (см. рис. 1.5, кривые 1-3).

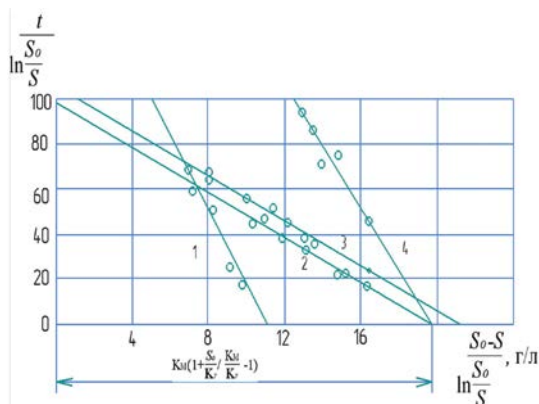


Рис. 3.2.4. Кинетика выщелачивания арсенипирита при конкурентном ингибировании процесса мышьяком – продуктом реакции. 1-содержание мышьяка 9,6 г/л; 2-железа 10 г/л; железа 18,6 г/л; 4-мышьяка 17,4 г/л без железа.

При бактериальном выщелачивании сульфидного мышьяка при различной концентрации бактерий (см. рис. 3.2.4) согласно уравнению (7), линейный характер зависимости скорости реакции окисления основного субстрата – арсенопирита от концентрации «фермента» сохраняется не только на участке начальных скоростей, но и в течение всего процесса. Тангенс угла наклона прямых к оси абсцисс (рис. 3.2.5 и 3.2.6) обратно пропорционален концентрации бактерий.

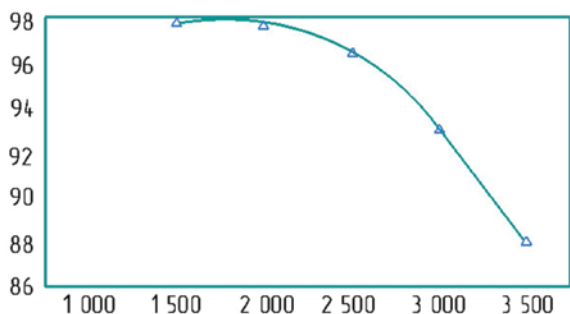


Рис. 3.2.5. Соотношение K_m и K_r в процессе бактериального выщелачивания.

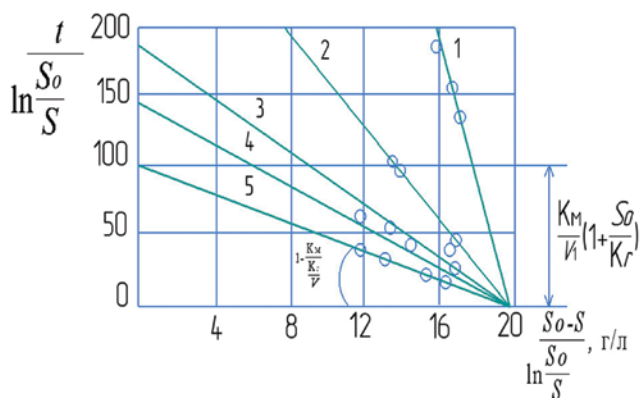


Рис. 3.2.6. Влияние концентрации биомассы на скорость бактериального выщелачивания мышьяка при $S_0 = 17,4$ г/л: 1- 0,25 г/л; 2-0,75 г/л; 3-1,25 г/л; 4-1,75 г/л; 5-2,5 г/л. $K_m=3,6$ г/л; $V_1=1,9$ г/л*ч; $K_r=0,34$ г/л; $K_{кат}=1,27$ ч⁻¹.

Величина отрезка, отсекаемого прямой на оси абсцисс, равна 19,6. В этом случае при начальной концентрации мышьяка 17,4 г/л соотношение $K_m = 19,6 K_p / (2,2 - K_p)$ и имеет вид гиперболы, асимптотически приближающейся к прямой, обозначенной пунктиром (рис. 3.2.7), при этом $K_p = 19,6 - 17,4 = 2,2$, где 2,2 – разница между абсциссами пересечения прямых и исходной концентрацией субстрата.

По одной кинетической кривой, как отмечалось ранее, при конкурентном ингибировании невозможно определить три кинетические величины: K_m , K_p и V_{max} , но они могут быть найдены при выщелачивании продуктов с различной исходной концентрацией мышьяка (S_0). В частности, это возможно при бактериальном выщелачивании мышьяка из золотомышьякового концентрата при различной плотности пульпы, т.е. при Т:Ж = 1:2,5; 1:5 и 1:10.

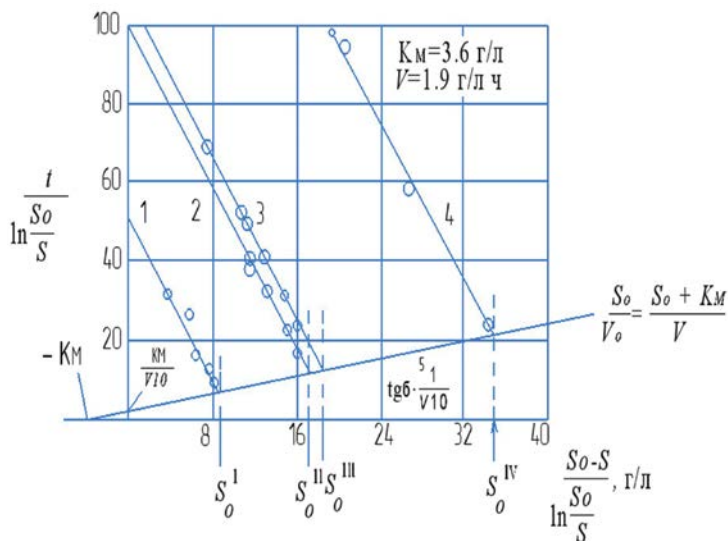


Рис. 3.2.7. Кинетика выщелачивания сульфидного мышьяка при различной концентрации исходного субстрата (Т:Ж): 1- $S_0=8,7$ г/л (Т:Ж=1:10); 2- $S_0=17,4$ г/л (Т:Ж=1:5); 3- $S_0=18,6$ г/л (Т:Ж=1:5); 4- $S_0=34,8$ г/л; концентрация биомассы 2,5 г/л; начальная концентрация железа (II)-10 г/л.

Экспериментальные данные, обработанные по методу Корниш-Боуден, показывают, что кинетические зависимости выражены параллельными прямыми с отрицательным тангенсом угла наклона к оси абсцисс (рис. 3.2.8).

Путем экстраполяции ординаты $t / (\ln S_0 / S)$ к значению,

$$(S_0 - S) / \ln \frac{S_0}{S}$$

равному S_0 , на каждой прямой получена точка с координатами S_0 и S_0 / V . Тогда при условии $(S_0 - S) / \ln S_0 / S = S_0$ из уравнения (7) следует:

$$\frac{t}{\ln \frac{S_0}{S}} = \frac{1}{V_m} \left(1 - \frac{K_M}{K_p} \right) S_0 + \frac{K_M}{V_m} \left(1 + \frac{S_0}{K_p} \right) = \frac{S_0 + K_M}{V_m} \quad (8)$$

а из уравнения Михаэлиса-Ментен:

$$\frac{S_0 + K_M}{V_m} = \frac{S_0}{V}$$

По прямой, соединяющей полученные точки с координатами S_0 , S_0 / V , определяются параметры V_{max} и K_M . Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $1/V_{max}$, а отрезок, отсекаемый на этой оси, — K_M . Константа Михаэлиса равна: для бактериального выщелачивания мышьяка 3,6 г/л (для растворов с концентрацией клеток 2,5 г/л — см. рис. 3.2.7) и 0,19 г/л (при концентрации клеток 0,25 г/л).

Из уравнения (8) определяется кинетическая константа бактериального выщелачивания сульфидного мышьяка с учетом того, что в единице сухой биомассы содержится 1/1,67 белка. Тогда за 1 час одна весовая часть белка биомассы *A. ferrooxidans* способна катализировать 1,3 частей арсенопирита. Каталитическая константа в этом случае определяется только на общее количество белка, а не на единицу веса фермента, так как фермент, участвующий в окислении, не выделен, его вес и число активных центров неизвестны.

По уже известным величинам V_{max} и K_M определяется константа ингибирования K_p , которая при бактериальном выщелачивании мышьяка из арсенопиритового концентрата культурой, не адаптированной к этому концентрату, равна 0,34 г/л.

Таким образом, сродство продуктов выщелачивания к ферменту ($1/K_p$) при бактериальном выщелачивании сульфидного мышьяка, равное 2,94, в 10,8 раза больше сродства исходного субстрата (арсенопирита), равного 0,27. Это означает, что основная часть фермента клеток связывается при выщелачивании в комплекс с мышьяком, являющимся продуктом выщелачивания, и в дальнейшем в каталитическом процессе не участвует. Так можно объяснить ингибирование процесса выщелачивания при накоплении продуктов выщелачивания.

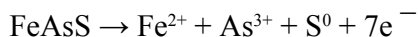
Таким образом, кинетика процессов бактериального окисления и выщелачивания подчиняется кинетическим закономерностям ферментативного катализа, где в качестве катализаторов выступают ферменты бактериальных клеток. Ингибирование бактериального выщелачивания, например, арсенопирита, в мышьяксодержащих концентратах протекает по конкурентному механизму ингибирования. Снижение скорости выщелачивания, наблюдаемое при выщелачивании практически любых сульфидных минералов и концентратов, происходит за счет связывания большей части активных ферментов в непродуктивный комплекс с продуктами метаболизма. В этих условиях наиболее эффективным методом интенсификации биогидрометаллургических процессов является поддержание активно растущей биомассы бактерий в пульпе, регуляции плотности пульпы, скорости ее протока и частичного вывода продуктов окисления сульфидов в оборотные растворы, из которых они удаляются во избежание ингибирования процесса.

3.3. Механизм бактериального окисления и выщелачивания сульфидных минералов

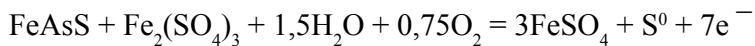
Механизм бактериального окисления и выщелачивания сульфидных минералов можно представить на примере арсенопирита с учетом кинетики процесса и особенностей биохимического окисления железа и серы.

Бактериальные клетки сорбируются и прочно закрепляются на поверхности арсенопирита. Под действием химических агентов кислорода и трехвалентного железа, а также биологических агентов ферментативных систем бактерий элементы кристаллической решетки минерала – железо и сера – подвергаются окислению, при этом поверхность минерала разрушается и выщелачивается. Образующееся при этом двухвалентное железо входит в состав активного центра фермента как связующее звено между минералом и ферментом, находясь с обоими в соединении и удерживая субстрат около активного центра. Последующий распад этого комплекса дает конечный продукт окисления – трехвалентное железо. Подобному бактериальному окислению подвергается сульфидная сера, конечным продуктом ферментативного окисления которой является сульфат-ион.

В соответствии с реакцией:



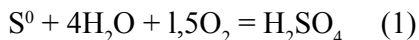
при электрохимическом процессе на поверхности арсенопирита образуются закисное железо, элементная сера и мышьяковистая кислота:



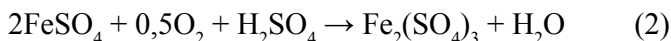
На поверхности арсенопирита железо и сера подвергаются биокаталитическому окислению до соединений высшей валентности. Элементная сера под действием серосодержащих ферментов переходит в β -модификацию и окисляется до сульфат-ионов:



или

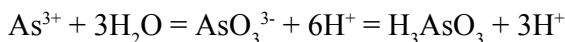


Двухвалентное железо, которое образуется при деструкции кристаллической решетки минерала за счет восстановления трехвалентного железа арсенопирита с принятием электронов от серы и мышьяка, окисляется микроорганизмами до трехвалентного в диффузионном слое минерала и при выходе его из минерала в объеме раствора:

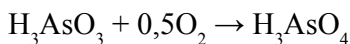


Окисное железо при этом частично переходит в раствор и остается в диффузионном слое минерала, что обеспечивает его быстрое взаимодействие с сульфидной поверхностью.

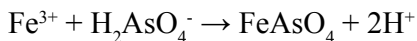
Мышьяк в растворе присутствует в виде мышьяковистой кислоты, так как он может существовать в виде катиона только в сильноокислых растворах:



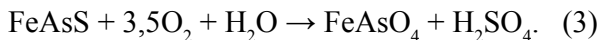
Мышьяковистая кислота, в свою очередь, окисляется до мышьяковой кислородом:



При наличии в растворе окисного железа образуется арсенат:



Таким образом, конечными продуктами бактериального окисления и выщелачивания арсенопирита являются арсенат железа и серная кислота:



Схематическая модель механизма бактериального окисления арсенопирита представлена на рис. 3.3.1, где показана тесная связь процессов биологического характера и связанных с ними электрохимических процессов на поверхности арсенопирита и в объеме жидкой фазы.

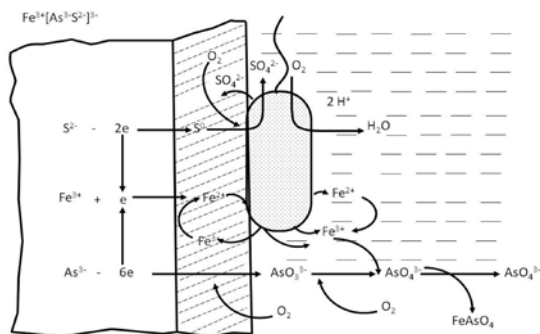


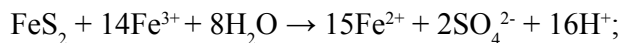
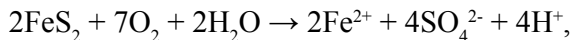
Рис. 3.3.1. Схематическая модель механизма бактериального окисления арсенопирита.

Поэтому ускорение ферментативными системами бактерий электрохимических реакций окисления сульфидных минералов можно назвать биоэлектрокатализом. Подобный механизм бактериального окисления и выщелачивания сульфидных минералов характерен и для других минералов, как содержащих в своей структуре железо, так и не имеющих его.

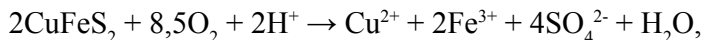
Общими при бактериальном окислении сульфидных минералов, содержащих железо, являются реакции (1) и (2).

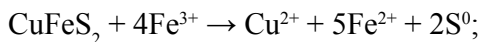
Остальные реакции окисления:

-для пирита:

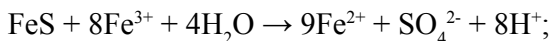
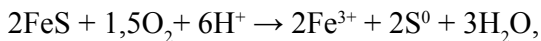
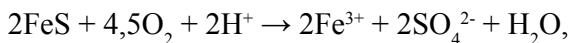


-для халькопирита:

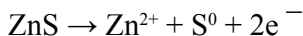
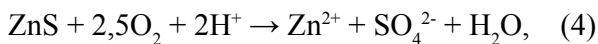




-для пирротина:



-для сульфидов, не содержащих железа, например, сфалерита

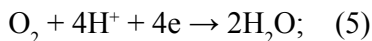


В рассматриваемом механизме не учитывается один немаловажный фактор – наличие в выщелачиваемом материале нескольких сульфидных минералов, которые отличаются своими электрохимическими характеристиками, а, следовательно, находясь в пульпе в присутствии бактерий, оказывают взаимное влияние на окисление и выщелачивание друг друга. Поэтому исследователи стали уделять внимание электрохимическим аспектам бактериального выщелачивания сульфидных минералов. Наличие минералов с различными электродными потенциалами создает гальванический эффект, благодаря которому скорость окисления более отрицательно заряженного минерала – анода ускоряется, а менее отрицательного – катода замедляется. В соответствии со значениями электродного потенциала минералов составлены гальванические ряды, которыми можно руководствоваться при определении селективности процесса бактериального выщелачивания.

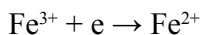
Рассмотрим механизм электрохимических реакций при бактериальном выщелачивании смеси минералов – арсенопирита и пирита.

Катодная реакция гальванического взаимодействия арсенопирита и пирита ($\varphi = 0,45 \text{ В}$) может осуществляться тремя различными путями:

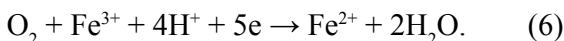
-деполяризацией пирита кислородом:



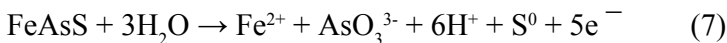
-деполяризацией пирита окисным железом:



-смешанной деполяризацией кислородом и окисным железом:



Эти катодные реакции дополняются анодной:

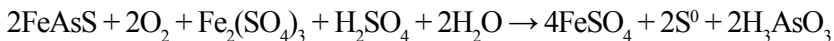


Сумма реакций (13) и (15):



представляет механизм окисления арсенопирита при непосредственном взаимодействии его с бактериями и кислородом, т.е. «прямой» механизм.

Сумма реакций (6) и (7):

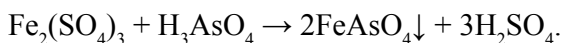
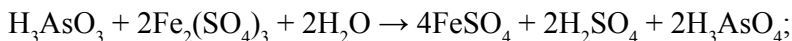
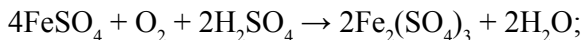


Это механизм окисления арсенопирита окисным железом при участии бактерий, т.е. «косвенный» механизм.

При деполяризации пирита в условиях бактериального выщелачивания основным деполяризатором является оксидное железо. Скорость реакции, проходящей при участии кислорода, в 500-600 раз меньше скорости, обусловленной наличием оксидного железа, которого в 20-25 тысяч раз больше концентрации кислорода. Поэтому по катодной (4) и анодной (5) реакциям основная роль при окислении арсенопирита принадлежит Fe^{3+} .



Помимо реакции (8) протекают реакции аналогично реакции (3):



Итоговая реакция:

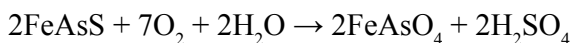


Схема механизма бактериального окисления арсенипирита в присутствии пирита и микроорганизмов представлена на рис. 3.3.2. При pH 2...1,2, ОБП жидкой фазы 0,78.0,84 В и концентрации железа 7...15 г/л арсенипирит термодинамически неустойчив и разрушается через промежуточные фазы реальгара и аурипигмента с образованием закисного железа, *о*-мышьяковистой кислоты и элементарной серы. Арсенипирит заряжается отрицательно, концентрируя вокруг себя положительно заряженную сферу.

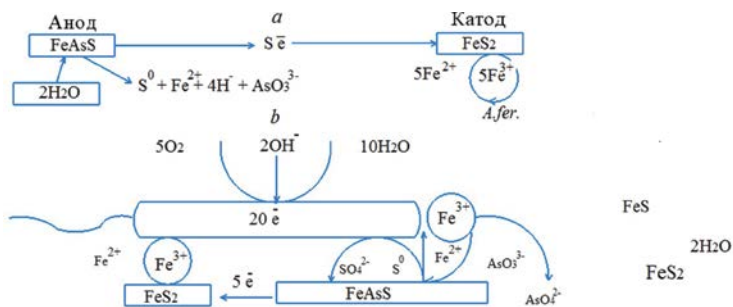


Рис. 3.3.2. Схема механизма бактериального окисления пирита и арсенипирита, представленного в виде катодно-анодной реакции (а) и в присутствии клетки (б).

Пирит является первичным акцептором электронов. Ионы окисного железа (0,5...1 моль/л) восстанавливаются на пирите до закисного, который выполняет функцию вторичного акцептора электронов. При этом анодная и катодная реакции делокализованы в пространстве. Образующееся закисное железо окисляется бактериями до окисного. Конечным акцептором электронов является кислород. Окисление закисного железа осуществляется бактериями, как находящимися в растворе, так и иммобилизованными на минерале. Окисление элементарной серы бактериями происходит в основном на поверхности минерала. Таким образом, бактерии катализируют процессы окисления элементов кристаллической решетки (Fe^{2+} и S^{2-}), т.е. служат переносчиками электронов к их конечному акцептору кислороду через цепь промежуточных акцепторов – пирит и окисное железо.

3.4. Изучение характера и степени растворимости некоторых элементов в составе сульфидных руд

Весьма значительное количество известных в настоящее время минералов имеет важное практическое значение как минеральное сырье (при условии, конечно, если скопления их в определенных участках, называемых месторождениями полезных ископаемых, обладают промышленным содержанием и запасами, достаточными для обеспечения предприятия по разработке месторождения). Некоторые минералы, в особенности рудные содержат в своем составе те или иные ценные для промышленности металлы (железо, марганец, медь, свинец, цинк, олово, вольфрам, молибден и др.), извлекаемые при металлургической обработке руд.

Таблица 3.4.1.

Минеральный состав сульфидных руд

Породообразующие минералы	Содержание, %	Акцессорные минералы	Содержание, %	Рудные минералы	Содержание, %
Кварц и полевые шпаты	22-57	Рутил Ильменит	0,2-0,7 0,02	Пирит Арсенопирит	3,0-9,0 0,1-1,5
Гидрослюды, каолинит, диккит, биотит	25-60	Магнетит	-«-	Антимонит	3
Анкерит, олигонит, сидерит, кальцит	2-17	Циркон Турмалин	-«- -«-	Сфалерит Блеклые руды	0,01 -«-
Угlistое вещество	0,02-0,2	Муассонит	-«-	Пирротин	-«-
Барит	0,05-0,2	Гранаты	-«-	Буланжерит	-«-
		Апатит	-«-	Халькопирит	Ед. зерна
		Оливин	-«-	Галенит	-«-
				Фрейсбергит	-«-
				Золото	-«-

В других типах минералов могут находиться благородные металлы.

Чаще всего, отмечается сочетание 12-15 химических элементов, которые входят в состав всех известных минералов.

Из таблицы 3.4.1 видно, что все месторождения полезных ископаемых состоят преимущественно из трех типов минералов, к которым относятся породообразующие, акцессорные и рудные минералы.

Основную массу представляют собой породообразующие минералы, из которых гидрослюды, каолинит, диккит и анкерит составляют 25-60% всей массы.

На втором месте по весовому содержанию стоит кварц и полевые шпаты, составляющие 22-57% массы руды. Минералы, содержащие ценные металлы, представлены третьей группой порообразующих минералов – рудных. К ним относятся сульфидные минералы - пирит, арсенопирит, антимонит, сфалерит, пирротин, блеклые руды, халькопирит, буланжерит, галенит, фрейсбергит и др. Их содержание в составе руды занимает от 0,1 до 3 и 9 %. Если в руде имеется самородное золото, то оно может быть представлено единичными зернами.

При рентгеноструктурном анализе твердой фазы руды были обнаружены следующие минералы в убывающем количественном порядке – кварц, альбит, кальцит, мусковит, анкерит, пирит и халькопирит (рис. 3.4.1).

При гравитационном и флотационном обогащении, в концентрат переходит не только планируемый для извлечения элемент, но и большое количество порообразующих минералов, часть из которых может полностью раствориться в сернокислой среде, остальная часть имеет склонность растворяться частично, есть также минералы, нерастворимые в любых средах в течение длительного времени.

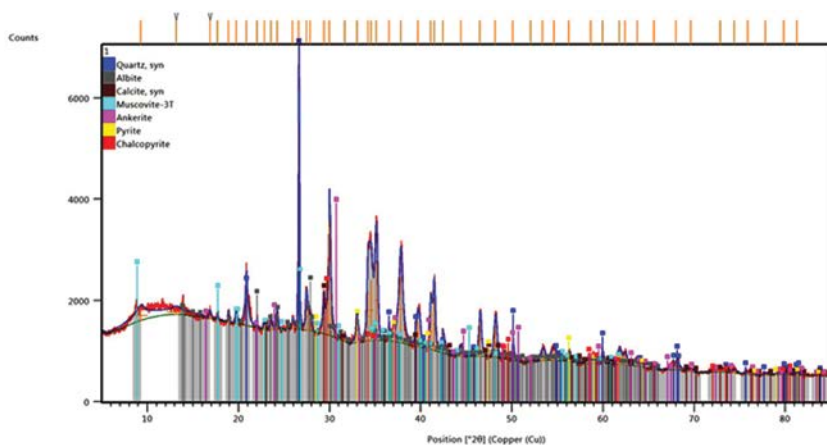


Рис. 3.4.1. Характер проявления минералов в руде при рентгеноструктурном анализе.

Академик А.Е. Ферсман описывает окружающую нас среду, состоящую на девяносто девять процентов только из двенадцати-двадцати химических элементов, и соединяя различным образом эти элементы между собой, мы получаем все разнообразие минералов. Наиболее важными являются по степени убывания: железо, кислород, магний, никель, сера, кальций, алюминий, натрий, марганец, калий, углерод, водород, фосфор и кобальт. Одни и те же химические элементы составляют ее основу, двенадцать – двадцать химических элементов как бы оказываются главными, а среди них первое место занимают железо, кремний, магний и газы – водород и кислород.

При анализе образцов сульфидных руд, отобранных на различных стадиях переработки, обнаружено максимальное количественное изменение 26 химических элементов, которые в наибольшей степени были подвержены растворению и отмечены в жидкой фазе изученных образцов (табл. 3.4.2). Прав был академик А.Е.Ферсман, когда он говорил об основных элементах, составляющих все минералы. В нашем случае, речь идет о включении дополнительного фактора, увеличивающего скорость превращения минералов в несколько десятков раз – это технологический процесс с кислой средой и микроорганизмами. Действительно, микроорганизмы являются важным эволюционным процессом, катализирующим появление новых минеральных соединений и ускоряя формообразование. В табл. 3.4.2 отмечены 6 основных химических элементов (с 1 по 6), имеющие наиболее высокое содержание (выраженное в %) в составе сульфидных минералов – мусковита, анкерита, пирита и халькопирита. Из породообразующих минералов в убывающем порядке отмечено наличие кварца, альбита и кальцита (рис.3.4.1).

Эти химические элементы, представлены в порядке убывания - Si, Ca, Na, K, Fe и P, входят в состав всех известных типов руд – породообразующих, акцессорных и рудных минералов. К этим элементам следует добавить серу S и углерод C, которые поддаются воздействию микроорганизмов и количество которых в составе сульфидных руд достаточно высоко, особенно

после создания для них оптимальных процессов, поддерживающих их жизнедеятельность. Содержание кремния в классификаторе составляет 0,37%. При бактериальном выщелачивании и содержание Si несколько увеличивается и варьирует в пределах от 0,388 до 0,406%.

Разложение алюмосиликатов сопровождается переходом в раствор целого ряда элементов, в том числе кремния, алюминия, урана, бериллия и др. Вышеуказанные элементы, способные максимально растворяться под воздействием микроорганизмов, по всей видимости, являются основными источниками формообразовательных и миграционных процессов в месторождениях сульфидных руд.

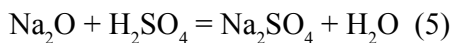
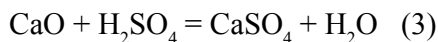
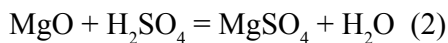
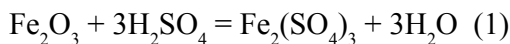
Возможно, не перешедшие ранее в раствор формы кремния в присутствии микроорганизмов в кислой среде дополнительно выщелочились из породообразующих минералов - форстерита $Mg[SiO_4]$, фаялита $Fe_2[SiO_4]$, анортита $Ca[Al_2Si_2O_8]$, альбита $Na[AlSi_2O_8]$, кварца SiO_2 или полевого шпата $K[AlSi_3O_8]$ и серпентина - $Mg_3[Si_2O_5] \cdot (OH)_4$.

Таблица 3.4.2.

Степень растворимости химических элементов в жидкой фазе образцов сульфидов (мкг/л)

Состав среды	Растворенные элементы в составе сульфидных минералов, %								
	Na	Si	P	K	Ca	Fe	Li	Mg	Al
Нейтральная, pH – 7,8	0,095	0,37	0,019	0,061	0,16	0,02	1397,3	73143,8	13973,2
Концентрат	0,092	0,374	0,02	0,057	0,22	0,02	1395,2	76411,2	14607,4
Сернокислая pH - 1,5, 96 часов	0,0009	0,406	0,026	0,052	0,309	4,157	2114,7	1603438,5	667836,1
Декантация, pH – 4,5	0,0005	0,322	0,019	0,046	0,267	0,137	1636,7	852911,23	20165,2
Защелачив., pH - 11,5	0,0091	0,388	0,019	0,053	0,273	0,043	1392,3	22897,0	16939,7
Хвосты цианирован., pH – 9,5	0,0021	0,383	0,043	0,104	0,309	0,025	1457,6	41118,1	24699,5

Образовавшиеся в сернокислой среде галогениды кремния могут легко гидролизироваться водой, а также растворами щелочей.



Ионы кальция, вторые по количественному содержанию в сульфидных минералах, могут входить в состав анортита $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ и содержаться в составе руды до 0,16%.

В концентрате количество ионов кальция увеличивается до 0,22%, а в сернокислой среде, его количество увеличившись максимально, варьирует от 0,288 до 0,309% а на декантации представлен в количестве 0,267 и 0,23%. Существенное увеличение количества катионов кальция в реакторах выщелачивания можно объяснить лишь добавлением в пульпу измельченной CaCO_3 , для поддержания pH среды на оптимальном уровне (рис. 3.4.2).

В количественном выражении содержания натрия - 0,095%, выше, чем у калия - 0,061. Калий чаще всего встречается в составе ортоклаза - $\text{K}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и каолинита K_2CO_3 . В концентрате их количество существенно не меняется. В сернокислой среде количество натрия уменьшается до 0,00077 и 0,00064%, т.е. почти исчезает из раствора. По-видимому, в кислой среде натрий, образовав новые соединения и соли выпал в осадок. Содержание калия в реакторах окисления находится в более или менее равномерном состоянии.

Калий, входя в состав питательных смесей в виде сульфата, также был добавлен в реакторы окисления и возможно этот калий выявляется из диаграммы в жидкой фазе.

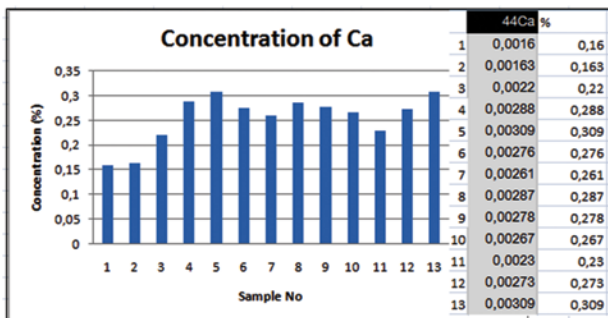


Рис. 3.4.2. Поведение ионов кальция на разных стадиях выщелачивания.

Ионы калия из состава ортоклаза и каолинита, растворившись в реакторах окисления, возможно, также служат источником питания тионовых микроорганизмов и поэтому, несмотря на дополнительное внесение сульфата калия в составе питательной смеси могут активно усваиваться бактериями (рис. 3.4.3).

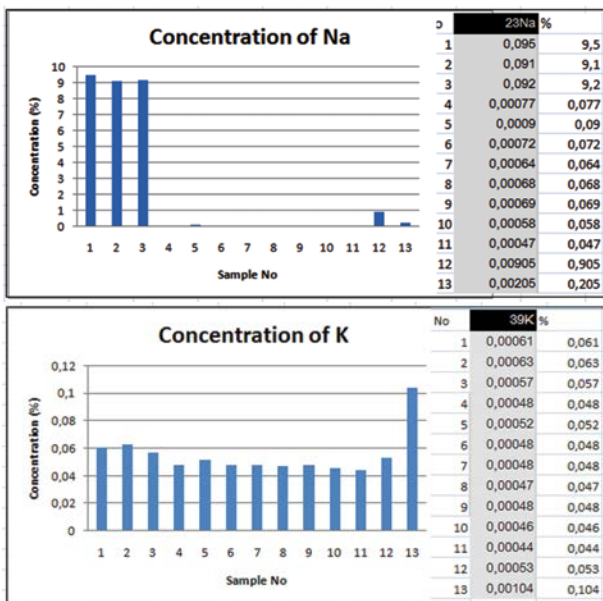


Рис. 3.4.3. Поведение ионов натрия и калия в процессе выщелачивания.

Интересным моментом из диаграмм выявлено увеличение содержания натрия в хвостах цианирования. Также существен-

но увеличивается количество калия в них. Возможно, цианиды привели к растворению уже вторично появившихся и находящихся в осадке солей натрия и калия.

Ионы железа находятся в основном в составе рудных минералов – пирита – FeS_2 и арсенопирита – AsFeS , а также в составе фаялита – $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ (рис. 3.4.4).

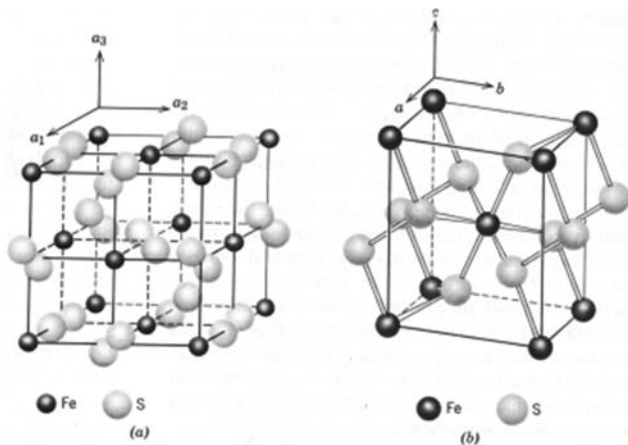


Рис. 3.4.4. Кристаллическая структура пирита с черными (железо) и светлыми (сера) сферами.

Химический состав: Fe — 46,6 %, S — 53,4 %. Нередко содержит в очень небольших количествах примеси: Co (кобальтистый пирит), Ni, As, Sb, иногда Cu, Au, Ag и др. Содержание последних элементов обусловлено наличием механических примесей в виде мельчайших включений посторонних минералов, иногда в тонкодисперсном состоянии. В этих случаях мы имеем дело по существу с твердыми псевдоразтворами — кристаллозолями.

Атомы железа в составе сульфидных минералов находятся в двухвалентной форме. При бактериальном выщелачивании в реакторах окисления в сернокислой среде они переходят в раствор в виде сульфатов двух- и трехвалентного железа (рис. 3.4.4). В процессе бактериального выщелачивания двухва-

лентное железо, образуя гидроокиси также может выпадать в осадок. Сульфидная сера пирита окисляется до сульфатной, а закисное железо до окисного и образуются два продукта: сернокислотное окисное железо и серная кислота.

Сернокислотное окисное железо химически окисляет пирит с образованием сульфата закисного железа и элементарной серы. Закисное железо вновь окисляется бактериями до окисного, которое может расходоваться как окислитель пирита.

Ведущая роль в осуществлении рассмотренных превращений принадлежит тионовым бактериям - *A. ferrooxidans*, окисляющим сульфиды и закисное железо, *A. thiooxidans* - окисляющим элементарную серу.

В отсутствие тионовых бактерий окислителями минералов в принципе могут служить растворенный в воде кислород и сернокислотное окисное железо (III). Однако при нормальном давлении и низких температурах окисление сульфидов кислородом протекает с весьма низкими скоростями, а сернокислотное окисное железо в кислой среде без железозакисляющих бактерий практически не образуется (железо остается в закисной форме (II)).

Таким образом, на примере пирита обнаружена двоякая роль тионовых бактерий в выщелачивании цветных металлов: *прямое участие в окислении сульфидов* и *косвенное* - за счет образования реагентов выщелачивания (сернокислотное окисное железо (III) и серной кислоты).

Бактерии *A. ferrooxidans* способны ускорять окисление Fe^{2+} и сульфидных минералов в несколько раз, в десятки, а иногда даже в сотни и тысячи раз по сравнению с чисто химическим окислением. В тех же условиях - арсенопирит может окисляться в 4-8 раз быстрее, халькопирит - в 6-12 раз, ковеллин и борнит - 18 раз, пирит - в 1000 раз, закисное железо в кислой среде - в 200 000 раз (по сравнению с окислением кислородом воздуха). Элементарная сера окисляется при участии бактерий до серной кислоты. Реакцию окисления пирита кислородом иногда записывают в виде двух последовательных стадий: сначала

окисление сульфидной серы с образованием сульфата закисного железа, а затем уже бактериальное окисление закисного железа до окисного. Золото, серебро также часто сопутствуют сульфидным минералам - *они встречаются в виде тонких вкраплений в таких минералах*, как пирит, арсенопирит, стибнит. После предварительного разрушения тионовыми бактериями кристаллической решетки сульфидных минералов, вскрытые драгоценные металлы могут быть извлечены каким-либо подходящим растворителем.

Количественный анализ присутствия ионов железа показал варьирование его количества в жидкой фазе в процентном отношении с большим размахом, особенно в реакторах окисления – от 0,02 до 0,04% (рис. 3.4.5).

Остатки гидроокиси железа на стадии защелачивания в количестве от 7 до 9 г/л. участвуя в реакциях с цианатом натрия связывают некоторое количество его образуя ферроцианид, уменьшает активность цианида. Продемонстрированные подходы при изучении бактериального выщелачивания сульфидных минералов дают некоторое представление о характере этих взаимодействий; вместе с тем они показывают, что бактериальное выщелачивание металлов - весьма сложный и в теоретическом плане пока недостаточно разработанный процесс. В общем случае необходимо рассматривать систему: руда (минерал) - водная (и газовая) среда - микроорганизм, одновременно с позиций биохимии и физико-химии с учетом определяющих факторов процесса.

Наиболее интенсивно процессы разрушения пород полезных месторождений происходят при большой активности микроорганизмов, тогда как более поздние изменения связаны в основном с небиологическими процессами окисления-восстановления.

В биологическом круговороте наряду с живыми организмами участвует важнейший компонент всех биокосных систем - *вода*, которая является главным носителем энергии.

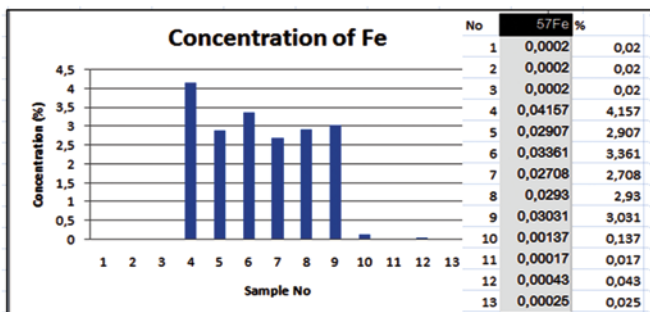


Рис. 3.4.5. Поведение ионов железа в процессе бактериального выщелачивания.

Вода также определяет классы водной миграции (кислый, сернокислый, глеевый и др.), кислотнощелочную зональность биокосных систем, смену кислотных горизонтов щелочными, что и обуславливает их единство. Так, кислотную обстановку в биосфере создают углерод (угольная и органические кислоты), сера (H_2S , H_2SO_4), локально хлор (HCl) и фтор (HF).

Наиболее ярким проявлением в этом круговороте элементов играют аэробные ацидофильные тионовые микроорганизмы, которые в этой геологической нише заняли достойное место и играют ведущую роль в концентрации и рассеивании элементов. Из таблицы 3.4.3 видно, что в составе руды и концентрата присутствуют в основном однотипные породообразующие и рудные минералы. В сернокислой среде, в присутствии микроорганизмов при активной подаче кислорода происходит образование новых минералов за счёт рассеивания элементов и их сборки в новом качестве. Образовавшиеся новые минералы остаются неизменными при изменении рН среды и добавлении цианидов. Только при воздействии сильнодействующим высокотемпературным фактором, отмечено появление характерных для вулканических пород минералов.

Таблица 3.4.3.

Рентгеноструктурный анализ образцов сульфидных руд
в процессе бактериального выщелачивания

№	Наименование образцов	Наименование минералов
1.	Нейтральная, pH – 7,8	Кварц, альбит, кальцит, мусковит, анкерит, пирит, халькопирит (арсенопирит)
2.	Концентрат	То же, что и в руде.
3.	Сернокислая pH - 1,5, 96 часов	Альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, пирит, фенгит, янсит (CaMnMn), тодорокит, вашигит, кварц, ортоклаз $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$.
4.	Декантация, pH – 4,5	То же, что и в сернокислой среде.
5.	Защелачивание, pH - 11,5	То же, что и в сернокислой среде.
6.	Хвосты цианирования, pH – 9,5	То же, что и в сернокислой среде.
7.	Огарок хвостов цианирования.	Кварц, гематит Fe_2O_3 , берлинит, кальцит, анальбит, кремнеалюминиевый фосфат, мусковит.

Основания и сильные основания - щелочи (Na, K, Ca, Mg), кларк которых значительно выше кислотных компонентов, при взаимодействии кислых вод с горными породами нейтрализуют кислоты. Кислая среда верхних горизонтов (или менее щелочная) сменяется щелочной (или менее кислой) нижних горизонтов, обуславливая зональность.

Таким образом, в биокосных системах наблюдается окислительно-восстановительная и кислотно-щелочная зональность с преобладающим доминированием кислотной. Полученные результаты показали, что, по всей видимости, в естественной среде геологическая эволюция минералов происходила именно при кислотном доминировании биокосных систем в месторождениях полезных ископаемых, где в максимальной степени может происходить минералообразование. Щелочное пусть даже долговременное доминирование в биокосных системах не дает столь высокой

степени изменчивости и в меньшей степени влияет на миграционные и минералообразующие свойства элементов.

Из таблицы 3.4.3 видно, что если в составе сульфидных руд и концентратах присутствуют одни и те же пороодообразующие минералы – кварц, альбит, кальцит, а из рудных – мусковит, анкерит, пирит, халькопирит и арснопирит, то в сернокислой среде с участием тионовых микроорганизмов, добавляются новые минералы – анортит, фенгит, янсит, тодорокит и вашигит. Характеристики этих новых минералов и их химическая структура при их поиске в интернете не дали положительных результатов. Обжиг сульфидных руд также вызвал появление новых минералов – гематита, берлинита, анальбита и кремнеалюминиевого фосфата. Таким образом, искусственное появление резких экстремальных факторов, таких, как биокосная сернокислая среда, а также обжиг привели к минералообразованию.

Тионовые микроорганизмы в естественных условиях, в течение длительного геологического времени своими органическими выделениями - метаболитами, выраженными различными типами органических соединений способствуют появлению биокосной материи и создают для себя оптимальную среду обитания. Данное эволюционно закрепившееся биохимическое свойство, в искусственно созданных производственных условиях может активизироваться в чрезвычайно больших масштабах и по всей видимости копируют в целом эволюцию сульфидных минералов в ускоренном виде, тогда как в естественных условиях данные процессы протекали бы в течение миллионов лет.

Таким образом, как видно из вышеизложенного, микробиологическое выщелачивание элементов происходит при участии микроорганизмов в химических превращениях окислительно-восстановительного характера. Осуществляемые микроорганизмами окислительно-восстановительные реакции жизненно важны для них и чаще всего имеют энергетическое значение. Атомы в составе минералов (или водной среды), находящиеся в своих низших валентностях, представляют собой потенциальные субстраты для бактерий - т.е. при их бактериальном окислении выделяется определенное количество энергии, которая не-

обходима бактериям для многообразных энергопотребляющих процессов: транспортировки питательных веществ, биосинтеза органических соединений протоплазмы и т.д. Основные шесть элементов, способные максимально растворяться под воздействием микроорганизмов, по всей видимости, являются основными источниками формообразовательных и миграционных процессов в месторождениях сульфидных руд.

Увеличение в составе руды количества коллоидных видов глинистых или легко разрушающихся минералов, которые соединяясь с метаболитами микроорганизмов взаимодействуют в системе микроорганизм-среда-минерал, способствуют образованию новых видов минералов. Наличие железосодержащих минералов, легко растворимых в сернокислых растворах, например, лимонита, которые обеспечивают поступление в выщелачивающий раствор ионов железа, по-видимому, также обусловлено действием микроорганизмов на минералы. В естественной среде геологическая эволюция минералов происходила именно при кислотном доминировании биокосных систем в месторождениях полезных ископаемых, где в максимальной степени может происходить минералообразование. С эволюционной точки зрения, кислая среда приводит к переходу в растворенное состояние катионных элементов, которые попадая в щелочную среду, переходят в осадок, что способствует появлению новых видов минералов.

3.5. Методы интенсификации процессов бактериального окисления и выщелачивания

Один из основных недостатков процессов бактериального окисления и выщелачивания – большая продолжительность (90-120 ч.), что создает определенные трудности при комбинировании этого процесса с методами обогащения, предшествующими ему, и методами гидрометаллургии, которые применяются для переработки продуктов выщелачивания. Кроме того, большая продолжительность процесса повышает капитальные затраты на оборудование и эксплуатационные расходы. Поэтому основные исследования последних лет, наряду с разработкой технологии БВ различных концентратов, направлены на разработку

методов интенсификации процесса, базирующиеся на создании благоприятных условий для роста и жизнедеятельности микроорганизмов, стимулировании окислительной активности биомассы, оптимизации коррозионных взаимодействий минералов в условиях бактериального выщелачивания, оптимизации параметров и технологических приемов процесса.

Основные способы интенсификации процессов чанового бактериального выщелачивания, известные в настоящее время, можно условно разделить по методам воздействия на четыре основные группы:

- твердую фазу;
- жидкую фазу;
- газообразную фазу;
- бактериальную культуру.

Одним из основных факторов, определяющих эффективность протекания бактериального окисления, являются количество и состояние исходных продуктов, прежде всего их минералогический состав и крупность. Как показала практика действующих установок БВ и проведенные исследования, большое значение для кинетики и полноты бактериального окисления и выщелачивания сульфидных концентратов имеет не только содержание в них железа, серы, мышьяка, но и соотношение минералов и их генетические особенности. Так, если содержание сульфидной серы в золотомышьяковых концентратах колеблется от 10 до 35% (в среднем 18...20), железа от 10 до 30% (в среднем 19...20), то отношение пирита к арсенопириту составляет от 1:1 до 1:6. Для усиления эффекта коррозионного взаимодействия между пиритом и арсенопиритом это соотношение должно быть не менее 1:2-1:3. Последнее должно учитываться при организации технологии получения золотомышьяковых концентратов. Что касается содержания мышьяка в исходных концентратах, то оно не должно превышать 8-10% при обычной одностадийной схеме выщелачивания. Более высокое содержание мышьяка повышает его количества в жидкой фазе пульпы, что, естественно, ингибирует рост и активность культуры, увеличивает время выщелачивания и уменьшает

полноту вскрытия сульфидов. В этом случае необходимо вывести из процесса выщелачивания растворы и удалить из них мышьяк и железо (двустадийные схемы) (рис.3.5.1).

Наличие в руде пирротина, который практически не содержит золота, значительно увеличивает выход концентрата, выделяемого при обогащении, увеличивает продолжительность процесса выщелачивания арсенопирита и содержание в пульпе железа, элементарной серы и сульфат-ионов, создающих проблемы при последующем цианировании.

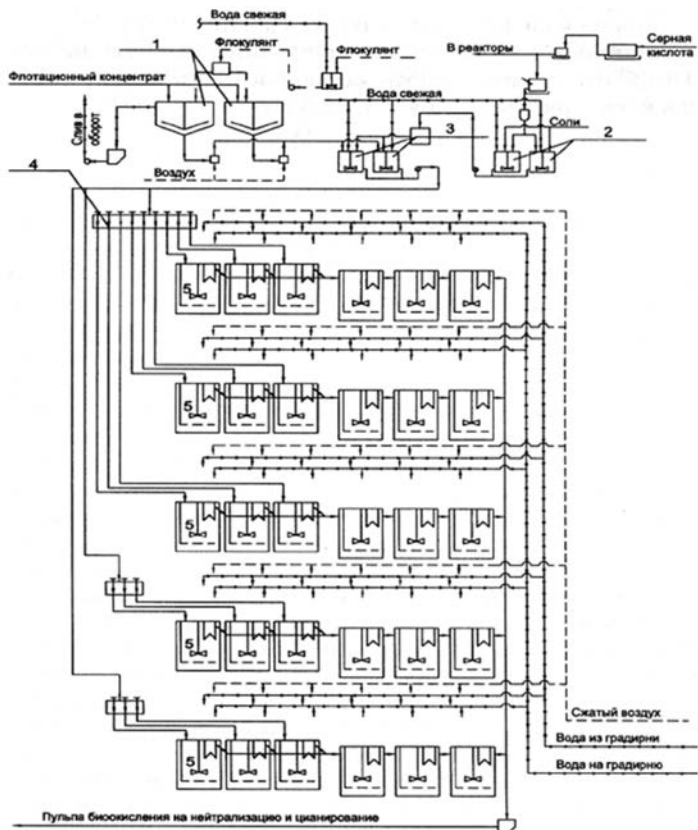


Рис. 3.5.1. Схема цепи аппаратов промышленной установки бактериального выщелачивания золотомышьяковых концентратов: 1-сгуститель СЦ-15А, 2-контактный чан КЧ-25; 3-контактный чан КЧ-100; 4-пульпоотделитель, 5-реактор биоокисления 450 м³.

Пирротин в концентратах может достигать до 19% (Sao-Bento, Бразилия) и 25-40% (Олимпиада, Россия). Возможность его выделения в отдельный продукт зависит от его кристаллохимических свойств сульфида, крупности и флотационных свойств (моноклинная или гексагональная сингония), вида сростков с другими.

На фабрике Sao-Bento для снижения содержания серы в продукте перед автоклавным выщелачиванием его подвергают предварительному бактериальному выщелачиванию, при котором удается удалить до 50% серы и снизить ее содержание в питании автоклавов с 18,7 до 4%, в основном, за счет окисления пирротина.

Особое значение при чановом методе бактериального выщелачивания приобретает крупность выщелачиваемого материала - один из основных параметров, определяющих кинетику и полноту вскрытия сульфидных минералов.

Для большинства золотомышьяковых концентратов наиболее целесообразной, с точки зрения экономики, считается крупность исходного продукта 90-95% класса -0,074 мм (80-85% класса -0,044 мм), когда достигается достаточно большая скорость выщелачивания при умеренных расходах на измельчение. Иногда требуется доизмельчение этих концентратов до крупности 80-85% класса -0,032 мм.

В последние годы рассматривалась возможность интенсификации процесса выщелачивания при сверхтонком измельчении и, особенно, механохимической активации.

При механохимической активации концентрата, содержащего 9,5% мышьяка, при Т:Ж = 1:10 и концентрации биомассы 10 г/л за 22 часа содержание мышьяка снижено до 1,7%, в то время как без активации - 3,8%. При Т:Ж = 1:5 и времени выщелачивания 44 ч содержание мышьяка снижалось до 2,0 и 4,9% соответственно.

При сверхтонком измельчении пирита в планетарной мельнице степень окисления пирита с 53% (-0,044 +0,020 мм) возрастает до 83% при увеличении удельной поверхности с 0,8 до 3,9 м²/г.

При механоактивации пирита происходит не только увеличение поверхности зерен пирита, но и изменяется его кристаллическая структура, что значительно увеличивает скорость его выщелачивания. Однако этот метод для измельчения большой массы исходных концентратов значительно увеличивает расходы на весь процесс выщелачивания и делает его малорентабельным.

При воздействии на жидкую фазу оптимизируются, прежде всего, такие параметры, как рН, ОВП, содержание двух- и трехвалентного железа, температура, наличие питательных веществ, содержание микроэлементов и ингибирующих ионов и т.д.

Поддержание кислотности на необходимом для роста бактерий уровне значительно стабилизирует их активность и определяет кинетику процесса. Ранее считалось, что кислотность среды должна поддерживаться во время всего процесса на уровне не менее 1,8...1,7. Однако последними исследованиями показано, что значение рН должно стабильно поддерживаться только в начале процесса, когда наблюдается активный рост бактерий (рН 2...2,2). В дальнейшем при окислении сульфидов происходит естественное подкисление пульпы за счет окисления сульфидной серы до сульфат-ионов, увеличивается концентрация Fe (III), являющегося окислителем сульфидов. Основная роль принадлежит химическому выщелачиванию сульфидов с участием оксидного железа. Поэтому поддержания кислотности среды не требуется. И даже при снижении количества биомассы и ее активности окисление сульфидов идет активно и рН снижается до 1...1,2. Такое постепенное снижение рН позволяет культуре адаптироваться к повышенной кислотности без значительной потери ее потенциальной активности.

Не менее важный фактор – поддержание в среде оптимального значения окислительного потенциала, который характеризует интенсивность происходящих в пульпе реакций окисления и восстановления и зависит в основном от отношения Fe^{2+} к Fe^{3+} , их источники в пульпе – сульфидные минералы. Кроме того, оксидное железо не только окислитель сульфидных мине-

ралов, но при концентрации более 9...10 г/л подавляет активность микроорганизмов.

Значительно лимитируют активность микроорганизмов питательные вещества. Для тионовых бактерий наличие необходимых для роста и жизнедеятельности минеральных солей (сульфат аммония, фосфат калия, сульфат магния, хлорид калия, нитрат кальция) значительно интенсифицирует активность клеток. Наиболее необходимы для микроорганизмов магний, калий, кальций, которые должны добавляться в пульпу в небольших количествах. Например, концентрации магния 2 мг/л вполне достаточно для клеток в количестве 10^8 кл/мл. Иногда при культивировании микроорганизмов вместо сульфата аммония возможна подача карбоната аммония, а вместо фосфорнокислого калия – аммофоса или других фосфорсодержащих удобрений.

Одно из направлений интенсификации процесса БВ – повышение активности применяемой биомассы тионовых микроорганизмов. Оно достигается, во-первых, ростом концентрации биомассы, во-вторых, адаптацией ее к условиям выщелачивания каждого конкретного концентрата, в-третьих, использованием сообщества культур и, в-четвертых, применением термофильных микроорганизмов.

При использовании обычной культуры *A. ferrooxidans* активность окислительных процессов значительно возрастает при увеличении концентрации биомассы до 2,5 г/л. Соотношение концентрации биомассы и закисного железа в пульпе рекомендуется на уровне 1:4, а повышение скорости процесса БВ более чем на 30% достигается при увеличении плотности биомассы с 1...2 до 3...6 г/л.

Интенсифицировать деятельность микроорганизмов при содержании в пульпе большого количества ионов тяжелых металлов можно, как было показано выше, путем адаптации или выделения уже адаптированной культуры из месторождений, связывания ингибирующих ионов и удаления их из раствора и, наконец, добавкой химических модификаторов. Так, токсичное

действие урана на бактерии может быть снижено подачей в среде солей цинка, никеля, магния или марганца, а также сульфатов калия, натрия, лития и аммония. Ингибирующее действие ионов меди, никеля, железа может быть снижено путем понижения температуры.

Комплексообразователи могут также значительно снизить токсичность металлов. Так, этилендиаминтетрауксусная кислота снижает эффект ингибирования окисления железа при концентрации всего 20 мМ. Цистеин в количестве 10^{-4} М предотвращает ингибирование окисления закисного железа азотнокислым серебром. Подобное действие оказывает дрожжевой экстракт в средах для термофилов. Перспективно применение хелатных соединений, обладающих высокой кислотоемкостью.

Процесс выщелачивания меди, цинка, никеля, кобальта, урана, ванадия и молибдена из бедных руд интенсифицируется при подаче в бактериальный раствор от 0,01 до 0,25 мг/л карбамидфосфорной кислоты, которая содержит смесь фосфатов и тиомочевины, а также фосфат аммония.

Иногда на кинетику БВ влияют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Их действие объясняется улучшением контакта между фазами, особенно при выщелачивании руд, отличающихся малой пористостью. Наиболее эффективен Твин. При подаче Твина-20 (0,01%), из халькопирита за 33 сут выщелачивается 2,32 г/л меди, а без него только 0,96 г/л. Однако, применение ПАВ не дало ожидаемого эффекта, что связано, вероятно, с тем, что бактерии также выделяют ПАВ, в частности липиды, и введение подобных им соединений не дает ощутимых положительных результатов.

Интенсифицирует биохимические процессы при БВ применение электрического и магнитного полей. Например, при обработке магнитным полем напряженностью 10,9 кА/м раствора закисного железа в течение 10 мин скорость его бактериального окисления возросла в 1,6-1,7 раза.

При использовании бактерий в технологии чанового процесса в плотных пульпах одним из основных направлений,

как указывалось выше, является применение высокоактивных штаммов бактерий, устойчивых к экстремальным условиям. Поэтому адаптация микроорганизмов рассматривается как один из интенсивных факторов ускорения бактериальных окислительных процессов. Кроме адаптации, для повышения активности штаммов *A. ferrooxidans* предлагалась направленная селекция микроорганизмов и индуцированный мутагенез. Для индуцированных мутантов, обладающих повышенной окислительной активностью, в качестве мутагенов возможно применение ультрафиолетового облучения и различных химических соединений, например, этиленимина, нитрозогуанидина. Однако при кучном выщелачивании применение мутантов не дало положительных результатов вследствие вытеснения их автохтонной микрофлорой. Перспективное направление повышения активности микробиологических процессов – использование смешанных культур с неодинаковым типом метаболизма и термофильных культур. Практика чанового процесса выщелачивания показала, что микрофлора представлена, в основном, культурой *A. ferrooxidans*. Однако обнаруживается присутствие *A. thiooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans*, которые активно участвуют в окислении сульфидных минералов и железа, причем количество их может быть довольно значительным.

В последние годы возрос интерес к группе микроорганизмов, обладающих способностью к окислению сульфидных минералов при повышенной температуре – термофильным, которые в значительных количествах обнаруживаются в зонах разогрева руд и в термах. Эти микроорганизмы по своей активности не уступают бактериям *A. Ferrooxidans* либо значительно превосходят их. Так, термофильные бактерии *S. Brierley* более устойчивы к высоким концентрациям молибдена (до 2 г/л) и активно окисляют молибденит.

В Институте микробиологии Российской АН выделена синтрофная ассоциация термоацидофильных бактерий, состоящая из культуры *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* и *Thiobacillus Sp.* Эта ассоциация осуществляет свои окислительные функции при

температуре до 50°C и pH 1...3. При бактериальном выщелачивании золотомышьяковых концентратов Бақырчикского месторождения испытано применение факультативно-термофильной культуры *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* Subsp. *Asporogenes* при температуре 45°C. Степень окисления пирита и арсенопирита этой культурой при pH 2,5...1,5, ОВП 0,77...0,78 В и биомассе 1 г/л составила 87 и 96%, а при использовании культуры *A. ferrooxidans* – 72,7 и 92,5%.

Постоянные спутники бактерий *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* – автотрофные термоацидофильные бактерии *Leptospirillum thermoferrooxidans*, активно окисляющие закисное железо при температуре 45...50°C. Сообщество этих культур позволяет увеличить скорость окисления сульфидных минералов в 1,5-2 раза.

Рассматривается возможность применения термоацидофильных архебактерий, способных окислять Fe^{2+} , S^0 и сульфидные минералы при температуре 40...80°C, а также других термофильных бактерий, осуществляющих окисление неорганических субстратов при температуре 50...70°C.

В практике процессов бактериального выщелачивания предпочтение отдается применению ассоциации обычных мезофильных тионовых микроорганизмов. Так, фирма Minprok Limited (Австралия) при выщелачивании золотомышьяковых концентратов Майского месторождения рекомендовала использовать мезофильные бактерии при температуре 35°C, хотя умеренно-термофильные бактерии при температуре 45°C и pH 1,8...1,25 обеспечивали более высокую скорость извлечения в раствор железа.

ГЛАВА IV.

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ В УЗБЕКИСТАНЕ

В последние годы отмечается бурное развитие геологической микробиологии, выявление широкого разнообразия рудных микроорганизмов, закономерностей распространения их в различных месторождениях, роли микроорганизмов в процессах окисления сульфидных минералов и выщелачивании цветных, благородных и редких металлов.

Научно-теоретические основы процесса взаимодействия микроорганизмов с минералами, а также имеющийся промышленный опыт применения биотехнологических методов позволили определить основные направления использования технологии бактериального выщелачивания. Это прежде всего бактериальное вскрытие золота, тонковкрапленного в сульфидные минералы, особенно в арсенопирит и пирит, удаление мышьяка как вредной примеси из золотомышьяковых концентратов и продуктов, получаемых при обогащении руд цветных и редких металлов. Этим методом можно эффективно разделять такие коллективные концентраты цветных металлов, как медно-цинковые, медно-никелевые и т.п. Предварительная бактериальная обработка минеральных продуктов и концентратов перед обогатительными, металлургическими процессами значительно интенсифицирует их и увеличивает полноту извлечения металлов. В настоящее время исследованиями процесса бактериального окисления и выщелачивания занимается более 100 научных организаций и фирм в более чем 25 странах. Построены и действуют более 40 промышленных установок бактериального вскрытия золота в следующих странах: ЮАР, Австралии, Бразилии, США, Канаде, Замбии, Гане, России, Китае, Казахстане, Узбекистане и др. Зарегистрировано большое количество

действующих опытно-промышленных установок в целом ряде стран.

Проблема переработки золотосульфидных руд и концентратов актуальна и для Республики Узбекистан, так как большинство золотосодержащих месторождений республики характеризуются упорными золотосульфидными рудами. За исключением уникального месторождения Мурунтау и некоторых отработанных месторождений (Пирмираб, Гузаксай, Каульды), практически все остальные крупные золотосодержащие месторождения, а руды таких месторождений, как Кокпатас, Даугызтау, Зармитан, Маржанбулак, Кочбулак, Амантайтау, а также мелких месторождений, как Сармич, Биран и другие относятся к труднообогатимым золотосульфидным рудам, переработка которых классическими способами нерентабельна.

Президент Академии Наук Узбекистана академик А.С. Садыков в 1966-1984 годы был инициатором создания нового направления в науке – биогидрометаллургии золота. После открытия в Узбекистане таких крупных золотосульфидных месторождений, как Кокпатас, Даугызтау, Маржанбулак и Зармитан, руды которых не подвергались переработке классическими методами, в руководимом им Отделе биоорганической химии АН Узбекистана (ныне Институт биоорганической химии АН РУз им. академика А.С. Садыкова) в 1974 году была создана группа по микробиологическому выщелачиванию золота из труднообогатимых руд и концентратов Узбекистана. Основными заказчиками этих исследований являлись Навоийский горно-металлургический комбинат и ПО «Узбекзолото». На основании проведенных исследований и перспектив данного направления в 1979 году группа была реорганизована в первую в системе Академии Наук отраслевую лабораторию, целью которой являлась разработка экологически чистых биотехнологических методов переработки труднообогатимых золотосульфидных руд месторождений Кокпатас, Даугызтау, Маржанбулак, Мурунтау, Пирмираб,

Гузаксай и Зармитан, а также отходов металлургического производства.

4.1. Микробные экосистемы золоторудных месторождений и хвостохранилищ золотоизвлекательных фабрик (ЗИФ)

В течение ряда лет было проведено микробиологическое обследование практически всех золоторудных месторождений Узбекистана: Кочбулак, Каульды, Кокпатас, Даугызтау, Маржанбулак, Зармитан и четырех хвостохранилищ золотоизвлекательных фабрик (ЗИФ): Ангренской, Чадакской, Маржанбулакской и Навойского горно-металлургического комбината. В результате микробиологического обследования была дана микробиологическая характеристика обследованных месторождений Узбекистана, различающихся как по типу минерализации, так и по вещественному и минералогическому составу руд. Из полученных данных можно отметить, что микрофлора представлена широким разнообразием автотрофных и гетеротрофных микроорганизмов и мицелиальных грибов (таблица 4.1.1). Для руд с сульфидной минерализацией характерно развитие ацидофильных ассоциаций железо- и серуокисляющих бактерий, среди выделенных автотрофных бактерий преобладали *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *A.thiooxidans*. В рудах с кварц-карбонатной минерализацией преобладают группы тионовых-миксотрофов.

Среди мицелиальных грибов доминирующее положение занимали представители родов *Penicillium* и *Aspergillus*.

Таблица 4.1.1.

Микробиологическая характеристика золоторудных месторождений Узбекистана, кл/г, мл

Ассоциация микроорганизмов	Золотокварцевые				Золото-кварц-сульфидные					Пирит-арсениспиритные								
	Мурунтау	Пирмираб	Гузаксай	Кочбулак	Каульды	Маржанбулак	Зармиган	Даугъзтау	Кокпатаг	Мурунтау	Пирмираб	Гузаксай	Кочбулак	Каульды	Маржанбулак	Зармиган	Даугъзтау	Кокпатаг
Ацидофильные железобактерии	-	-	-	2,5*10 ²	6,0*10 ¹	2,5*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ³	6,0*10 ¹	2,5*10 ³	2,5*10 ⁴	2,5*10 ³	6,0*10 ⁴	2,5*10 ³	6,0*10 ⁴	2,5*10 ³	2,5*10 ³	6,0*10 ⁴
Ацидофильные сероокисляющие	-	-	2,5*10 ¹	2,5*10 ³	2,5*10 ³	6,0*10 ³	6,0*10 ³	6,0*10 ³	2,5*10 ³	6,0*10 ³	6,0*10 ³	6,0*10 ³	6,0*10 ³	2,5*10 ⁴	2,5*10 ³	6,0*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³
Тиосульфатокисляющие нейтрофилы	2,5*10 ²	2,5*10 ¹	6,0*10 ¹	2,5*10 ¹	6,0*10 ¹	2,5*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²	6,0*10 ¹	2,5*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²	6,0*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²	6,0*10 ²	2,5*10 ²
автотрофные	2,5*10 ¹	6,0*10 ¹	2,5*10 ¹	2,5*10 ²	2,5*10 ²	6,0*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²	6,0*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³
миксотрофные	-	-	-	6,0*10 ¹	-	2,5*10 ¹	2,5*10 ¹	2,5*10 ¹	2,5*10 ¹	2,5*10 ¹	2,5*10 ¹	2,5*10 ¹	2,5*10 ¹	-	-	-	-	-
Нитрифицирующие	6,0*10 ¹	-	6,0*10 ¹	6,0*10 ¹	2,5*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²	6,0*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²
Аммонифицирующие	2,5*10 ⁴	6,0*10 ⁴	6,0*10 ⁴	6,0*10 ⁴	2,5*10 ⁴	6,0*10 ⁴	6,0*10 ⁴	6,0*10 ⁴	6,0*10 ⁴	6,0*10 ⁴	2,5*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³	1,6*10 ⁴	1,6*10 ⁴	2,5*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³
Сульфатредуцирующие	6,0*10 ⁴	2,5*10 ⁴	6,0*10 ³	5,7*10 ³	6,0*10 ³	6,0*10 ³	6,0*10 ³	6,0*10 ³	6,0*10 ³	2,5*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²	6,0*10 ³	6,0*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³
Денитрифицирующие	5,3*10 ³	6,0*10 ³	2,5*10 ⁴	1,1*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³	2,5*10 ³	2,8*10 ³	2,8*10 ³	2,8*10 ³	2,8*10 ³	2,8*10 ³
Олигонитрофилы	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Мицелиальные грибы	4,7*10 ³	5,0*10 ³	2,0*10 ³	1,5*10 ²	3,0*10 ²	5,0*10 ⁴	5,0*10 ⁴	5,0*10 ⁴	5,0*10 ⁴	5,0*10 ⁴	5,0*10 ⁴	5,0*10 ⁴	5,0*10 ⁴	5,0*10 ²	5,0*10 ²	5,0*10 ²	5,0*10 ²	5,0*10 ²

Таблица 4.1.2.
Численность микроорганизмов в различных хвостохранилищах ЗИФ, кл/г, мл

Наименование ассоциаций микроорганизмов	Наименование хвостохранилищ						ГМЗ-2 НГМК
	Чадакская ЗИФ		Ангренская ЗИФ	Маржанбулакская ЗИФ	ГМЗ-2 НГМК		
	старое	новое					
Ацидофильные железобактерии	-	-	-	-	-	-	
Ацидофильные серобактерии	-	-	-	2,5*10 ²	-	-	
Тиосульфатокисляющие нейтрофилы автотрофные	-	-	2,5*10 ¹	-	-	2,5*10 ³	
Миксотрофные	-	-	2,5*10 ⁴	6,0*10 ³	2,5*10 ¹	2,5*10 ¹	
Роданидокисляющие	6,0*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ³	2,5*10 ²	2,5*10 ³	2,5*10 ³	
Нитрифицирующие	2,5*10 ¹	6,0*10 ¹	2,5*10 ¹	-	2,5*10 ²	2,5*10 ²	
Сульфатредуцирующие	6,0*10 ²	6,0*10 ²	6,0*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²	2,5*10 ²	
Аммонифицирующие	1,3*10 ⁴	2,5*10 ³	4,5*10 ³	2,5*10 ⁴	6,0*10 ³	6,0*10 ³	
Денитрифицирующие	2,5*10 ⁵	2,5*10 ³	1,3*10 ³	1,3*10 ⁴	2,5*10 ⁴	2,5*10 ⁴	
Олигонитрофилы	3,1*10 ³	6,0*10 ⁴	1,7*10 ⁴	6,0*10 ⁴	3,5*10 ⁴	3,5*10 ⁴	
Мицелиальные грибы	5,0*10 ²	3,0*10 ³	2,4*10 ³	3,0*10 ³	6,0*10 ³	6,0*10 ³	

В отличие от микрофлоры золоторудных месторождений характерным для микрофлоры хвостохранилищ ЗИФ являлось наличие практически во всех пробах роданидоксилирующих бактерий (таблица 4.1.2). При микробиологическом обследовании золоторудных месторождений и хвостохранилищ ЗИФ было выделено 157 природных ассоциаций и 35 культур тионовых бактерий, 14 из которых были идентифицированы до вида.

18 гетеротрофных бактерий, относящихся к 9 родам, 25 из которых были идентифицированы до видовой принадлежности, и 74 культуры мицелиальных грибов, относящихся к 12 родам, 21 из которых идентифицированы до вида.

Таким образом, в результате микробиологического обследования были изучены закономерности распространения микроорганизмов в различных типах рудных формаций. Показано, что микробиологические процессы в рудах происходят микрозонально, и в каждой экологической нише развиваются свои ассоциации микроорганизмов. Установлена взаимосвязь между минералогическим и вещественным составами руд и развитием физиологических групп микроорганизмов.

4.2. Новые подходы в выделении, культивировании и хранении геохимически активных микроорганизмов

На основании выявленной взаимосвязи между минералогическим и химическим составами руд и развитием различных физиологических групп микроорганизмов были созданы новые питательные среды для направленного выделения геохимически активных ассоциаций бактерий. Вещественный состав рудных продуктов свидетельствует о наличии практически всех компонентов, необходимых для развития различных видов тионовых бактерий. Для выделения этой группы микроорганизмов были созданы модифицированные среды, представляющие собой водные суспензии рудных продуктов с соотношением твердой и жидкой фазы (Т:Ж), равным 1:10, с предварительно заданным рН (2,0-3,0; 6,0-7,0; 8,0-9,0). Для выделения золоторастворяющих бактерий, рудные продукты добавляли в питательные среды PWN-30 в том же соотношении твердой и жидкой фазы.

Таблица 4.2.1.

Численность тионовых бактерий в рудах некоторых месторождений, выявленная на разных питательных средах, кл/г

№ Ассоциации	Питательная среда	Исх. рН	Мурунтау	Кочбулак	Даугызгау
1.	Руда месторождения 2	2-3	$6 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^2$
2.	Концентрат месторождения 3	2-3	-	$2,5 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^3$
3.	Среда Ваксмана для <i>At. thiooxidans</i>	4	$6,0 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^4$
4.	Среда 9К для <i>At. ferrooxidans</i>	2,5	$2,5 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^3$
5.	Концентрат месторождения 1	5-7	$1,3 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$
6.	Руда месторождения 2	5-7	$2,5 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^2$
7.	Среда Лондона для <i>T. intermedius</i>	6,8	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^3$
8.	Концентрат месторождения 1	8-9	$2,5 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^2$
9.	Среда для <i>T. perometabolis</i>	8	$2,5 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^2$
10.	Среда Старки для <i>T. novellus</i>	8,5	$2,5 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^2$

В таблице 4.2.1 обобщены результаты микробиологического обследования трех золоторудных месторождений.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что численность микроорганизмов, выделенных на разработанных новых питательных средах, не уступает, а во многих случаях, даже превышает таковую для тионовых бактерий, полученных на селективных средах.

Наибольшее число микроорганизмов было выделено при использовании в качестве твердой фазы среды промпродуктов из руды того же месторождения. При варьировании значений рН удалось получить различные природные сообщества микроорганизмов с преимущественным преобладанием в них разных видов тионовых бактерий.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что численность микроорганизмов, выделенных на разработанных новых питательных средах, не уступает, а во многих случаях, даже превышает таковую для тионовых бактерий, полученных на селективных средах.

Наибольшее число микроорганизмов было выделено при использовании в качестве твердой фазы среды промпродуктов из руды того же месторождения. При варьировании значений рН удалось получить различные природные сообщества микроорганизмов с преимущественным преобладанием в них разных видов тионовых бактерий.

По окислительной активности выделенные железooksисляющие бактерии в значительной степени превосходили ацидофильные ассоциации с *A.ferrooxidans*, полученные на средах 9К и Летена. Созданные новые питательные среды направленного выделения ацидофильных ассоциаций бактерий позволяют получить непосредственно на месторождении промышленные культуры, обладающие: во-первых, высокими адаптивными свойствами к выщелачивающим продуктам, во-вторых, повышенной окислительной активностью, и, в-третьих, устойчивостью к изменениям среды.

При выделении геохимически активных микроорганизмов на созданных питательных средах, было выявлено, что между вещественным и минералогическим составами руд и видовым составом выделенных микроорганизмов существует тесная взаимосвязь, которая условно определена как «сродство». Существование этого явления, по-видимому, в большей степени определяет их адаптивные свойства. Кроме того, предлагаемый метод позволял выделить активные ассоциации с заданными свойствами. Для выделения золоторастворяющих бактерий были использованы как классические питательные среды для выделения гетеротрофных бактерий, среды, разработанные французскими исследователями, так и модифицированные среды, сущность которых состоит в том, что в питательные среды добавляли золотосодержащие продукты в соотношении Т:Ж, численно равном 1:10 с предварительно заданным рН (5-7, 8-9). В качестве твердой фазы также использованы руды, концентраты и хвосты цианирования ЗИФ. Активность бактерий определяли по их способности растворять золото-порошок методом атомно-абсорбционной спектроскопии и нейтронно-активационного анализа. Все гетеротрофные микроорганизмы в той или иной степени обладают способностью растворять золото, но наиболее активными в отношении выщелачивания золота оказались различные штаммы *B. megaterium*, *B. Cereus* и *B. subtilis*, выделенные практически из всех золоторудных месторождений и хвостохранилищ ЗИФ. Следует отметить, что при выщелачивании золота из золотокварцевой руды наибольшей активностью обладали ассоциации микроорганизмов, чем чистые культуры. Данные табл. 4.2.2. показывают, что применение разработанных сред для выделения золоторастворяющих бактерий позволили получить различные ассоциации гетеротрофных бактерий, которые обладают не только адаптивными свойствами к выщелачиваемым продуктам, но и повышенной способностью растворять золото, как на золото-порошке, так и на золотосодержащих продуктах.

Известно, что в состав питательных сред для золоторастворяющих бактерий входят пептон, дрожжевой экстракт и другие органические соединения, которые являются дорогостоящими и вследствие этого неприемлемы для промышленного применения. В связи с этим был осуществлен поиск и подбор более дешевых отходов пищевой промышленности. С этой целью были исследованы барда – отход производства пива; сыворотка – отход молочной промышленности; белкозин М – отход производства колбасной оболочки. Наиболее усвояемой оказалась среда с белкозином М, вследствие чего были проведены исследования по оптимизации ее по плану полного факторного эксперимента, основываясь на трех факторах: белкозину-М-Х1, K_2HPO_4 -Х2, $MgSO_4$ -Х3. В конечном итоге оптимальная среда для золоторастворяющих бактерий состояла (г): белкозин М – 2,5, K_2HPO_4 – 0,25, $MgSO_4$ -0,2 г на 1 л водопроводной воды. Как показали результаты ранее выполненных экспериментов, эти среды могут конкурировать с такими классическими средами, как дрожжевая, PWN-30 и другие и рекомендована для выделения и культивирования золоторастворяющих бактерий, относящихся к роду *Bacillus*. В результате проведенных исследований были отобраны наиболее перспективные ассоциации микроорганизмов для последующего использования их при разработке биотехнологий бактериального вскрытия золота из упорных золото-мышьяковистых концентратов и выщелачивания золота из различного золотосодержащего сырья, а также сорбции благородных металлов из различных растворов и сточных вод ЗИФ. Для сохранения жизнеспособности активных культур были разработаны новые методы хранения микроорганизмов, основанные на использовании в качестве компонентов среды золоторудные продукты.

Таблица 4.2.2.

Растворение золота-порошка микроорганизмами, выделенными из различных месторождений Узбекистана и хвостохранилищ ЗИФ (выщелачивание на 10-сутки)

Наименование микроорганизма	Номер штамма	Месторождение, хвостохранилище	Растворено золота, мг/л
<i>Artrobacterglobioformis</i>	Ч-75	Чадак	2,35
<i>Artrobacter sp.</i>	Д-1	Даугызтау	2,75
* <i>Achromobacter sp.</i>	Д-2	Даугызтау	4,75
<i>Bacillus cereus</i>	Д-4	Даугызтау	11,51
<i>Bacillus cereus</i>	А-1-3	АЗИФ	11,35
* <i>Bacillus cereus</i>	М-1-4	МЗИФ	14,75
<i>Bacillus egaterium</i>	Д-1-7	Даугызтау	15,01
<i>Bacillus megaterium</i>	К-1-7	Кочбулак	16,57
* <i>Bacillus megaterium</i>	М-17-7	Мурунтау	17,7
<i>Bacillus megaterium</i>	К-1-4	Кочбулак	14,45
<i>Bacillus subtilis</i>	М-12	МЗИФ	1,38
<i>Bacillus subtilis</i>	А-1	АЗИФ	2,04
* <i>Bacillus subtilis</i>	Д-1-1	Даугызтау	4,17
<i>Flavobacteriumdevorans</i>	Ч-13-18	Чадак	1,37
<i>Flavobacteriumdevorans</i>	К-1-5	Каульды	2,74
<i>Mycobacterium cheloni</i>	Д-1-3	Даугызтау	7,83
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	А-5-11	АЗИФ	1,34
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	М-1-17	МЗИФ	2,57
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Ч-3-5	ЧЗИФ	1,45
<i>Pseudomonas putida</i>	М-1-3	НГМК	1,08
<i>Pseudomonas putida</i>	М-3-8	НГМК	1,53
<i>Pseudomonas putida</i>	А-1-7	АЗИФ	2,03

* - ассоциации бактерий, выделенные на средах с добавлением рудного материала с преобладанием указанного вида.

При этом культуры длительное время /в течение 3 лет/ сохраняли жизнеспособность, окислительную активность, а также адаптивные свойства к золоторудным продуктам и устойчивость к ионам различных металлов.

Таким образом, были разработаны принципиально новые питательные среды для выделения, культивирования и хранения геохимически активных микроорганизмов, которые позволили, с одной стороны, получить промышленно важные ассоциации геохимически активных микроорганизмов, а с другой - сохранить их высокую геохимическую активность в течение длительного времени.

4.3. Взаимодействие в системе микроорганизм-среда-минерал

Изучение взаимодействия клеток с сульфидными минералами и устойчивостью бактерий к ионам различных металлов является одним из важнейших вопросов в теории микробиологического окисления и выщелачивания и имеет принципиальное значение для познания сложности механизмов этих явлений, а также для разработки новых методов интенсификации и управления процессами микробиологического вскрытия и выщелачивания.

Существование в природе различных форм сульфидных минералов, что объясняет предпринятый индивидуальный подход при расшифровке механизма взаимодействия бактерий с минералом на уровне электронного строения последнего. В связи с этим, были исследованы различные чистые сульфидные минералы: арсенопирит и два образца пирита из руд месторождения Зармитан, пирит из руд месторождения Маржанбулак и три образца пирита из месторождения Гузаксай. Как показали экспериментальные данные, пириты месторождения Зармитан характеризуются различным электродным потенциалом (ЭП), равным 0,590 В и 0,496 В, в то время как пириты месторождения Гузаксай однородны (446 В), а ЭП пирита из руд составляет 0,577 В. Наиболее низким

ЭП характеризуется арсенопирит из руды месторождения Зармитан, его ЭП равен 0,421 В. Следовательно, в одних и тех же условиях на всем интервале рН сернокислотного раствора он является наиболее окисляющимся, чем пирит месторождения Маржанбулак.

При исследовании бактериального окисления минералов арсенопирита (месторождение Зармитан) и пирита (месторождение Маржанбулак) под действием ацидофильной ассоциации с преобладанием *At.ferrooxidans* было экспериментально показано, что арсенопирит окисляется легче, чем пирит. Добавление закисного железа вызывает повышение окислительной активности бактерий в растворе, хотя окисление арсенопирита понижается, по-видимому, вследствие уменьшения адгезии клеток на поверхности минерала из-за наличия в растворе более энергетически выгодного источника (таблица 4.3.1). При изучении бактериального окисления минералов можно сделать вывод, что добавление пирита в систему сопровождается увеличением окислительной активности бактерий и выхода мышьяка в раствор, что свидетельствует об интенсивном коррозионном взаимодействии этих минералов в среде окисного железа при значениях рН 1,0-2,0. Причем установлено, что наиболее активно данный процесс протекает при соотношении арсенопирита и пирита, равном 1:2.

Таким образом, можно заключить, что присутствие железа ингибирует вскрытие золота, а добавление пирита интенсифицирует окисление арсенопирита и увеличивает окислительную активность бактерий и выход мышьяка в раствор.

Таблица 4.3.1.

**Бактериальное выщелачивание металлов из сульфидных
минералов**

№	Варианты	Исходные				10 суток								
		pH	Eh	Кол-во бакт. кл/мл	pH	Eh	Fe ³⁺ , г/л	Fe ²⁺ , г/л	Fe, общ, г/л	As общ, г/л	As ⁵⁺ , г/л	As ³⁺ , г/л	ΔС г/л*час	Кол-во бактерий кл/мл
1	Арсенопирит (Зарм.) без Fe	1,95	486	2,5*10 ⁶	1,97	566	3,10	Отс.	3,10	2,09	0,96	1,23	0,4 0,2	2,5*10 ⁸
2	Арсенопирит (Зарм.) с Fe	1,95	408	2,5*10 ⁶	1,81	606	7,90	Отс.	7,90	1,37	0,74	0,63	0,7 0,7	6,0*10 ⁸
3	Арсенопирит (Зарм.) Пирит (Марж.) без Fe	1,95	525	2,5*10 ⁶	1,70	588	3,20	Отс.	3,20	1,44	1,05	0,39	0,8 0,2	6,0*10 ⁸
4	Арсенопирит (Зарм.) Пирит (Марж.) с Fe	1,95	412	2,5*10 ⁶	1,76	616	6,40	0,1	7,50	0,88	0,78	0,10	0,7 0,6	2,5*10 ⁹
5	Пирит (Марж.) без Fe	1,95	528	2,5*10 ⁶	1,66	618	2,50	0,1	2,60	0	0	0	0,6 0,5	6,0*10 ⁸
6	Пирит (Марж.) с Fe	2,03	380	2,5*10 ⁶	1,94	610	2,50	Отс.	2,50	0	0	0	0,2 0,4	6,0*10 ⁴

Арсенопирит, имеющий более низкий ЭП, в данном случае является более легкоокисляющимся, чем пирит, и при контактировании занимает место анода. Поэтому пирит, как высокопотенциальный минерал служит дополнительным окислителем.

В процессе чанового биовыщелачивания различных золото-содержащих продуктов в жидкую фазу переходят различные металлы, которые оказывают ингибирующее действие на рост микроорганизмов. Вследствие этого одним из важнейших биотехнологических решений является создание ассоциаций бактерий устойчивых к экстремальным факторам среды, и в том числе к ионам различных металлов.

Известно, что золото и серебро являются инертными металлами, для окисления которых требуется значительная затрата энергии и в то же время ионы этих металлов токсичны для многих микроорганизмов.

Были выполнены исследования по изучению влияния концентраций золота и серебра на жизнедеятельность гетеротрофных бактерий *Bacillus megaterium*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, определению границ устойчивости и дальнейшей адаптации к высоким концентрациям металлов. Установлено, что низкие концентрации металлов (0,1 – 1,0 мг/л) оказывают стимулирующее действие на рост бактерий.

При увеличении концентрации серебра от 10 до 100 мг/л количество клеток в среде снижается до 10^2 - 10^3 кл/мл у всех исследованных видов. Повышение концентрации золота в растворе также способствовало уменьшению количества жизнеспособных клеток. Наряду с этим, изменяется и содержание аминокислот в среде. Так, к примеру, если в исходных культурах было обнаружено 16 внеклеточных аминокислот, то в присутствии 50 – 100 мг/л серебра из них выявлено лишь 5, при заметном увеличении содержания метионина и фенилаланина. В условиях повышения концентрации золота в растворе до 50 мг/л выявлялось 5 аминокислот с максимальным пиком метионина, количество жизнеспособных клеток снижалось до 10^2 кл/мл. На основании полученных результатов исследований можно предположить, что изменение содержания

аминокислот характеризует защитную реакцию микроорганизмов на токсическое действие золота и серебра.

Для изучения одновременного влияния ионов различных металлов использовали исходную культуру *B. megaterium* и штаммы, адаптированные к различным комбинациям золота и серебра (10 мг/л Au + 20 мг/л Ag и 15 мг/л Au + 15 мг/л Ag). Степень воздействия металлов оценивали по интенсивности потребления бактериями кислорода. Выполненные в этом отношении эксперименты показали, что увеличение концентрации золота и серебра сопровождается заметным снижением дыхательной активности исходной культуры. Адаптированные штаммы, значительно устойчивы к повышенным концентрациям металлов в растворе.

Таким образом, было доказано, что ацидофильным ассоциациям автотрофных бактерий присуща высокая устойчивость к ионам железа, мышьяка и других металлов и поэтому их можно успешно использовать в биотехнологических целях. Гетеротрофные бактерии, обладающие высокой золоторастворяющей способностью, характеризуются к тому же и высокой потенциальной устойчивостью к ионам золота и серебра. Имеются фактические основания полагать, что устойчивость золоторастворяющих бактерий к ионам металлов связана с содержанием аминокислот и белков, возможно с их биосинтезом.

4.4. Биотехнологическое вскрытие золота из упорных золотомышьяковистых концентратов Узбекистана

При разработке технологии бактериального вскрытия золота из золотомышьяковистых концентратов были использованы флотационный концентрат, полученный из руд месторождения Зармитан, содержанием 16,2 % мышьяка и флотационный концентрат КД, полученный из смеси руд месторождений Кокпатас и Даугызтау, с содержанием 6,8 % мышьяка. Были испытаны 5 различных ацидофильных ассоциаций тионовых бактерий с преобладанием *A. ferrooxidans*, выделенных из месторождений

Зармитан, Кокпатас и Даугызтау, в диапазоне соотношений от Т:Ж=1:5 до Т:Ж=1:50, температуре 28-32 °С, рН 1,8-2,2 и при различных условиях аэрации. По результатам выполненных исследований, для бактериального вскрытия золота из флотоконцентрата Зармитан оптимальными являются: ассоциация *A. ferrooxidans* В-12, выделенная из руд месторождения Зармитан, температура Т=28-32 °С; рН 1,8-2,2; Т:Ж=1:10, Т:Ж, равное 1:15; аэрация 0,2-0,4 л/сек; а для концентрата КД: ассоциация *A. ferrooxidans* Д-27, выделенная из месторождения Даугызтау, температура Т=28-32 °С; рН 1,8-2,2; Т:Ж=1:5 – 1:10; аэрация 0,2-0,4 л/сек. При вскрытии флотоконцентрата Зармитан в отмеченных выше оптимальных условиях концентрация бактерий через 7 суток составляла $10^7 - 10^9$ кл/мл, концентрация мышьяка 8,2-8,6 г/л, из которой 80% составляла As^{3+} , концентрация железа в растворе – 18,6 г/л, из них 16,6 г/л оказалось Fe^{3+} , активность бактерий по железу – 3,5-4,8 г/л час, Eh – 580 мВ. При вскрытии флотационного концентрата КД, при определении оптимальных условий выщелачивания, концентрация бактерий составляла через 7 суток – $10^8 - 10^9$ кл/мл, концентрация мышьяка – 4,8-5,4 г/л, концентрация железа 6,8-7,2 г/л, а активность по железу – 3,8-5,2 г/л час, Eh среды -620 мВ. Проведенные лабораторные эксперименты показали, что оба исследованных концентрата пригодны для бактериального выщелачивания, а эффективность процесса зависит от активности культуры, вещественного и минералогического состава концентрата и условий выщелачивания.

Лабораторные испытания эффективности бактериального вскрытия золота из флотоконцентрата Зармитан проводились в совместных исследованиях с Институтом микробиологии РАН и Московским институтом стали и сплавов (МИСиС). Выщелачивание проводили в установке МИСиС (на протоке) и установке «БИЛАФ» Института микробиологии РАН. В работе использовали ассоциацию *A. ferrooxidans* В-12. Первая серия экспериментов была проведена в МИСиСв (1989 г.), вторая – в Институте микробиологии РАН в 1990 г, а третья

серия в Институте микробиологии АН РУз. Выполненные лабораторные и укрупненно-лабораторные испытания бактериальной технологии показали, что в процессе бактериального вскрытия золота за 100-120 часов выщелачивается более 90% мышьяка. При этом содержание его в пачуках составляло 6-7 г/л, железа 14-18 г/л, концентрация бактерий варьировала от 10^7 до 10^9 кл/мл, рН 1,5-2,2, Eh среды увеличился от 420 мВ до 620 мВ. При бактериальной обработке флотоконцентрата КД за 120-140 часов выщелачивается более 88% мышьяка. После бактериального вскрытия биокеки подвергали цианированию, данные которого отражены в таблице 4.4.1. Результаты экспериментов по извлечению золота показали, что после бактериальной обработки извлечение его увеличивается от 67,16% до 89-92%, а серебра от 39,25% до 62-66% для флотоконцентрата Зармитан, а для флотоконцентрата КД от 32,7% до 84-88% по золоту и от 33,4 до 57,6-65,2% по серебру.

Таблица 4.4.1.

Извлечение золота методом цианирования биокеков после бактериального выщелачивания золотомышьяковистых концентратов

Образец	Содержание As в концентратах, %		Извлечение драгметаллов после цианирования, %			
			Зармитанский		КД	
	Зармитан	КД	Au	Ag	Au	Ag
Исходный концентрат	16,20	6,80	67,2	39,5	32,7	33,4
Биокек 1	1,58	0,70	89,0	66,7	83,8	57,6
Биокек 2	1,46	0,63	92,3	62,0	88,1	65,2

Таким образом был разработан лабораторный регламент и рассчитан ожидаемый экономический эффект от внедрения данной технологии на Маржанбулакской фабрике, который по предварительным данным составил 25-30 % от прибыли в год. Результаты проведенных лабораторных испытаний

позволили разработать технологическую схему процесса биоокисления флотоконцентрата Зармитан, которая легла в основу технологического регламента и проекта первой в Республике опытно-промышленной установки производительностью 2 т/сутки.

4.5. Биотехнологическое извлечение золота гетеротрофными микроорганизмами

При разработке извлечения золота из руд, концентратов и хвостов цианирования ЗИФ гетеротрофными микроорганизмами была использована культура *B. Megaterium* К-1-7, выделенная из руд месторождения Кочбулак, обладающая наибольшей золоторастворяющей способностью, среди выделенных и имеющих штаммовзолоторастворяющих бактерий.

Проведены исследования по изучению влияния исходной величины рН среды (в интервале от 4,5 до 10,5), температуры (от 20° до 45° С), Т:Ж (от 1:3 до 1:15) и аэрации на процесс выщелачивания золото-порошка в среде PWN-30. Показано, что наиболее оптимальными для растворения золота оказались рН 7,8-8,5 и температура 25-30° С. В результате проведенных исследований были определены следующие основные параметры бактериального выщелачивания золота: Т = 25-30°; Т:Ж = 1:7-8; рН 7,5-8,5 и качалочные условия культивирования (180 об/мин).

С целью выбора наиболее эффективных типов минерального сырья для внедрения прогрессивных технологий в золотодобывающую промышленность была использована руда месторождения Каульды, лежалые хвосты цианирования Ангренской золотоизвлекательной фабрики (ЗИФ) и флотоконцентрат Ангренской ЗИФ. Эксперименты по бактериальному выщелачиванию проводили на среде с белкозином М при 28-30° С, Т:Ж = 1:10, на качалке при 180 об/мин, исходной концентрации клеток *B. megaterium* К-1-7, равной 10⁷кл/мл. Обобщенные результаты лабораторных исследований технологии биовыщелачивания золота с использованием *B. megaterium* К-1-7, показывают, что наибольшую численность бактерий

имеет место на 5-8-е сутки, причем число клеток в пульпе с хвостами цианирования достигало $2,5 \cdot 10^7$ кл/мл, в то время как на руде и концентрате - $6 \cdot 10^9$ кл/мл и $2,5 \cdot 10^7$ кл/мл, соответственно. Наиболее интенсивное растворение золота мы отметили на 9-12-е сутки, т.е. в период снижения развития клеток. Выщелачивание золота из концентратов, руд и хвостов цианирования ЗИФ на 15-е сутки по нашим данным составляет 34-35 %, 48-54 % и 80-82 %, соответственно. Следует отметить, что наряду с золотом в растворах в значительной концентрации обнаруживается и серебро, процент выщелачивания которого составляет 29-36 %, 34-48 % и 53-58 % из исследуемых продуктов соответственно. Наиболее благоприятным продуктом для бактериального воздействия оказываются отвальные хвосты цианирования. К тому же они являются экономически выгодным сырьем, так как не требуют дополнительного измельчения и содержат достаточное количество органических веществ. Дальнейшие испытания биотехнологии выщелачивания золота были проведены на различных хвостах цианирования ЗИФ. Серия укрупненных лабораторных испытаний была проведена на отвальных хвостах Ангренской (Au - 1,76 г/т) и Чадакской (Au - 1,1 г/т) ЗИФ. Был выбран следующий режим испытаний: питательная среда с белкозином М, рН 8,0-8,5, Т - 28-30° С, Т:Ж = 1:7,5, аэрация 8,5 л/мин, смена растворов каждые 5 дней. Опыты проводились в ферментерах с рабочей емкостью 10 л. Исследования показали, что выщелачивание золота составило 62-82 %, а серебра 47-52 %. После бактериального выщелачивания золота из жидкой фазы, было извлечено и получено методом пробирного анализа 142,2 мг «бактериального» золота. Результаты проведенных исследований по бактериальному выщелачиванию золота гетеротрофными микроорганизмами позволили разработать технологический регламент выщелачивания золота и рекомендовать его для переработки руд и хвостов цианирования ЗИФ.

Опытно-промышленные испытания по бактериальному выщелачиванию проводили с использованием руды месторож-

дения Каульды (77 г/т золота), в ферментерах общим объемом 14,8 м³ и рабочей емкостью 6,0 м³ в следующем режиме: культура *V. megaterium* К-1-7, среда – дрожжевая (опытные варианты), среда с белкозином М (опытные варианты) и контрольные варианты без бактерий, рН среды 7,8-8,5, аэрация аэролифтом 2 м³/мин, Т:Ж=1:10. Испытания проводили в течение 30 дней, каждые 10 дней производили смену растворов. Извлечение золота в опытных вариантах составило 30,8 %, в экспериментальных – 45,6 %.

Золотосодержащие растворы бактериального выщелачивания после отстаивания в течение 10 часов сливали в лотки, в которых культивировали микроводоросли *Chlorella vulgaris* с целью извлечения благородных металлов методом биосорбции. На 5 сутки было сорбировано 87 % золота, а сухая биомасса микроводорослей содержала золото в количестве 18-24 г/т.

Таким образом, была показана принципиальная возможность, использования гетеротрофных микроорганизмов для извлечения золота из золотосодержащих руд и хвостов цианирования ЗИФ.

4.6. Биодеструкция цианистых соединений промышленных стоков ЗИФ

Промышленные стоки ЗИФ представляют собой сложную систему, содержащую широкий ассортимент токсичных компонентов, включающие природные цианиды и комплексные цианистые соединения, различных металлов (меди, цинка, серебра, золота и др.), тиоцианаты и др. Соотношение Т:Ж в хвостовых стоках составляет 1:1-2,5, а рН колеблется в интервале от 8,0 до 11,0, концентрация цианидов – от 200 до 600 мг/мл.

Проведены исследования по изучению состава микроорганизмов в свежих цианистых стоках ЗИФ, которые показали, что, несмотря на экстремальные условия, в свежих сбросах фабрик обнаружено значительное количество различных групп бактерий и мицелиальных грибов.

Таблица 4.6.1.

Численность микроорганизмов в свежих цианистых стоках
ЗИФ, кл/мл

Ассоциация микроорганизмов	Маржанбулакская ЗИФ		Ангренская ЗИФ		Чадакская ЗИФ		НГМК
	Циан сток	Хлор. сток	Циан сток	Хлор. сток	Циан сток	Хлор. сток	
Тиосульфатоокисляющие нейтрофилы:							
Автотрофные	$2,5 \cdot 10^2$	-	$6,0 \cdot 10^3$	-	$6,0 \cdot 10^2$	-	$2,5 \cdot 10^2$
Миксотрофные	$2,5 \cdot 10^3$	-	$6,0 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^3$	-	$2,5 \cdot 10^2$
Нитрифицирующие	$1,3 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^3$
Роданидоокисляющие	$6,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^3$
Сульфатредуцирующие	-	-	-	-	-	-	-
Аммонифицирующие	$6,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^1$	$7,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^1$	$5,0 \cdot 10^3$
Денитрифицирующие	$2,5 \cdot 10^3$	-	$2,5 \cdot 10^2$	-	$2,5 \cdot 10^3$	-	$3,0 \cdot 10^2$
Олигонитрофилы	$3,5 \cdot 10^1$	-	$1,5 \cdot 10^3$	-	$1,0 \cdot 10^1$	-	$3,0 \cdot 10^3$
Мицелиальные грибы	$2,0 \cdot 10^2$	-	$2,0 \cdot 10^3$	-	$2,0 \cdot 10^4$	-	$3,5 \cdot 10^2$

Как показывают данные таблицы 4.6.1 в промышленных стоках ЗИФ и НГМК присутствуют тиосульфатоокисляющие нейтрофилы, как автотрофные, так и миксотрофные, нитрифицирующие, денитрифицирующие, аммонифицирующие бактерии, олигонитрофилы и микроскопические грибы (табл. 4.6.1). Из тионовых бактерий присутствовали – миксотрофные; из гетеротрофных – бактерии, относящиеся к родам *Bacillus* и *Pseudomonas*; а мицелиальные грибы представлены родами *Aspergillus* и *Penicillium*.

Следует отметить, что численность бактерий находится в обратной зависимости от концентрации цианидов, чем больше цианидов (Маржанбулакская ЗИФ и НГМК), тем меньше микроорганизмов. После хлорирования сбросов, микроорганизмы практически присутствовали во всех исследованных образцах стоков ЗИФ ПО «Узбекзолото» и Гидрометаллургического завода НГМК.

Из свежих промышленных цианистых стоков различных ЗИФ было выделено 28 культур, которые обладали способностью расти за счет использования углерода и азота цианидов. В

дальнейшей работе были проведены исследования по подбору различных питательных сред на основе отходов производства, проведению скрининга различных культур и ассоциаций микроорганизмов, выделенных из промышленных зон ряда ЗИФ и золоторудных месторождений, на устойчивость их к цианидам. В результате выполненных исследований показано, что наиболее активными разрушителями оказались *B.Cereus CK-1996* и *Ps. fluorescens B-5040*, с которыми проводились все последующие эксперименты.

С целью интенсификации процессов биодеструкции цианидов были испытаны различные питательные добавки: мясной бульон, белкозин М, отвары хлопкового шрота и рисовой шелухи. Интенсивная биодеструкция цианидов отмечена на средах с белкозином М и рисовой шелухой. При этом снижение цианидов в среде сопровождалось уменьшением содержания некоторых аминокислот и возрастанием количества лизина и метионина, что подтверждает имеющиеся в литературе сведения о взаимосвязи биодеструкции цианидов с биосинтезом ферментов и аминокислот, составляющих систему детоксикации цианидов.

Интересно отметить, что практически все выделенные цианразрушающие микроорганизмы одновременно обладали способностью растворять золото, а добавление белкозина М, увеличивало не только биомассу микроорганизмов, но и их способность растворять золото и разрушать цианиды.

Определена устойчивость к цианидам выделенных из различных цианистых пульп ЗИФ микроорганизмов и их способность разрушать цианистые соединения (таблица 4.6.2). Как видно из представленных данных таблицы практически все культуры обладали устойчивостью к цианидам и способностью в той или иной степени разрушать цианиды.

Таблица 4.6.2.

Устойчивость к цианидам различных микроорганизмов и их способность разрушать цианистые соединения
(исходная концентрация цианидов 50 мг/л)

Микроорганизмы и их ассоциации	Количество биомассы, г/л		Концентрация цианидов через 48 часов, мг/л
	Исход- ное	Через 48 часов куль- тивиро- вания	
<i>Pseudomonas fluorescens</i> B-5040	0,6	1,1	10,7
<i>Pseudomonas sporum</i> ВКРМ B-4251	0,6	0,8	35,3
<i>Pseudomonas acruiginosa</i> A	0,6	0,8	38,7
<i>Pseudomonas sp.</i>	0,6	0,9	18,0
<i>Bacillus sporum</i> ВКРМ B-4253	0,5	0,7	37,4
<i>Bacillus sp.</i>	0,5	0,7	33,0
<i>Bacillus cereus</i> СК-1996	0,5	1,0	12,4
<i>B.megaterium</i> -1978	0,5	1,1	14,7
<i>Chlorella pyrenoidosa</i> YA-1-1	0,7	0,9	30,2
<i>Scenedesmus obliquus</i>	0,7	1,0	34,4

Наибольшей резистентностью к цианидам обладали природные ассоциации бактерий, выделенные из цианистой пульпы ЗИФ и проб различных хвостохранилищ.

Наиболее активные штаммы *Ps.fluorescens* B-5040, *B.Cereus* СК-1996 и *B.megaterium*-1978 были использованы при проведении лабораторных, укрупненно-лабораторных, полупромышленных испытаний и опытно-промышленных испытаний биотехнологии обезвреживания цианидов в хвостовых пульпах ЗИФ.

На основании проведенных исследований было показано, что биодеструкция цианидов в пульпе происходит одновременно с выщелачиванием золота и серебра из твердой фазы пульпы. В

результате проведенных научно-исследовательских работ было показано, что биодеструкция цианидов в цианистых пульпах достигает 93-97%, извлечение золота 78-84 %, серебра 45-98 %. Представленные данные свидетельствуют о больших перспективах данного биотехнологического метода обезвреживания цианидов, которая позволит, с одной стороны, улучшить экологическую ситуацию в горнодобывающих регионах республики, а с другой - увеличит производство благородных металлов.

4.7. Биосорбция золота и серебра из растворов с использованием микроорганизмов

Для извлечения благородных металлов из сточных сбросовых вод ЗИФ, концентрация которых в жидкой фазе цианистых стоков колеблется от 0,15 до 0,5 мг/л золота, и от 0,6 до 4,2 мг/л серебра. Были проведены исследования по биосорбции серебра и золота различными микроорганизмами, определению оптимальных условий для максимального извлечения металлов и подбору дешевых биосорбентов для доизвлечения золота и серебра из цианистых стоков ЗИФ.

Благодаря большому доступности солей серебра, по сравнению с золотом, при решении практических задач, модельные эксперименты по поиску биосорбентов мы проводили с использованием серебра. Был осуществлен скрининг микроорганизмов: различных штаммов микроскопических грибов (как выделенных из месторождений и хвостохранилищ, так и музейных культур), актиномицетов, дрожжей, бактерий, микроводорослей, а также использованы различные отходы фармацевтической, пищевой и сельскохозяйственных отраслей промышленности влияющие на способность сорбировать серебро из растворов. В результате проведенных исследований было показано, что практически все виды микроскопических грибов обладают способностью сорбировать серебро. По своей сорбционной ёмкости исследованные биосорбенты располагаются в следующем возрастающем порядке: микроскопические грибы – актиномицеты – дрожжи – бактерии

– микроводоросли. Количество серебра, сорбируемого клетками грибов (мг/г сухой биомассы) колеблется от 5 до 25; актиномицетов – от 25 до 50; дрожжей от 45 до 80, бактерий – от 100 до 250, водорослей – от 150 до 300.

Были подобраны оптимальные параметры процесса биосорбции: кинетика, возраст культуры, рН, температура. Для этих целей были отобраны следующие культуры: из микроскопических грибов – *Aspergillus niger* 9-АХЛ, из актиномицетов – *Streptomyces atratus* УзГТИ-1, среди дрожжей – *Saccharomyces cerevisiae* ХМ-2, из бактерий – *Bacillus subtilis* – ОП-104 и из числа микроводорослей – *Chlorella vulgaris* ШБ-14.

Для определения влияния времени контакта биомассы с раствором серебра на процесс сорбции, опыты проводили в течение 5, 15, 30 и 60 мин. Результаты исследований показали, что уже за первые 5 минут контакта происходит активное и практически полное поглощение серебра биомассой всех исследованных культур. Это позволило проводить дальнейшие эксперименты по биосорбции в течение 15 минут контакта биосорбента с раствором серебра.

Сорбционная способность зависела также и от возраста культуры: большей активностью сорбировать серебро обладали клетки, находящиеся в логарифмической фазе роста, культуры более позднего возраста имели низкую сорбционную способность.

Установлено, что клетки микроорганизмов активно сорбируют серебро в широком диапазоне рН от 2 до 9. При этом оптимальным значением рН для связывания серебра дрожжами *S. Cerevisiae* оказалось рН 3-4, для *B. subtilis*– 4-5, для *Ch. vulgaris*– 6-9, *A.Niger* и *St. atratus* - 5-8. Аналогичные данные были получены при исследовании и других видов грибов, дрожжей, актиномицетов, бактерий и микроводорослей.

Изучено влияние температуры, исходной концентрации серебра в растворе и исходного количества биомассы на сорбцию металла микроорганизмами. Оказалось, что с повышением

температуры от 20⁰ до 80⁰С увеличивается и процент сорбции серебра. При повышении концентрации металла в растворе увеличивается и сорбционная емкость микроорганизмов. 100 % -ое связывание серебра из раствора концентрации (50 мг/л) наблюдается при внесении биомассы *A. niger* – 437 мг, *B. subtilis* – 184 мг, *Ch. vulgais* – 115 мг, *S. cerevisiae*– 347 мг, *St. atratus* - 280 мг.

На сорбционную активность по серебру были апробированы различные отходы фармацевтической, сельскохозяйственной и пищевой промышленности: хлопковый шрот, гузапая, пшеничные отруби, рисовая шелуха, лигнин, кормовые и пекарские дрожжи, отходы производства неомидина, гентомицина и линкомицина. Наибольшей сорбционной активностью по серебру обладали отходы производства неомидина и хлопковый шрот. Наиболее активные сорбенты были использованы для сорбции золота и серебра из цианистых сточных вод ЗИФ. Данные обобщены в таблице 4.7.1. На основании проведенных исследований наиболее активными и экологически выгодными сорбентами являются *Ch. vulgaris* и хлопковый шрот, которые рекомендуются для практического использования. Таким образом, при переработке промышленных сточных вод, совмещая в процессах биодеструкции, выщелачивание золота непосредственно в технологических растворах и биосорбцию золота и серебра в осветленных растворах, можно создать технологическую схему, обеспечивающую с одной стороны – обеззараживание стоков, с другой – доизвлечение драгоценных металлов из промышленных отбросов.

Все вышеперечисленные исследования и разработки биотехнологий были проведены в Институте биоорганической химии под руководством академика А.С. Садыкова.

Таблица 4.7.1.

Сорбция золота и серебра из сточных цианосодержащих вод ЗИФ активными сорбентами

№	Наименование сорбента	Сорбция Au		Сорбция Ag	
		%	емкость, %	%	емкость, %
1	<i>Ch. vulgaris</i>	82-92	41	85-94	171
2	<i>S. cerevisiae</i>	78-85	39	82-88	168
3	<i>B. subtilis</i>	77-83	38	80-85	162
4	<i>A. niger</i>	64-70	32	77-83	159
5	<i>St. atratus</i>	72-80	36	79-90	169
6	Хлопковый шрот	82-88	40	85-92	170
7	Отходы производства неомицина	85-92	42	88-95	181

Вместе с тем, научно-теоретические концепции бактериального выщелачивания, разработанные в Институте биорганической химии АН РУз, явились основой для создания принципиально новых биотехнологий переработки различного нетрадиционного рудного сырья, которые впоследствии были разработаны в Институте микробиологии АН РУз.

ГЛАВА V.

ПРАКТИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДОВ БИОТЕХНОЛОГИИ В ГОРНО – МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

5.1. Разработка биотехнологических методов кучного выщелачивания отвальных забалансовых руд месторождения Кокпатас

В последнее время, во всех горнодобывающих странах мира особое внимание уделяется техногенному минеральному сырью (техногенные месторождения твердых полезных ископаемых), которое образуется в процессе добычи и переработки руд. Выгодными предпосылками для вовлечения в переработку отвальных руд и лежалых хвостов обогащения полиметаллических руд являются следующие факторы: большие запасы отходов с повышенным содержанием благородных, цветных и редких металлов; нахождение их на поверхности земли в районах с развитой инфраструктурой; тонкое измельчение хвостов флотации, следовательно, исключаются затраты на их добычу и применение дорогостоящих операций дробления и измельчения; сокращаются затраты на инфраструктуру. В последние годы, в связи с высокой ценой благородных и цветных металлов, возрос интерес к освоению техногенных месторождений, содержащих цветные, благородные и редкие металлы.

В настоящее время на территории горнодобывающих предприятий Узбекистана накоплено огромное количество отходов, образующих техногенные месторождения, содержание полезных компонентов в которых, в ряде случаев, превышает их содержание в природных месторождениях, а запасы техногенного сырья сопоставимы с запасами коренных месторождений.

Проблема переработки отвальных забалансовых руд актуальна и для Государственного предприятия «Навоийский горно-металлургический комбинат» Республики Узбекистан. С 2008 года на

Гидрометаллургическом заводе 3 (ГМЗ) запущена установка по биоокислению флотоконцентратов, полученных из руд месторождений Кокпатас и Даугызтау. На сегодняшний день количество отвальных забалансовых сульфидных руд только месторождения Кокпатас составляет более пятнадцати миллионов тонн.

В связи с этим, в рамках договора 1/12 «Разработка биотехнологии кучного выщелачивания отвальных забалансовых руд месторождения Кокпатас» были начаты научно-исследовательские работы по разработке биотехнологии кучного выщелачивания отвальных забалансовых руд месторождения Кокпатас.

В работе были использованы 2 типа руд: КС-14 – руда немашинного класса и КС-15 – забалансовая сульфидная руда. Данные химического анализа представлены в таблице 5.1.1.

Таблица 5.1.1.

Данные химического анализа исходных проб
отвальных руд

№ проб	Содержание, %						
	Au, г/т	As	Fe _{общ}	S _{общ}	S _{сульф.}	C _{орг}	CO ₂
КС – 14	1,3	0,407	5,74	1,95	1,56	0,24	6,4
КС - 15	1,3	0,423	5,82	2,27	1,92	0,16	5,5

Данные химического анализа исходных проб отвальных руд показывают, что пробы в основном отличаются по содержанию серы, как общей, так и сульфидной, по содержанию C_{орг} и CO₂, т.е. руда немашинного класса характеризуется двойной упорностью.

Результаты рационального анализа исходных технологических проб руды немашинного класса и забалансовых руд представлены в таблице 5.1.2. Как видно из данных таблицы 5.1.2, содержание золота в обоих типах руд составляет 1,3 г/т, при этом цианируемое золото в руде КС-14 составляет 0,34 г/т (26,1%), а золото тонковкрапленное в сульфидах - 0,61 г/т (47%), а золото, тонковкрапленное в порообразующих ми-

нералах – 0,25 г/т (19,2%). Цианируемое золото в руде КС-15 составляет 0,36 г/т (27,7%), а золото, тонковкрапленное в сульфидах - 0,69 г/т (53,1%), тонковкрапленное золото в породообразующих минералах – 0,21 г/т (16,1).

Таблица 5.1.2.

Данные рационального анализа исходных технологических проб забалансовых руд и руд немашинного класса

Форма нахождения золота и характер его связи с рудными компонентами	Распределение Au в пробах			
	КС-14		КС-15	
	г/т	%	г/т	%
Au самородное, в сростках с другими минералами: хлориды, сульфаты (цианируемое)	0,34	26,1	0,36	27,7
Au, ассоциированное с минералами и хим. соединениями Sb и As (кроме арсенопирита и соединений 5-ти валентной Sb), (цианируемое после щелочной обработки)	н/о	-	н/о	-
Au, связанное с кислоторастворимыми минералами, оксидами железа и марганца (карбонаты, оксиды и гидроксиды) (цианируемое после HCl - обработки)	0,1	7,7	0,03	2,03
Au, тонковкрапленное в сульфидах: пирите и арсенопирите (цианируемое после HNO ₃ - обработки)	0,61	47,0	0,69	53,1
Au, извлекаемое цианированием после окислительного обжига при t=650°C (ассоциированное с углеродистым веществом и тонковкрапленными в него сульфидами)	н/о	-	0,01	0,8
Au, тонковкрапленное в породообразующих минералах	0,25	19,2	0,21	16,1
Итого в руде:	1,3	100	1,3	100

Проведены лабораторные и укрупнено-лабораторные испытания по биовыщелачиванию отвальных руд при различном классе крупности руды:

-3+0 мм; -10+0 мм и -25+0 мм. Эксперименты проводили в биореакторах с массой руды 2,0 кг и 25,0 кг. Стадию закисления руд проводили методом орошения руды обратными растворами с постепенным снижением рН растворов. Были определены влагоемкость, проницаемость, расход серной кислоты (табл. 5.1,3). Показано, что эти параметры зависят от класса крупности руды: чем мельче руда, тем больше влагоемкость и расход серной кислоты и меньше проницаемость. Процесс закисления обоих типов руд проводился при ежедневном орошении и длился 42-49 суток.

Таблица 5.1.3.

Влагоемкость, проницаемость и расход серной кислоты в процессе закисления отвальных руд немашинного класса и забалансовых руд различной крупности

Проба руды	Класс крупности	Влагоемкость, %	Проницаемость, мл/час	Расход серной кислоты, мл/ кг
КС-14	-25+0	4,6-3,8	415-440	21,4
	-10+0	9,5-10,3	360-388	40,5
	-3+0	17,3-18,0	345-360	56,8
КС-15	-25+0	3,8-5,0	420-440	26,2
	-10+0	10,3-8,5	360-390	43,1
	-3+0	16,5-17,8	320-380	61,0

На рис. 5.1.1, где представлено изменение величины рН растворов в процессе закисления отвальной руды немашинного класса. Аналогичная картина наблюдается при закислением забалансовой руды.

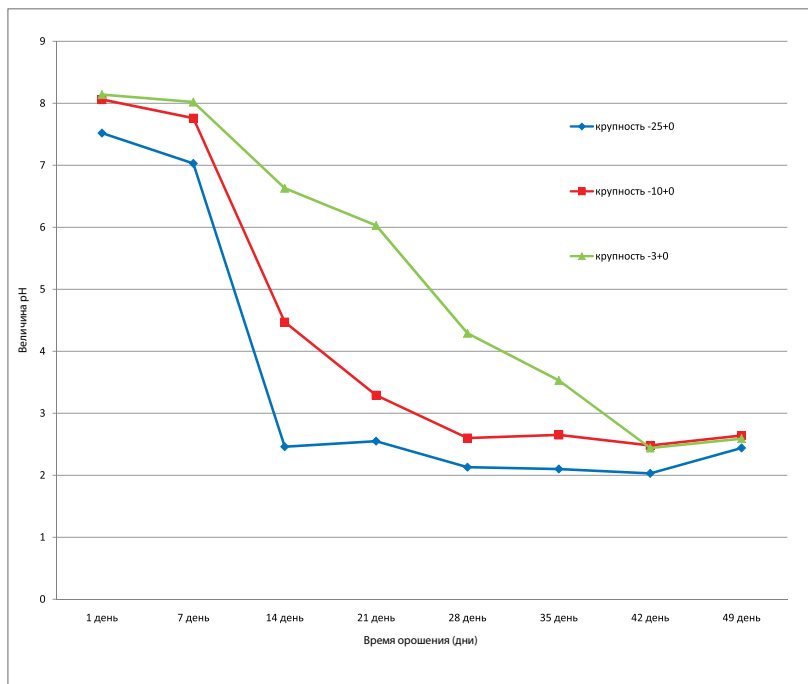


Рис. 5.1.1. Изменение величины рН растворов в процессе закисления отвальной руды немашинного класса.

В процессе закисления была определена численность хемолитотрофных бактерий: железоокисляющих, серуокисляющих и тиосульфатокисляющих. В стадии закисления рН растворов снижается от 8,2 до 2,5, при этом количество железо- и серуокисляющих бактерий увеличивается от 0 до 6×10^5 и $2,5 \times 10^3$ кл/мл соответственно, а численность тиосульфатокисляющих уменьшается от 6×10^5 кл/мл до 0 (табл.5.1.4).

Таблица 5.1.4.

Развитие естественной микрофлоры в процессе закисления
КС-15 различного класса крупности

Дни	Крупность руды	Численность естественной микрофлоры разных проб руды на различных питательных средах, кл/мл,г					
		9К		Ваксмана		Баалсруда	
		твердая	жидкая	твердая	жидкая	твердая	жидкая
1	-25	н/о	н/о	н/о	н/о	$6,0 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^4$
	-10	н/о	н/о	н/о	н/о	$6,0 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^4$
	-3	н/о	н/о	н/о	н/о	$2,0 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^3$
7	-25	н/о	н/о	$2,5 \cdot 10^1$	н/о	$2,5 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^4$
	-10	н/о	н/о	$1,3 \cdot 10^1$	н/о	$6,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$
	-3	н/о	н/о	$2,5 \cdot 10^1$	н/о	$2,5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^2$
14	-25	$1,3 \cdot 10^1$	н/о	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^3$
	-10	$1,3 \cdot 10^1$	$0,6 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^2$
	-3	н/о	н/о	$2,5 \cdot 10^1$	н/о	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^2$
21	-25	$0,6 \cdot 10^1$	$1,3 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$
	-10	$1,3 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^2$
	-3	$2,5 \cdot 10^1$	$0,6 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^2$
28	-25	$2,5 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$0,6 \cdot 10^2$
	-10	$6,0 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$0,6 \cdot 10^2$
	-3	$2,5 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$
35	-25	$6,0 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^1$
	-10	$2,5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$
	-3	$6,0 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^2$	$13,0 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^2$
42	-25	$6,0 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^2$	н/о
	-10	$6,0 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^1$
	-3	$2,5 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^1$	н/о
49	-25	$2,5 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	н/о	н/о
	-10	$6,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	н/о	н/о
	-3	$6,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^3$	н/о	н/о

После закисления руды для интенсификации биовыщелачивания колонки орошали ацидофильной ассоциацией железо и серу окисляющих бактерий 4КП (фото 5.1.2), выделенной из сульфидных руд месторождения Кокпатас. В процессе биовыщелачивания было установлено, что биоокисление сульфидных минералов зависит от класса крупности: чем мельче руда, тем выше вскрытие золота.

Численность железо- и серу окисляющих бактерий после интродукции ацидофильной ассоциацией 4КП представлена в таблице 5.1.5. Как видно из данных таблицы, после интродукции ацидофильной ассоциацией 4КП численность железо- и серу окисляющих бактерий резко увеличивается как в руде, так и растворах биовыщелачивания, а титр клеток денитрифицирующих бактерий снижается, а в последствие они не обнаруживаются, как в твердых пробах, так и в растворах во всех вариантах эксперимента.

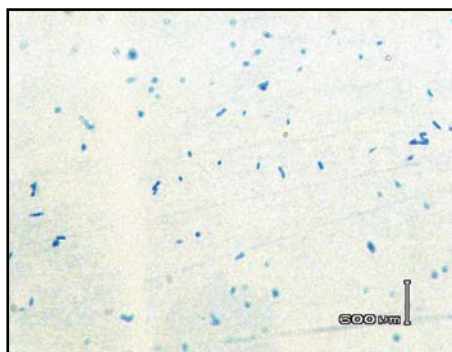


Фото 5.1.2. Ацидофильная ассоциация 4КП, выделенная из сульфидных руд месторождения Кокпатас на среде 9К. Метиленовый синий. Увел. 10x100. Размер клеток 0,4-0,6x1,4-1,6 мкм.

Наблюдается общая тенденция во всех вариантах эксперимента: в твердых пробах численность бактерий выше, чем в растворах, что свидетельствует о прикреплении клеток поверхности руды и окислении сульфидных минералов.

Клетки, находящиеся в растворах, окисляют закисное железо до окисного и восстановленные соединения серы, которые образуются за счет окисления сульфидной серы. После внесения культуры в колонки с рудой концентрация закисного железа увеличилась до 0,2-0,14 г/л.

Таблица 5.1.5.

Развитие геохимически активных микроорганизмов в процессе биовыщелачивания руды различного класса крупности

Дни	Крупность руды	Численность естественной микрофлоры разных проб руды на различных питательных средах, кл/мл,г					
		9Ж		Ваксмана		Баалсруда	
		твердая	жидкая	твердая	жидкая	твердая	жидкая
2	-25	2,5*10 ⁵ , 6,0*10 ⁴	2,5*10 ⁴ , 2,5*10 ³	2,5*10 ¹ , 5,0*10 ¹	2,5*10 ² , 2,5*10 ³	н/о	н/о
	-10	6,0*10 ⁴ , 2,5*10 ⁵	2,5*10 ³ , 6,0*10 ⁴	2,5*10 ² , 6,0*10 ¹	2,5*10 ³ , 2,5*10 ³	н/о	н/о
	-3	2,5*10 ⁴ , 2,5*10 ⁵	2,5*10 ³ , 2,0*10 ³	2,5*10 ² , 2,5*10 ²	2,5*10 ³ , 2,5*10 ³	н/о	н/о
12	-25	2,5*10 ⁴ , 2,5*10 ⁵	2,5*10 ³ , 6,0*10 ²	6,0*10 ¹ , 2,5*10 ²	2,5*10 ² , 2,5*10 ²	-	-
	-10	2,5*10 ⁴ , 2,5*10 ⁵	2,5*10 ³ , 6,0*10 ²	2,5*10 ¹ , 6,0*10 ¹	2,5*10 ¹ , 2,5*10 ¹	-	-
	-3	2,0*10 ⁴ , 2,5*10 ⁵	2,5*10 ³ , 2,0*10 ³	6,0*10 ² , 2,5*10 ¹	6,0*10 ¹ , 2,5*10 ¹	-	-
22	-25	2,5*10 ⁴ , 2,5*10 ⁵	2,5*10 ³ , 2,0*10 ²	6,0*10 ¹ , 2,5*10 ²	2,5*10 ¹ , 2,5*10 ¹	-	-
	-10	2,0*10 ⁴ , 2,5*10 ⁵	2,5*10 ³ , 2,0*10 ²	2,5*10 ² , 6,0*10 ¹	2,5*10 ¹ , 6,0*10 ¹	-	-
	-3	2,5*10 ⁴ , 2,5*10 ⁵	2,5*10 ³ , 2,0*10 ²	2,5*10 ² , 6,0*10 ¹	2,5*10 ¹ , 2,5*10 ¹	-	-
32	-25	2,5*10 ⁴ , 6,0*10 ⁴	2,5*10 ⁵ , 2,5*10 ⁵	2,5*10 ¹ , 5,0*10 ¹	2,5*10 ² , 2,5*10 ³	-	-
	-10	6,0*10 ⁴ , 2,5*10 ⁴	2,5*10 ⁵ , 6,0*10 ⁴	2,5*10 ² , 6,0*10 ¹	2,5*10 ³ , 2,5*10 ³	-	-
	-3	2,5*10 ⁴ , 2,5*10 ³	2,5*10 ³ , 2,0*10 ¹	2,5*10 ² , 2,5*10 ²	2,5*10 ³ , 2,5*10 ³	-	-

42	-25	2,5*10 ⁴ 2,5*10 ⁵	2,5*10 ³ 6,0*10 ²	6,0*10 ¹ , 2,5*10 ²	2,5*10 ² , 2,5*10 ²	-	-
	-10	6,0*10 ⁴ 2,5*10 ⁵	2,5*10 ³ 6,0*10 ²	2,5*10 ¹ , 6,0*10 ¹	2,5*10 ¹ , 2,5*10 ¹	-	-
	-3	2,0*10 ⁴ 6,0*10 ⁴	2,5*10 ³ 2,0*10 ¹	6,0*10 ² , 2,5*10 ¹	6,0*10 ¹ , 2,5*10 ¹	-	-
52	-25	2,5*10 ⁴ 2,5*10 ⁵	2,5*10 ³ 2,0*10 ²	6,0*10 ¹ , 2,5*10 ²	2,5*10 ¹ , 2,5*10 ¹	-	-
	-10	1,3*10 ³ 2,5*10 ⁵	2,5*10 ³ 2,0*10 ²	2,5*10 ² , 6,0*10 ¹	2,5*10 ¹ , 6,0*10 ¹	-	-
	-3	2,5*10 ⁴ 6,0*10 ⁴	2,5*10 ³ 2,0*10 ²	2,5*10 ² , 6,0*10 ¹	2,5*10 ¹ , 2,5*10 ¹	-	-

При этом увеличилось содержание окисного железа за счет свободно плавающих клеток бактерий, которые являются его основными поставщиками, а закисное железо появлялось в растворах сразу после очередного орошения. Появление закисного железа в растворах свидетельствует об окислении сульфидных минералов в руде: арсенопирита и пирита. При концентрации железа общего 4,0-5,8 г/л, обнаруживается и пентавалентный мышьяк, но в низкой концентрации 0,1-0,3 г/л, что говорит об окислении арсенопирита. При этом следует отметить, что чем крупнее частицы руды, тем окисление железа происходит с большей скоростью, что, по-видимому, связано с достаточно большим доступом воздуха.

Результаты лабораторных испытаний, проведенных в течении 10 месяцев, показали, что, несмотря на высокую карбонатность отвалных забалансовых руд месторождения Кокпатас, метод кучного биовыщелачивания пригоден для переработки отвалных забалансовых сульфидных руд месторождения Кокпатас. При этом следует отметить, что, несмотря на незначительное различие химического состава двух исследуемых типов руд, значительного отличия по биовыщелачиванию и извлечению золота цианированием не

обнаружено. В таблице 5.1.6 представлены данные химического анализа биокеков технологических проб забалансовых руд и руд немашинного класса.

Как видно из данных таблицы, содержание золота увеличилось от 1,3 до 1,7-1,8 г/т (КС-14), а в КС-15 до 1,5-1,6 г/т. Содержание сульфидной серы, наоборот, уменьшилось в КС-14 от 1,56% до 0,74-1,0%, в КС-15 – от 1,92% до 0,97-1,08%, что свидетельствует об активном разрушении в рудах арсенопирита и пирита.

Таблица 5.1.6.

Химический анализ биокеков технологических проб забалансовых руд и руд немашинного класса

Наименование продуктов	Содержание, %							
	Au, г/т	Ag	S _{общ}	S _{сульф}	C _{общ}	C _{орг}	CO ₂	Fe _{общ}
КС-14 (-3+0 мм)	1,8	1,0	3,49	0,74	0,66	0,34	1,17	5,8
КС-14 (-10+0 мм)	1,7	1,0	2,98	0,9	0,84	0,34	1,84	6,0
КС-14 (-25+0 мм)	1,8	1,0	2,68	1,0	1,12	0,26	3,16	6,0
КС-15 (-3+0 мм)	1,5	1,0	3,75	0,97	0,4	0,18	0,81	6,6
КС-15 (-10+0 мм)	1,5	1,0	3,04	0,98	0,78	0,17	2,24	6,5
КС-15 (-25+0 мм)	1,6	1,0	2,8	1,08	1,01	0,21	2,94	6,6

Таблица 5.1.7

Результаты рационального анализа биокеко в технологической пробе руды немашинного класса КС-14

Форма нахождения золота и характер его связи с рудными компонентами	Распределение Au в пробах руды КС-14 с различным классом крупности					
	-3+0 мм		-10+0 мм		-25+0 мм	
	г/т	%	г/т	%	г/т	%
Au самородное, в сростках с другими минералами: хлориды, сульфаты (цианируемое)	1,2	66,7	0,96	56,5	0,8	44,4
Au, ассоциированное с минералами и хим. соединениями Sb и As (кроме арсенопирита и соединений 5-ти валентной Sb), (цианируемое после щелочной обработки)	0,16	8,9	0,21	12,5	0,22	12,2
Au, связанное с кислоторастворимыми минералами, оксидами железа и марганца (карбонаты, оксиды и гидроксиды) (цианируемое после HCl - обработки)	0,04	2,2	0,03	1,8	0,04	2,2
Au, тонковкрапленное в сульфидах: пирите и арсенопирите (цианируемое после HNO ₃ - обработки)	0,19	10,6	0,3	11,8	0,35	19,5

Аu, извлекаемое цианированием после окислительного обжига при $t=650^{\circ}\text{C}$ (ассоциированное с углеродистым веществом и тонвокрапленными в него сульфидами)	0,04	2,2	0,07	4,1	0,09	5,0
Аu, тонвокрапленное в породообразующие минералы	0,17	10,4	0,23	13,5	0,3	16,7
Итого в руде:	1,8	100,0	1,7	100,0	1,8	100,0

В таблицах 5.1.7 и 5.1.8 представлены результаты рационального анализа биокеков технологических проб руды немашинного класса КС-14 и забалансовых руд КС-15.

Таблица 5.1.8

Результаты рационального анализа биокеков технологической пробы забалансовой руды К-15

Форма нахождения золота и характер его связи с рудными компонентами	Распределение Аu в пробах руды КС-15 с различным классом крупности					
	-3+0 мм		-10+0 мм		-25+0 мм	
	г/т	%	г/т	%	г/т	%
Аu самородное, в сростках с другими минералами: хлориды, сульфаты (цианируемое)	0,95	63,3	0,91	60,7	0,92	57,5
Аu, ассоциированное с минералами и хим. соединениями Sb и As (кроме арсенирита и соединений 5-ти валентной Sb), (цианируемое после щелочной обработки)	0,12	8,0	0,12	8,0	0,14	8,7

Аu, связанное с кислоторастворимыми минералами, оксидами железа и марганца (карбонаты, оксиды и гидроксиды) (цианируемое после HCl - обработки)	0,19	12,7	0,20	13,3	0,24	15,0
Аu, тонковкрапленное в сульфидах: пирите и арсенопирите (цианируемое после HNO ₃ - обработки)	0,12	8,0	0,16	10,7	0,19	11,9
Аu, извлекаемое цианированием после окислительного обжига при t=650°C (ассоциированное с углеродистым веществом и тонковкрапленными в него сульфидами)	0,04	2,7	0,03	2,0	0,04	2,5
Аu, тонковкрапленное в породобразующие минералы	0,8	5,3	0,08	5,3	0,07	4,4
Итого в руде:	1,5	100,0	1,6	100,0	1,6	100,0

Данные таблиц показывают, что извлечение золота из продуктов после биовыщелачивания руд обратно пропорционально классу крупности, т.е. чем мельче частицы руды, тем выше извлечение золота. Руда немашинного класса содержала Au: при крупности частиц -25+0 мм – 45 и 51%, -10+0 мм – 46,7 и 50,9%, -3+0 мм – 66,5 и 71,9%. Забалансовая руда: -25+0 мм – 39,3 и 45,7%, -10+0 мм – 54 и 54%, -3+0 мм – 75,9 и 84,1%. Следует отметить, что цианирование продуктов после биовыщелачивания руды обоих типов крупностью -10+0 мм и -3+0 мм превышает 50%, что подтверждает перспективность данного метода переработки.

Как видно из данных таблиц, процент извлечения свободного золота составляет для забалансовых руд 63,3% (-3+0); 60,7% (-10+0); 57,5% (-25+0), что свидетельствует об увеличении процента извлечения свободного (цианируемого) золота на 36,6% (-3+0); 33,0% (-10+0) и 29,8% (-25+0) соответственно. Процент извлечения золота цианированием биокеков руды немашинного класса составляет 66,7% (-3+0), 56,5% (-10+0) и 44,4% (-25+0), что

составляет увеличение извлечения основного металла после бактериальной обработки на 40,6 (-3+0); 30,4% (-10+0) и 18,3% (-25+0). В исходных пробах обоих типов руд не обнаружено цианируемое золото после обработки NaOH, в то время как после биовыщелачивания оно составляет для забалансовых руд в среднем 8,0%-8,7%, для руд немашинного класса – 8,9-12,3% соответственно. В значительной степени уменьшается извлечение металла после обработки HNO₃. Количество в исходных пробах у забалансовых руд составляло - 47,0%, у руд немашинного класса 53,1%, а после биовыщелачивания, оно составило у забалансовых руд – 8,0, 10,7 и 11,9% соответственно крупности, а у руд немашинного класса - 10,6, 11,8 и 19,5%, что подтверждает резкое уменьшение содержания сульфидных минералов после биовыщелачивания обоих типов руд. Процент цианирования золота, ассоциированного с углеродистым веществом и тонковкрапленными в него сульфидами в исходных пробах забалансовых руд составляло всего 0,8%, а в рудах немашинного класса его не было обнаружено. После биовыщелачивания извлечение золота, ассоциированного с углеродистым веществом и тонковкрапленными в него сульфидами, составило 2,7, 2,0 и 2,5% для забалансовых руд и 2,2, 4,1 и 5,0% для биокеков немашинного класса.

Таким образом, результаты рационального анализа подтверждают, что забалансовые руды и руды немашинного класса, несмотря на то, что они являются высококарбонатными и упорными, подвергаются бактериальной обработке, и можно с уверенностью утверждать об их пригодности для переработки методом кучного биовыщелачивания.

При проведении укрупненно-лабораторных испытаний в 8 биореакторах на массе руды по 25 кг для обоих типов руд были получены аналогичные результаты.

Данные таблицы 5.1.9 показывают, что извлечение золота из продуктов после биовыщелачивания руд обратно пропорционально классу крупности, т.е. чем мельче частицы руды, тем выше извлечение золота – по руде немашинного класса: -25+0 мм – 45 и 51%, -10+0 мм – 46,7 и 50,9%.

Таблица 5.1.9.

Результаты сорбционного цианирования продуктов после биовыщелачивания руды немашинного класса и забалансовой руды различной крупности

№	Тип руды	Крупность	Показатели цианирования				Результаты цианирования				Расход реагентов, кг/т (100%)		
			Время, час		Концентрация NaCN, мг/л		Содержание Au, г/т		Извлечение Au, %	NaCN	CaO		
			Предв. цианир.	Сорб. цианир.	Нач.	Конечн.	Исх цианир	В хв. сорбции					
Проба № 1	Немаш. класс	-2,5+0	6	12	250	240	10,5	2	1,2	1,1	45	1,2	1,9
Проба № 2	Немаш. класс	-10+0	-	18	250	230	10,5	2	-	0,98	51	1,5	2,1
Проба № 3	Забалан. руда	-2,5+0	6	12	250	230	10,6	1,65	1,1	0,88	46,7	1,2	1,4
Проба № 4	Забалан. руда	-10+0	-	18	250	230	10,5	1,65	-	0,81	50,9	1,5	2
Проба № 5	Забалан. руда	-3+0	6	12	250	240	10,6	1,4	0,98	0,85	39,3	1,2	1,6
Проба № 6	Немаш. класс	-3+0	-	18	250	240	10,5	1,4	-	0,76	45,7	1,3	1,6
Проба № 7	Забалан. руда	-10+0	6	12	250	230	10,5	1,5	0,87	0,69	54	1,3	1
Проба № 8	Забалан. руда	-10+0	-	18	250	240	10,5	1,5	-	0,69	54	1,4	1,2
Проба № 9	Забалан. руда	-3+0	6	12	250	230	10,6	1,7	0,57	0,41	75,9	1,3	1,2
Проба № 10	Забалан. руда	-3+0	-	18	250	220	10,5	1,7	-	0,27	84,1	1,6	1,8
Проба № 11	Забалан. руда	-3+0	6	12	250	230	10,5	1,85	0,86	0,62	66,5	1	1,4
Проба № 12	Забалан. руда	-3+0	-	18	250	230	10,6	1,85	-	0,52	71,9	1,3	1,6
Проба № 13	Забалан. руда	-10+0	6	12	250	240	10,6	1,8	0,99	0,85	52,8	1,1	1,5
Проба № 14	Забалан. руда	-10+0	-	18	250	240	10,6	1,8	-	0,77	57,2	1,5	2
Проба № 15	Забалан. руда	-10+0	6	12	250	220	10,5	1,6	0,56	0,5	68,8	0,9	1,3
Проба № 16	Забалан. руда	-10+0	-	18	250	230	10,5	1,6	-	0,48	70,0	1,3	1,8

Следует отметить, что цианирование продуктов после биовыщелачивания руды обоих типов крупностью -10+0 мм и -3+0 мм превышает 50%, что подтверждает перспективность данного метода переработки.

Таким образом, на основании проведенных научно-исследовательских работ по разработке биотехнологии переработки забалансовых руд месторождения Кокпатас и полученных данных можно с уверенностью утверждать о продолжении проводимых работ в рамках полупромышленных испытаний.

Продолжение этих исследований проводилось в рамках инновационного проекта И5-ФА-1-163870 «Биотехнология переработки отвалных забалансовых руд месторождения Кокпатас Навоийского горно-металлургического комбината».

В работе использовали технологическую пробу «Кокпатас №188» с классом крупности -10+0 мм. Научно-исследовательские работы проводились в 100-литровых биореакторах, в которые загружали по 100 кг руды, при трех режимах биовыщелачивания:

- 1). медленное закисление (закисление выходящих растворов серной кислотой на две единицы ниже величины рН выходящих растворов);
- 2). закисление с средней скоростью (закисление выходящих растворов серной кислотой на три единицы ниже величины рН выходящих растворов);
- 3). ускоренное закисление (закисление выходящих растворов серной кислотой на четыре единицы ниже величины рН выходящих растворов).

Химические анализы пробы «Кокпатас №188» представлены в табл. 5.1.10 и 5.1.11, а результаты рационального анализа в табл. 5.1.12.

Таблица 5.1.10

Химический состав исходной пробы «Кокпатас №188»

Содержание, %						
Аu, г/т	Fe _{общ}	S _{общ}	Ss	CO ₂	C _{орг}	C _{общ}
2,4	5.9	3,67	1,91	6,02	0,32	1,96

Таблица 5.1.11.

Полный химический анализ руды

Содержание, %									
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	MnO
50,6	3.1	3,2	1.4	2,0	14,1	5.1	3.4	2,8	0.057

Таблица 5.1.12.

Результаты рационального анализа технологической пробы
«Кокпатас №188»

Форма нахождения золота и характер его связи с рудными компонентами	Распределение Au в пробе руды «Кокпатас № 188»	
	г/т	%
Au самородное, в сростках с другими минералами: хлориды, сульфаты (цианируемое)	0,9	37,5
Au, ассоциированное с минералами и хим. соединениями Sb и As (кроме арсенопирита и соединений пятивалентной Sb), (цианируемое после щелочной обработки)	0,3	12,5
Au, связанное с кислоторастворимыми минералами, оксидами железа и марганца (карбонаты, оксиды и гидроксиды) (цианируемое после HCl - обработки)	0,3	12,5
Au, тонковкрапленное в сульфидах: пирите и арсенопирите (цианируемое после HNO ₃ - обработки)	0,66	27,5
Au, извлекаемое цианированием после окислительного обжига при t=650°C (ассоциированное с углеродистым веществом и тонковкрапленными в него сульфидами)	0,22	9,2
Au, тонковкрапленное в породообразующие минералы	0,02	0,8
Итого в руде:	2,4	100,0

Испытания по биотехнологической переработке технологической пробы «Кокпатас №188» проводили по разработанному технологическому регламенту. После загрузки 100 кг смоченной исходной руды классом крупности -10+0 мм, определяли исходную влагоемкость, исходные величины рН и Eh. Далее проводили постепенное закисление раствором разбавленной технической серной кислотой. Параметры процесса закисления и биовыщелачивания забалансовых сульфидных руд месторождения Кокпатас представлены в таблице 5.1.13.

Как явствует из данных таблицы исходная величина рН растворов смачивания варьирует от 6,84 до 7,92, что подтверждают данные химического анализа о высокой карбонатности данной технологической пробы руды «Кокпатас № 188». Расход технической серной кислоты соответствует режиму закисления (биореактор № 2- ежедневное орошение, медленное закисление, биореактор № 3 - орошение через день, закисление со средней скоростью, биореактор № 4 - орошение через день, усиленное закисление) и составляет 192,4 мл/кг в биореакторе № 2, 309,1 мл/кг в биореакторе № 3 и 325,5 мл/кг в биореакторе № 4.

Влагоемкость во всех трех биореакторах варьирует от 8 до 10% и в среднем составляет 10%. Проницаемость в процессах закисления и биовыщелачивания постепенно уменьшается от 10,3 до 8,55 мл/см²х час⁻¹. В биореакторе № 2 и в биореакторе № 3 – от 10,81 до 8,4 мл/см²х час⁻¹, а в биореакторе № 4 – от 9,51 до 6,2 мл/см²х час⁻¹. В процессе закисления руды была определена численность аборигенной микрофлоры - количество тиосульфатоокисляющих, серуокисляющих и железоокисляющих бактерий (таблица 5.1.14). Как показывают данные таблицы, процесс закисления руды в биореакторе № 2 происходит в течение 84 дней, в биореакторе № 3 - 77 дней, и при ускоренном закислении в биореакторе № 4 - за 56 дней.

Таблица 5.1.13.

**Основные показатели биореакторов в процессе
закисления биовыщелачивания руды**

№ №	Показатели	Реактор №2	Реактор №3	Реактор №4
1	Исходный pH	7,22	6,84	7,92
	Исходный Eh	23	44	-15
2	Расход серной кислоты на закисление, мл	192,4	309,1	325,5
	Удельный расход, мл/кг	1,92	3,1	3,2
3	Время закисления, дни	120	105	75
4	Количество циклов, шт	200	183	130
5	Влагоемкость, %	10,0	10,0	10,0
6	Проницаемость, мл/см² час⁻¹			
	Исходная(15.04.2015)	10,3	10,81	9,51
	На 30.09.2015 года	8,55	8,4	8,2
7	Соотношение проницаемости, % в начале процесса (15.04.2015) и на момент 30.09.2015	83,0	77,7	86,3
8	Уменьшение проницаемости, %	-17	-22,3	-13,7

Таким образом, можно полагать, что наиболее интенсивно процесс закисления происходит в реакторе № 4 при ускоренном закислении руды.

В процессе закисления руды при снижении величины pH выходящих растворов до 4,8 в основном наблюдается развитие тиосульфатокисляющих бактерий, численность которых постепенно снижается от $6,0 \times 10^4$ до $1,3 \times 10^1$ кл/г, мл. Причем,

как видно из данных таблицы, численность тиосульфатооксиляющих бактерий в твердой фазе больше на 1-2 порядка, чем в жидкой фазе. При величине рН выходящих растворов ниже 4,8 отмечается рост серуооксиляющих бактерий, численность которых при дальнейшем снижении рН в процессе закисления увеличивается от $1,3 \times 10^1$ до $6,0 \times 10^3$ кл/г, мл в биореакторе № 2, от $6,0 \times 10^1$ до $1,3 \times 10^3$ кл/г, мл в биореакторе № 3 и от $6,0 \times 10^1$ до $6,0 \times 10^4$ кл/г, мл в биореакторе № 4. Титр клеток железооксиляющих бактерий обнаруживается при снижении рН выходящих растворов до 3,8 и постепенно увеличивается в обратной пропорциональности от величины рН от $6,0 \times 10^1$ до $2,5 \times 10^4$ кл/г, мл.

Численность железо- и серуооксиляющих бактерий в процессе биовыщелачивания руды в трех биореакторах представлена в таблице 5.1.15.

Как следует из данных таблицы 5.1.15, численность железо- и серуооксиляющих бактерий в процессе биовыщелачивания руды в трех биореакторах постепенно выравнивается и варьирует: железооксиляющие от $6,0 \times 10^2$ до $2,5 \times 10^7$ кл/г, мл, а серуооксиляющих - от $1,3 \times 10^2$ до $6,0 \times 10^5$ кл/г, мл.

Следует отметить, что численность и железооксиляющих и серуооксиляющих бактерий в твердой фазе на 1-2 порядка выше, чем в жидкой фазе. Развитие железо- и серуооксиляющих бактерий в процессе биовыщелачивания руды постоянно увеличивалось, что свидетельствует об активном окислении сульфидных минералов, что подтверждается концентрацией трехвалентного железа в продуктивных растворах (рис.5.1.11).

Таблица 5.1.15.

Численность железо- и сероокисляющих бактерий в процессе биовыщелачивания руды в трех биореакторах

Дни	Номер биореактора	рН	Численность естественной микрофлоры на различных питательных средах, кл/мл,г			
			9К		Ваксмана	
			твердая	жидкая	твердая	жидкая
100	2	3,0	$6,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^1$
	3	2,6	$2,5 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^1$
	4	2,0	$7,0 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$
114	2	2,8	$1,3 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^1$
	3	2,5	$6,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^1$
	4	2,1	$6,0 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^3$
128	2	2,5	$7,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$
	3	2,2	$1,3 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^2$
	4	1,9	$6,0 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^3$
142	2	2,2	$6,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^2$
	3	2,3	$7,0 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$
	4	2,0	$1,3 \cdot 10^6$	$6,0 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$
156	2	2,2	$1,3 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^2$
	3	2,3	$6,0 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^3$
	4	2,1	$1,3 \cdot 10^6$	$6,0 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^3$
170	2	2,1	$6,0 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^2$
	3	2,2	$7,0 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$
	4	2,1	$1,3 \cdot 10^7$	$6,0 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^4$
184	2	2,3	$6,0 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$
	3	2,1	$1,3 \cdot 10^6$	$6,0 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^4$
	4	2,0	$7,0 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^4$
200	2	2,3	$1,3 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$
	3	2,2	$6,0 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^{34}$
	4	2,1	$2,5 \cdot 10^7$	$6,0 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^4$

Данные рисунка 5.1.2 показывают, что наибольшая концентрация железа в процессе биовыщелачивания обнаруживается в биореакторе №4, которая достигает 8,5 г/л, в то время как в биореакторе № 3 - 6,0, а в биореакторе № 2 - 5,2 г/л.

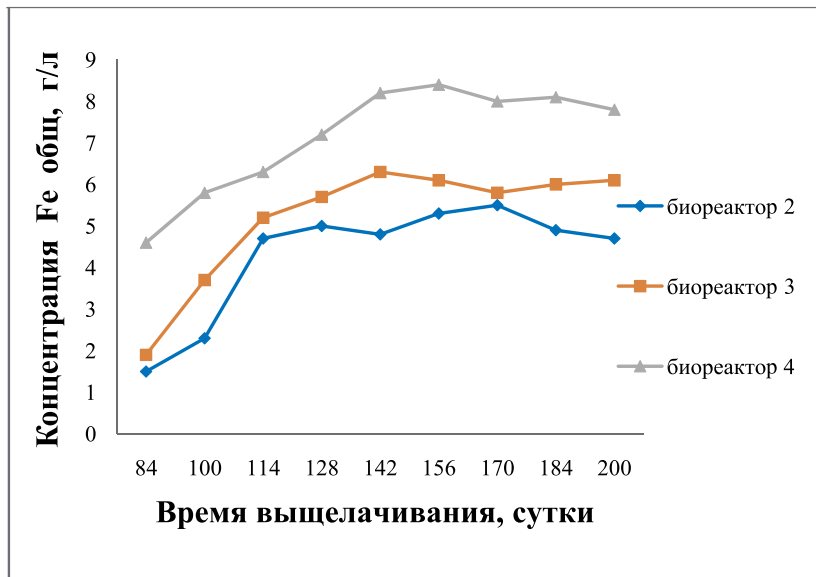


Рис. 5.1.2. Концентрация общего железа в продуктивных растворах трех биореакторов в процессе биовыщелачивания руды.

У крупненно-лабораторные испытания биотехнологии выщелачивания технологической пробы «Кокпатас № 188» в пилотных установках с массой руды 100 кг проводились в течение 6 месяцев. После завершения испытаний из материала биокека были отобраны пробы из верхней, центральной и нижней частей всех биореакторов, в которых определяли содержание сульфидной серы. Данные по содержанию сульфидной серы представлены в таблице 5.1.16.

Данные таблицы 5.1.16 показывают, что процесс окисления сульфидных минералов наиболее активно происходит в биореакторе № 4, процент окисления сульфидной серы составляет в

пробах верхней, центральной и нижней части биореактора 74,8, 65,9 и 51,8 соответственно.

Таблица 5.1.16.

Окисление сульфидной серы в процессе биовыщелачивания руды в различных биореакторах

Пробы руды и биокеков на Ss	Номера биореакторов		
	2	3	4
Ss(исх.руда)	1,91	1,91	1,91
Ss(верхняя часть)	0,97	0,72	0,48
Ss (% окисления)	49,2	62,3	74,8
Ss (центральная)	1,12	0,99	0,65
Ss (% окисления)	41,3	48,2	65,9
Ss (нижняя часть)	1,31	1, 21	0,92
Ss (% окисления)	31,4	36,6	51,8

В биореакторе № 2 процент окисления сульфидной серы составляет 49,2, 41,3 и 31,4, а в биореакторе № 3 - 62,3, 48,2 и 36,6 соответственно.

На основании проведенных исследований, можно считать, что исследуемая технологическая проба «Кокпатас № 188» пригодна к переработке методом биовыщелачивания.

Таким образом, результаты исследований, проведенных в рамках Инновационного проекта, подтверждают данные, полученные при выполнении Договора 1/12 «Разработка биотехнологии кучного выщелачивания отвальных забалансовых руд месторождения Кокпатас».

Результаты укрупненных лабораторных испытаний по биовыщелачиванию отвальных руд месторождения Кокпатас, проведенные на среднем биореакторе по технологическому регламенту показали, что исследуемая проба руды пригодна для переработки методом бактериально-химического выщелачивания. Экспериментально установлено, что наиболее эффективным является режим ускоренного биовыщелачивания, при котором окисление сульфидной серы за 6 месяцев составляло

64%, что свидетельствует о высокой экономической эффективности разработанной биотехнологии.

На основании проведенных испытаний разработаны принципиальная технологическая схема и технологический регламент для проведения полупромышленных испытаний на массе руды 100 тонн. Кроме того, разработаны рекомендации по отбору отвальных руд для переработки методом биовыщелачивания: необходимость в обязательном порядке проведения рационального анализа представительной пробы, при этом процент золота, ассоциированного в сульфидных минералах, должно составлять не менее 40%, исходную пробу для биовыщелачивания необходимо отбирать из отвалов РСК.

5.2. Биотехнологическая переработка золотосульфидных концентратов месторождений Кокпатас и Даугызтау

Золотосодержащие месторождения Республики Узбекистан характерны высоким содержанием сульфидной серы за исключением уникального месторождения Мурунтау и некоторых отработанных месторождений в Пирмирабе, Гузаксае и Каульды. Остальные крупные золотосодержащие месторождения, такие как Кокпатас, Даугызтау, Зармитан, Маржанбулак, Кочбулак, Амантайтау и мелкие месторождения в урочищах Сармич и Биран могут быть отнесены к золотосульфидным. Поэтому, начиная с 1977 года на территории Республики Узбекистан были начаты интенсивные исследования по разработке биотехнологической переработки золотосодержащих сульфидных руд.

Для переработки сульфидных руд месторождений Кокпатас и Даугызтау в 2008 году на Навоийском горно-металлургическом комбинате (НГМК) на Гидрометаллургическом заводе введена в эксплуатацию первая линия биоокисления флотоконцентрата сульфидных руд месторождения Кокпатас по технологии бактериального окисления. С 2011 года ГМЗ работает на полную проектную мощность и перерабатывает сульфидные

золотомышьяковые концентраты руд месторождения Кокпатас и Даугызтау в соотношении 1:1.

Элементный состав флотоконцентратов, полученных из руд месторождений Даугызтау и Кокпатас и их смеси представлены в таблице 5.2.1. Данные таблицы показывают, что концентрат месторождения Даугызтау является более упорным, чем концентрат месторождения Кокпатас, причем не только по содержанию сульфидных минералов (серы сульфидной в флотоконцентрате Даугызтау 25,25%, в флотоконцентрате Кокпатас – 17,05%), но и по содержанию углерода органического: в флотоконцентрате Даугызтау - 2,23%, в то время как в флотоконцентрате Кокпатаса – 1,72%.

Таблица 5.2.1.

Элементный состав флотоконцентратов сульфидных руд месторождений Кокпатас и Даугызтау

Наименование элементов	Содержание, %		
	Флотоконцентрат Кокпатаса	Флотоконцентрат Даугызтау	Соотношение 1:1
Железо общее	19,0	22,4	20,7
Железо сульфидное	17,3	20,5	18,9
Мышьяк сульфидный	3,4	5,85	3,63
Сера сульфидная	17,05	25,25	21,12
Сера сульфатная	0,4	0,47	0,68
Кальций	2,0	0,83	1,47
Магний	2,0	1,15	1,58
Сурьма	0,15	0,97	0,56
Медь	0,031	0,044	0,038
Цинк	0,034	0,047	0,41
Никель	0,026	0,028	0,027
Углерод орг.	1,72	2,23	1,98
Золото, г/т	15,5	27,0	23,8
Серебро, г/т	12,5	39,5	26,0

В соответствии с принципиальной схемой переработки сульфидных руд месторождений Кокпатас и Даугызтау, золотосодержащий сульфидный концентрат подается в реакторы вместе с компонентами питательной среды, необходимыми для развития жизнедеятельности ассоциации железо- и серуоокисляющих бактерий. Для активного биоокисления флотоконцентрата важными факторами являются температура, величина рН пульпы. В связи с тем, что процесс биовыщелачивания является экзотермическим, для поддержания активной биомассы необходима постоянная температура 41-43⁰С, которая регулируется специальными регистрами с охлаждающей водой. Значение рН пульпы регулируется в пределах 1,2-1,4 добавлением раствора известняка. Процесс биоокисления флотоконцентрата протекает в течении 4 суток. Далее биокек промывается от солей железа, мышьяка и других элементов в растворе на стадии противочной декантации (ПТД), нейтрализуется и подается на стадию защелачивания, после которой направляется в процесс сорбционного цианирования.

Основными причинами низкой окисляемости флотоконцентратов являются низкая окислительная активность ацидофильной ассоциации геохимически активных микроорганизмов и пенообразование. В результате чего, происходит значительная потеря золота, и образование гипса, который с одной стороны увеличивает твердую фазу, чем снижает содержание золота в твердой фазе, с другой – гипс осаждается на стенках реакторов, что требует постоянной очистки реакторов и приостановки технологического процесса во всех реакторах модуля.

Для выяснения причин низкой окислительной активности ацидофильной ассоциации геохимически активных микроорганизмов проведен анализ численности железо- серуоокисляющих бактерий в биореакторах активного модуля №2 и пассивного модуля №4 первой цепочки техно-логического процесса ГМЗ. Был проведен рассев жидкой фазы пульпы на три типа питательных сред: среду 9Ж для железоокис-

ляющих бактерий (*Acidithiobacillus ferrooxidans* и различных видов рода *Leptospirillum*), среду Ваксмана для серуоокисляющих бактерий (*Acidithiobacillus thiooxidans*) и среду для умеренно термофильных железо- и серуоокисляющих бактерий (*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*). Максимальное количество бактерий было обнаружено на среде для умеренно термофильных бактерий *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* (рис. 5.2.1). На рис. 5.2.2 представлена ацидофильная ассоциация ГМЗ, выделенная из пульпы реактора №1-2 модуля на среде 9К, в состав которой входят железооокисляющие бактерии *Acidithiobacillus ferrooxidans* и различные виды рода *Leptospirillum*.

Численность жизнеспособных клеток перечисленных выше видов бактерий представлена в таблице 5.2.2, данные которой показывают, что численность жизнеспособных клеток в биореакторах активного 2 модуля на 2-4 порядка выше, чем в биореакторах 4 пассивного модуля по общему количеству клеток. Относительно невысокий титр железо- и серуоокисляющих клеток, способных окислять железо, серу и ее восстановленные соединения при температуре 28-32⁰С (мезофильных) и 43-50⁰С (умеренные термофильных), а также восстановленные формы серы (мезофильные), определенных в пробах, отобранных из различных биореакторов цеха био-окисления флотоконцентратов, связан, в первую очередь, с временем между отбором проб и проведением посевов и колебанием температур во время доставки проб. К тому же, процесс биоокисления флотоконцентратов, осуществляемый в цехе ГМЗ, проходит в режиме непрерывно-го культивирования и выщелачивания в условиях хемостата.

Известно, что численность клеток в условиях хемостата находится в прямой зависимости от режимов культивирования, особенно скорости прохождения среды через раствор. Любые изменения в условиях для жизнедеятельности клеток, а к таким изменениям относится периодическое культивирование, которое происходит при отборе проб, приводит к резкому уменьшению их количества, что также отражается на результатах их анализа.



Рис.5.2.1. Sulfobacillus thermosulfidooxidans, выделенный из реактора № 6 2 модуля. Увел. 10x100. Размер клеток 0,6-0,8x1,7-1,9 мкм.

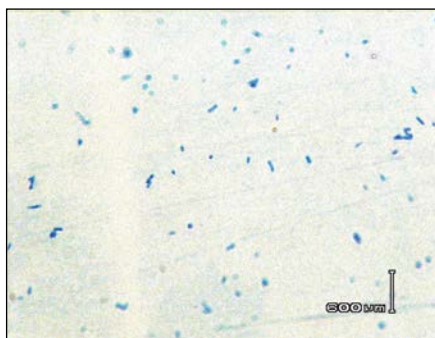


Рис. 5.2.2. Ацидофильная ассоциация ГМЗ, выделенная из пульпы реактора №1-2 модуля на среде 9К. Метиленовый синий. Увел. 10x100. Размер клеток 0,4-0,6x1,4-1,6 мкм.

В наибольшей степени эти факторы сказываются на численности клеток умеренных термофилов. Приведенные в таблице 5.2.2 данные свидетельствуют о том, что, несмотря на выше приведенные негативные факторы, в биореакторах титр умеренных термофилов превышает число мезофильных на 2-3 порядка. Наибольшее количество клеток умеренных термофилов обнаружено, как и следовало ожидать, во вторичных реакторах № 4-6. По данным этой таблицы видно, что практически 70-80% сульфидных минералов окисляется в первичных биореакторах под действием

железоокисляющих бактерий, а в вторичных реакторах происходит доокисление сульфидных минералов и окисление различных восстановленных форм серы. Причиной низкого окисления сульфидных минералов связано с низкой окислительной активностью микроорганизмов, о чем свидетельствует численность железо и серуокисляющих бактерий. Заметное уменьшение концентрации трехвалентного железа в пульпе 4, 5 и 6 реакторов свидетельствует об образовании гипса, что отрицательно сказывается на технологическом процессе. Проведены исследования по выяснению причин обильного пенообразования в биореакторах - влияние остатков флотореагентов на пенообразование и на жизнедеятельность ацидофильной ассоциации железо и серуокисляющих бактерий. Показано, что остатки флотореагентов не оказывают влияние на рост и развитие микроорганизмов, но являются одной из причин обильного пенообразования. После тщательной промывки фло-токонцентрата при соотношении Т:Ж=1:5 даже визуально видно остаточное содержание флотореагентов, что способствует в последствие обильному пенообразованию в первичных реакторах.

Таблица 5.2.2.

Численность жизнеспособных бактерий в различных биореакторах 2 модуля первой цепочки и их окислительная активность по железу

№ реак-тора	рН сре-ды	Общее число клеток	Титр бактерий на различных питательных средах, кл/мл			Концентрация железа, г/л		
			<i>A. ferrooxidans</i>	<i>A. thiooxidans</i>	Умеренные термофилы	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ^{общ}
1	1,48	1,2 * 10 ⁸	2,5*10 ⁴	2,5*10 ³	6,0*10 ⁶	29,60	0,97	30,58
2	1,43	1,9 * 10 ⁷	6,0*10 ³	6,0*10 ²	6,0*10 ⁷	29,74	1,39	31.13
3	1,51	6,4 * 10 ⁶	1,3*10 ⁴	2,5*10 ³	2,5*10 ⁶	28,18	1,11	29,29
4	1,36	4,6 * 10 ⁷	6,0*10 ³	1,3*10 ⁴	1,3*10 ⁷	16,26	0,83	17,09
5	1,26	1,4 * 10 ⁸	2,5*10 ³	6,0*10 ⁴	6,0*10 ⁷	19,73	0,69	20,42
6	1,25	5,2 * 10 ⁸	6,0*10 ³	2,5*10 ⁵	2,5*10 ⁸	22,51	1,39	23.90

Как видно из данных таблицы 5.2.2, биоокисление промывного флотоконцентрата, происходит гораздо активнее. В сравнении с исходным флотоконцентратом, отобранного из делителя потока (ДП), что свидетельствует о незначительном ингибировании окислительной активности ацидофильной ассоциации железо- сероокисляющих бактерий. Следует отметить, что остатки флотореагентов способствуют сильному пенообразованию, что негативно сказывается на технологическом процессе окисления флотоконцентратов. Однако, следует отметить, что тонко вкрапленное золото в углистой части биокека остается упорным и переходит вместе с биокеком на последующие стадии технологического процесса.

Обильное пенообразование наблюдается также при защелачивании пульпы известняком. По технологическому регламенту оптимальной является рН – 1,2-1,4.

Таблица 5.2.3.

Влияние остатков флотореагентов на активность ацидофильной ассоциации железо- сероокисляющих бактерий

Время культ. сутки	Культивирование ассоциации бактерий на среде с промытым концентратом					Культивирование ассоциации бактерий на среде с исходным концентратом				
	Численность клеток, кл/мл	Концентрация железа, г/л			рН	Численность клеток, кл/мл	Концентрация железа, г/л			рН
		Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ^{об}			Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ^{об}	
Исх.	6.10 ⁴	2,2	0,9	3,1	1,52	6.10 ⁴	2,0	0,9	2,9	1,52
1	2,5.10 ⁶	1,5	3,9	5,4	1,45	1,3.10 ⁵	1,4	2,5	3,9	1,50
2	1,3.10 ⁸	1,3	4,8	6,1	1,45	1,3.10 ⁶	1,3	3,0	4,3	1,50
3	2,5.10 ⁷	1,4	6,1	7,5	1,39	2,5.10 ⁷	1,3	5,1	6,4	1,48
4	6.10 ⁹	1,3	7,6	7,9	1,38	2,5.10 ⁸	1,2	5,9	7,1	1,40
5	6.10 ⁸	1,1	8,8	9,9	1,39	2,5.10 ⁷	1,6	7,0	8,6	1,41
6	1,3.10 ⁸	1,0	9,9	10,9	1,37	6.10 ⁷	1,5	7,4	9,0	1,39
7	2,5.10 ⁶	0,8	10,0	11,8	1,35	2,5.10 ⁷	1,2	8,1	9,3	1,38

При снижении величины рН ниже 1,2, когда наблюдается активное окисление сульфидных минералов и в первичных реакторах концентрация железа достигает 30,0-40,0 г/л, общее ко-

личество клеток составляет 10^{7-8} кл/мл, численность умеренных термофилов – 10^{6-8} кл/мл, а железоокисляющих и сероокисляющих – 10^{2-4} кл/мл.

Такая концентрация железа свидетельствует об активном окислении сульфидов в первичных биореакторах, которое достигает 60-80%. В этот период проводится защелачивание пульпы известняком. Полученные данные показывают, что в первичных биореакторах обоих модулей концентрация железа варьирует от 29,2 до 40,4 г/л. В то же время по данным таблицы 5.2.3 видно, что практически во всех вторичных биореакторах концентрация железа уменьшается почти в 1,5 раза. Такая картина характерна практически для многих биореакторов модулей цеха биоокисления флотоконцентрата.

По-видимому, уменьшение концентрации железа, связано с образованием гидроокислов, которые так же осаждаются и объединяются с биокеком, что негативно сказывается на плотности пульпы.

Анализ данных, полученных по биоокислению флото-концентрата, свидетельствует о том, что при защелачивании пульпы известняком в первичных реакторах вместе с увеличением рН пульпы образуется гипс, который одновременно приводит к образованию гидроокиси железа (гидроокись осаждается), которые вместе с биокеком далее проходят все вторичные реакторы и затем все последующие стадии технологического процесса. Все эти реакции приводят к снижению содержания золота в биокеке, что ухудшает технологические показатели гидрметаллургического завода.

Таблица 5.2.4.

Действие хлора на численность геохимически активных микроорганизмов при культивировании на средах с флотоконцентратом при температуре 41°C

Время культивирования, сутки	Концентрация хлора, мг/л											
	Контроль			500,0			1000,0			1500,0		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0	$1,3 \times 10^2$	$2,5 \times 10^1$	$2,5 \times 10^4$	$2,5 \times 10^2$	$6,0 \times 10^1$	$2,5 \times 10^4$	$1,3 \times 10^2$	$6,0 \times 10^1$	$1,3 \times 10^3$	$2,5 \times 10^1$	$1,3 \times 10^1$	$1,3 \times 10^2$
4	$2,5 \times 10^3$	$6,0 \times 10^2$	$6,0 \times 10^5$	$2,5 \times 10^3$	$1,3 \times 10^2$	$6,0 \times 10^5$	$6,0 \times 10^3$	$1,3 \times 10^2$	$2,5 \times 10^4$	$1,3 \times 10^2$	$6,0 \times 10^1$	$6,0 \times 10^2$
8	$1,3 \times 10^4$	$1,3 \times 10^2$	$1,3 \times 10^6$	$2,5 \times 10^3$	$1,3 \times 10^3$	$6,0 \times 10^5$	$2,5 \times 10^3$	$2,5 \times 10^2$	$2,5 \times 10^5$	$2,5 \times 10^2$	$6,0 \times 10^1$	$2,5 \times 10^4$
12	$6,0 \times 10^4$	$6,0 \times 10^3$	$6,0 \times 10^6$	$2,5 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$	$6,0 \times 10^6$	$1,35 \times 10^3$	$6,0 \times 10^2$	$6,0 \times 10^5$	$6,0 \times 10^2$	$1,3 \times 10^2$	$6,0 \times 10^4$

Примечание: 1 – железоокисляющие бактерии, 2 – сероокисляющие бактерии, 3 – умеренно термофильные бактерии.

Следующая серия экспериментов (табл. 5.2.4) была проведена на средах с флотоконцентратом, полученном из руд месторождений Кокпатас и Даугызтау, при соотношении Т:Ж, равном 1:10 с добавлением хлора (500, 1000 и 1500 мг/л). Опыты проводились на термостатированной качалке при температуре 41°C, 180 об/мин, величине рН 1,6-1,8. Полученные данные представлены в таблице 5.2.4. Как явствует из полученных данных, концентрация хлора 500 мг/л практически не оказывает ингибирующего действия на все три группы микроорганизмов: железоокисляющих, сероокисляющих и умеренно термофильных бактерий. Незначительное ингибирующее воздействие наблюдается при концентрации хлора 1000 мг/л.

Численность бактерий снижается не более чем на один порядок. Следует отметить, что при концентрации хлора 1500,0 мг/л наблюдается ингибирующее действие на численность железо- и сероокисляющих бактерий. По данным таблицы 10.36 активность исследуемой ацидофильной ассоциации железоокисляющих бактерий достаточно высокая в контрольном варианте и в вариантах с 100,0 и 500,0 мг/л, все железо было окислено менее, чем за 40 часов, т.е. концентрации хлора от 100,0 до 500,0 мг/л практически не оказывают ингибирующего действия на развитие и окислительную активность железо- и сероокисляющих бактерий.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов показано, что концентрация хлора 500,0 мг/л не оказывает ингибирующего воздействия как на численность бактерий, так и их окислительную активность, что несомненно должно учитываться при биоокислении флотоконцентратов, полученных из руд месторождений Кокпатас и Даугызтау на ГМЗ.

Другим аспектом технологии бактериального выщелачивания является наличие в пульпе бактериальных клеток, активно прикрепленных к сульфидным минералам и осуществляющих прямое окисление сульфидов. Их количество колеблется в пределах $10^4 - 10^7$ кл/г, они обнаруживаются на всех стадиях

процесса биовыщелачивания и промывки. Следует отметить, что применяемая на ГМЗ схема промывки биокека, приводит к тому, что часть бактериального раствора удерживается твердой фазой, что также приводит к увеличению числа бактериальных клеток в промытых кеках.

Все выше приведенные обстоятельства сказываются негативным образом при дальнейших технологических операциях защелачивания кеков. Введение сначала извести, а затем щелочных растворов цианидов приводит к гибели и разрушению бактериальных клеток и переходом их содержимого в раствор.

Начинают происходить химические реакции с реакционно способными соединениями серы (окисление, образование полиотионатов), в том числе, ведущие к образованию роданидов за счет реакции с поступающим цианионом. Все эти процессы приводят к проблемам сорбции золота на активированный уголь, что в свою очередь, затрудняет проведение десорбции золота и может привести к снижению качества конечной продукции.

Для интенсификации технологического процесса на ГМЗ были проведены исследования по подбору оптимальных питательных сред для биоокисления флотоконцентрата. В результате проведенных научно-исследовательских работ диаммоний фосфат и сульфат калия, экспортируемые из Российской Федерации (Гурьевский завод) были заменены на местные реагенты – аммофос и сульфат калия, выпускаемые АО «Максам-Чирчик». Разработанная новая питательная среда интенсифицирует процесс окисления флотоконцентрата, не уступает производственной среде, используемой на стадии биоокисления флотоконцентратов на ГМЗ, что имело основание рекомендовать ее для внедрения не только при биовыщелачивании флотационных концентратов на ГМЗ, но и в процессах кучного выщелачивания с использованием микроорганизмов. Разработанная новая питательная среда была внедрена в технологическом процессе ГМЗ и получена высокая экономическая эффективность.

Одним из возможных путей интенсификации процессов окисления сульфидных минералов флотоконцентратов является увеличение времени стадии биоокисления введением дополнительного реактора. Проведение дополнительного подсева микроорганизмов, способных активно окислять восстановленные соединения серы. После промывки окисление остаточной восстановленной серы окислением кислородом воздуха за счет активного перемешивания пульпы воздухом при рН раствора выше 8 с соответствующей коррекцией рН щелочными растворами, или введением в пульпу, наряду с воздухом, химических окислителей, таких как перекись водорода или соединения марганца.

В результате проведенных исследований установлено, что оптимальным значением рН пульпы в реакторах является рН 1, 6-1,8, при котором увеличивается численность всех видов бактерий, потребляется меньше известняка, необходимого для защелачивания пульпы. Выявлено, что одной из причин низкого окисления сульфидных минералов является низкая окислительная активность микроорганизмов, о чем свидетельствует численность железо-серуоокисляющих бактерий. Экспериментально установлено, что уменьшение концентрации трехвалентного железа в пульпе вторичных реакторов связано с образованием гипса, что отрицательно сказывается на технологическом процессе. На основании проведенных исследований показано, что остатки флотореагентов не оказывают значительного влияния на рост и развитие микроорганизмов, но являются одной из причин обильного пенообразования. После тщательной промывки флотоконцентрата даже визуально видно остаточное содержание флотореагентов, что способствует обильному пенообразованию в первичных реакторах, что негативно сказывается на технологическом процессе окисления флотоконцентратов. Обильное пенообразование наблюдается при защелачивании пульпы известняком. Анализ данных, полученных по биоокислению флотоконцентрата, свидетельствует о том, что при защела-

чивании пульпы известняком в первичных реакторах вместе с увеличением рН пульпы образуется гипс, который одновременно приводит к образованию гидроокиси железа (гидроокись осаждается), которые вместе с биокеком далее проходят все вторичные реакторы и затем все последующие стадии технологического процесса. Все эти реакции приводят к снижению содержания золота в биокеке, что ухудшает технологические показатели ГМЗ.

На основании полученных данных установлено, что трибутилфосфат (ТБФ) может быть использован в качестве пеногасителя в биореакторах цеха биоокисления флотоконцентратов ГМЗ. Показано ингибирующее воздействие ТБФ на развитие и жизнедеятельность железо и серуокисляющих бактерий при концентрации 0,01 г/л (пороговая концентрация – 0,005 г/л). Экспериментально установлено, что тонко вкрапленное золото в углистой части биокека остается упорным и переходит вместе с биокеком на последующие стадии технологического процесса, что снижает извлечение золота в процессе цианирования. Исследовано влияние хлора на численность и окислительную активность бактерий, выявлено, что концентрация хлора 500,0 мг/л не оказывает ингибирующего воздействия, что несомненно должно учитываться при биоокислении флотоконцентратов, полученных из руд месторождений Кокпатас и Даугызтау на ГМЗ. Разработана и внедрена на ГМЗ новая питательная среда, в которой диаммоний фосфат и сульфат калия, экспортируемые из Российской Федерации (Гурьевский завод) были заменены на местные реагенты – аммофос и сульфат калия, выпускаемые АО «Максам-Чирчик», данная разработка имеет высокую экономическую эффективность.

5.3. Образование свободных аминокислот и их влияние на поведение благородных металлов в процессе бактериального окисления флотоконцентрата

Особенностью всех живых организмов является постоянный обмен с внешней средой - поглощение питательных веществ, превращение их в другие вещества, выделение ненужных веществ - отходов жизнедеятельности. Два основных направления обмена веществ: конструктивные процессы - построение составных частей клетки из веществ среды и энергетические процессы, поставляющие энергию необходимую для конструктивных, ростовых процессов. Оба направления обмена связаны между собой теснейшим образом.

Всю совокупность обменных процессов в организме называют метаболизмом. вещества среды, подвергающиеся превращениям - субстратами, а всевозможные вещества, возникающие в процессе обмена - метаболитами.

Микробиологическое обследование различных месторождений полезных ископаемых подтвердило наличие в них разнообразной микробиологической жизни. Микроорганизмы в месторождениях обычно находятся в весьма специфических условиях. Обычно развитие тех или иных видов микроорганизмов в месторождениях полезных ископаемых приурочено, как, впрочем, и везде в природе, к определенным экологическим нишам.

Упорные сульфидные руды, с которыми проведены исследовательские работы объединяют почти все типы сульфидов, к которым относятся сернистые, селенистые, теллуристые, мышьяковистые сурьмянистые и висмутистые соединения металлов. Наибольшее число минералов представлено *сернистыми* соединениями (сульфидами, сульфосолями). Общее число химических элементов, дающих в том или ином виде бескислородные соединения с серой, достигает 40. Главнейшие из них следующие: H, V, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Re, Os, Ir, Pt, Hg, Tl, W, Pb и Bi.

Белки практически всех видов живых организмов состоят из 20 аминокислот. Как известно, аминокислоты обладают универсальными амфотерными свойствами, способными проявлять активность в кислой и щелочной среде. Количественный анализ белкового состава жидкой фазы, определенный методом жидкостной хроматографии показал присутствие в жидкой сернокислой среде реакторов наличие активно функционирующей трех видов аминокислот в свободном состоянии – цистеина, треонина и аргинина.

Из таблицы 5.3.1. видно, что в составе руды и флотоконцентрата отсутствовали микроорганизмы, которые могли бы выделять в жидкую среду свои метаболиты в виде аминокислот. Однако, в агрессивной, сернокислой среде, где обитают тионовые ацидофильные виды микроорганизмов из 20 аминокислот, активными оказались три аминокислоты – цистеин, треонин и аргинин, которые образовывали с золотом металлорганические комплексы, что свидетельствуют о металлорастворяющей способности аминокислот в кислой среде.

В первом реакторе отмечено высокое количество аргинина до 0,0455 мг/л, которая связала до 519,87 [mAu*s] золота, другие аминокислоты отсутствуют. Существуют два стандарта - оптимальный стандарт аминокислоты $S_{\text{намунa}}$, и Стандарт [mAU*s]- оптимальная масса связанного с металлом аминокислоты. Сравнивая два стандарта можно вывести разницу в количестве связанного аминокислотой металла. В первом реакторе окисления при связывании с металлом, масса обнаруживаемой в растворе аминокислоты значительно возрастала.

Во втором реакторе в жидкой фазе появляется свободный цистеин и аргинин, но отсутствует треонин. В третьем реакторе отмечены все три аминокислоты, которые были связаны с металлом.

Таблица 5.3.1.

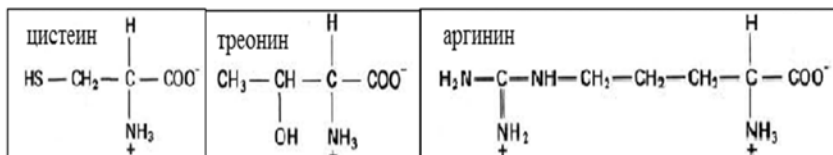
Качественная и количественная характеристика аминокислот в жидкой фазе

№	Наименование образцов	Цистеин		Треонин		Аргинин	
		[mAu*s]	мг/мл	[mAu*s]	мг/мл	[mAu*s]	мг/мл
		Стандарт [mAu*s]	73,45		284,8		285,86
1	Нейтральная, рН – 7,8						
2	Флотоконцентрат						
3.1	Сернокислая рН - 1,5, 96 часов					519,87	0,0455
3.2	Сернокислая рН - 1,5, 96 часов	300,5	0,1023			420,65	0,0345
3.3	Сернокислая рН - 1,5, 96 часов	88,76	0,036	524,23	0,046	310,55	0,0267
3.4	Сернокислая рН - 1,5, 96 часов	76,64	0,026			214,548	0,0187
3.5	Сернокислая рН - 1,5, 96 часов	158,67	0,054			272,38	0,0238
3.6	Сернокислая рН - 1,5, 96 часов	69,48	0,0236			185,196	0,0162
4	Декантация, рН – 4,5	367,7	0,0322			186,20	0,0164
5	Декантация, рН – 4,5					189,94	0,0166
6	Защелачивание, рН - 11,5					88,86	0,0077
7	Хвосты цианирования, рН – 9,5					248,3	0,0217
8	Огарок хвостов цианирования.						

Горизонтальная линия на рисунке означает время проявления аминокислоты, вертикальная – оптическую плотность. В четвертом образце из реактора 2-2 отмечены пики проявления цистеина (26,808 минут) и аргинина (33,629). Пик треонина незначительный - 12,008 минут.

В 5 и 6 реакторах даны количественные характеристики уже двух аминокислот – цистеина и аргинина. В жидкой

фазе противоточной декантации ПТД-1, ПТД-3, питания КЕМИКС и хвостах цианирования отмечена лишь аминокисло-



Наличие трех видов экзоаминокислот во всех реакторах модуля в том или ином количестве показывает, что они способны функционировать в агрессивной сернокислой среде и связываться с благородным металлом в достаточно высоком количестве, и при отмывке биокека уносят с собой благородные металлы на стадию нейтрализации. В последнем шестом реакторе, ПТД-1 и ПТД-3 остается аргинин, количество которого несколько уменьшается, однако в жидкой фазе сорбционного цианирования и хвостах цианирования обнаружен лишь аргинин в меньшем количестве, также связанный с металлом. Это обстоятельство говорит, что чем более агрессивнее среда, тем более уменьшается количество и активность аминокислот, что напрямую связано количеством микроорганизмов. Если в начале процесса микроорганизмы приспосабливались к среде, то в середине и конце процесса микроорганизмы адаптируются полностью и количество активных аминокислот возрастает до двух. При резком изменении pH среды на ПТД-1, ПТД-3, питании КЕМИКС и хвостах цианирования, количество микроорганизмов опять резко уменьшается и во внешнюю среду выделяется лишь одна аминокислота – аргинин.

При анализе образцов, отобранных из 13 точек на ГМЗ, нами обнаружено максимальное количественное изменение 26 химических элементов, которые в наибольшей степени были подвержены растворению и отмечены в жидкой фазе изученных образцов (таблица 5.3.2).

В нашем случае, речь идет о включении дополнительного фактора, увеличивающего скорость превращения минералов в

несколько десятков раз – это технологический процесс с кислой средой и микроорганизмами. Действительно, микроорганизмы являются важным эволюционным ферментом, катализирующим появление новых минеральных соединений и ускоряя их формообразование.

В таблице 5.3.2 отмечено 6 химических элементов (с 1 по 6), имеющие наиболее высокое содержание (выраженное в %) в составе сульфидных минералов.

Следующие химические элементы - Si, Ca, Na, K, Fe и P входят в состав всех известных типов руд – порообразующих, аксессуарных и рудных. При добавлении серы - S и углерода - C, которые подвержены воздействию ацидофильных микроорганизмов и количество которых в составе сульфидных руд становится достаточно высоким, когда они подвергаются выщелачиванию в реакторах окисления. Например, элементная сера в составе пирита и арсенопирита, имеющая октаэдрическую кристаллическую решетку, под воздействием выделившихся в среду гликолипидных выделений микроорганизмов рушится и становится способной окисляться. Таким образом, количество элементной серы к концу процесса окисления максимально уменьшается. Углерод, имеющий много аллотропных форм, а в составе минералов, имеющий карбонатную структуру, способен усваиваться микроорганизмами для своего роста и развития. Другие формы органического углерода, которые выглядят в виде угля могут усваиваться лишь нитчатными грибами.

Углерод, имеет несколько модификаций. Содержание кремния в классификаторе составляет 0,37%. При бактериальном выщелачивании в реакторах BIOX содержание Si несколько увеличивается и варьирует в пределах от 0,388 до 0,406%.

Возможно, не перешедшие ранее в раствор формы кремния в присутствии микроорганизмов и кислой среде дополнительно выщелочились из порообразующих минералов - форстерита $Mg[SiO_4]$, фаялита $Fe_2[SiO_4]$, анортита $Ca[Al_2Si_2O_8]$, альбита

$\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_8]$, кварца SiO_2 или полевого шпата $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и серпентина - $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot (\text{OH})_4$).

Микробиологическое выщелачивание металлов в принципе может осуществляться как при непосредственном участии микроорганизмов, так и при участии их метаболитов. Метаболиты, влияющие на подвижность металлов, могут быть весьма разнообразными. Многие микроорганизмы образуют сильные минеральные кислоты, обладающие высокой металлорастворяющей способностью.

В реакторах окисления, образованные металлорганические комплексы превращаются и включаются в состав своеобразных видов поверхностно-активных веществ (ПАВ) и могут накапливаться в пене.

Тионовые бактерии при окислении серы и ее соединений образуют серную кислоту; нитрифицирующие бактерии образуют азотистую и азотную кислоты. Под действием этих кислот из руд и горных пород могут выщелачиваться в водный раствор медь, цинк, никель, уран, титан, кадмий и многие другие металлы.

Микроорганизмы не только образуют, но также и выделяют в жидкую фазу различные, органические соединения: - кислоты (кетокислоты, оксикислоты, аминокислоты, гуминовые и фульвокислоты), спирты, пептиды, белки, полисахариды, которые могут давать водорастворимые соединения с медью, ураном, золотом и многими другими металлами. Растворение может идти за счет соле- и комплексообразования, например, за счет хелатных комплексов. Оксикислоты могут образовывать комплексы более чем с 60 элементами.

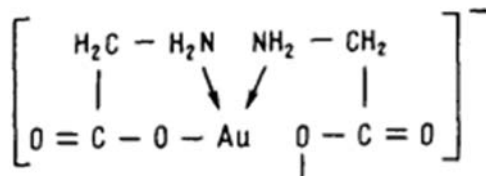
Таблица 5.3.2.

Степень растворимости химических элементов в жидкой фазе образцов сульфидов из ВЮХ. (мкг/л)

№	Элементы	Нейтральная, рН – 7,8	Концентрация	Сульфиды рН – 1,5, 96 часов	Сульфиды рН – 1,5, 96 часов	Декантация, рН – 4,5	Декантация, рН – 4,5	Зашелачивание, рН – 11,5	Огарок хвостов цианирования
1	Na	0,095	0,092	0,00077	0,00069	0,00058	0,00047	0,00905	0,00205
2	Si	0,37	0,374	0,391	0,39	0,377	0,322	0,388	0,383
3	P	0,019	0,02	0,026	0,026	0,019	0,017	0,019	0,043
4	K	0,061	0,057	0,048	0,048	0,046	0,044	0,053	0,104
5	Ca	0,16	0,22	0,288	0,278	0,267	0,23	0,273	0,309
6	Fe	0,02	0,02	4,157	3,031	0,137	0,017	0,043	0,025
7	Li	1397,3	1395,2	2114,7	1889,7	1577,318	1636,7	1392,3	1457,6
8	B	21610,6	20826,8	20886,41	19750,9	19161,9	15120,6	18757,0	18741,0
9	Mg	73143,8	76411,2	2176324,	132588,7	852911,2	101315,4	22897,0	41118,1
10	Al	13973,2	14607,4	667836,1	454626,3	20165,2	11989,1	16939,7	24699,5
11	Ti	2083,1	3796,8	13194,2	10858,9	6131,4	4475,4	5752,2	6329,4
12	V	22145,3	22682,5	24853,8	24134,6	22749,6	15548,9	24385,6	24096,1
13	Cr	4262,2	4462,4	9232,5	7629,9	4485,6	3356,9	4419,8	4819,9
14	Mn	1518,3	1798,9	145260,2	88626,0	15977,5	1859,9	1866,4	2151,52
15	Co	187,9	187,3	37586,3	22064,1	1166,1	178,4	1292,8	323,4
16	Ni	3029,8	3001,2	107908,2	65862,6	5757,2	2143,0	8097,5	3322,3
17	Cu	33280,7	654,	63784,2	41436,6	2983,8	754,7	28058,9	4267,7
18	Zn	28405,6	12915,8	108678,6	79327,13	14235,2	9142,2	13875,0	18809,7
19	As	6403,7	7060,5	7072682,	426316,4	11568,6	132485,8	11192,3	7310,7
20	Se	26380,4	26588,5	29787,8	29605,7	27902	25249,4	30152,0	28526,3
21	Ru	676376,	673201,	743064,5	562057,3	536652,3	635093,8	619216,	568407,
22	Sn	52847,7	52478,9	52756,7	51919,5	51881,2	34048,6	53796,9	51456,5

Некоторые метаболиты микроорганизмов являются сильными окислителями или восстановителями соединений металлов.

Адаптированные штаммы значительно устойчивы к повышенным концентрациям металлов в растворе. Ниже приведен возможный механизм образования комплекса золота с карбоксиланионами и азотом аминокислот в нейтральной среде:



По данным Минеева Г.Г. (*Биометаллургия золота, 1989*), свободные аминокислоты в нейтральной и щелочной среде способны образовывать комплексы и связывать металлы (рис. 5.3.1.).

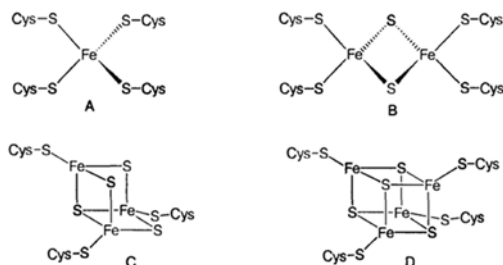
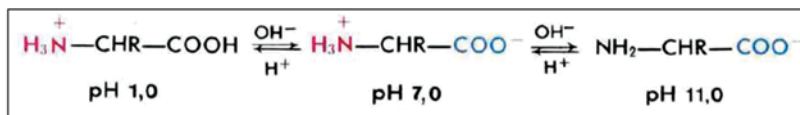


Рис. 5.3.1. Примеры образования хелатных связей аминокислоты цистеина с железом и серой пирита.

Аминокислоты - цистеин, треонин и аргинин по своему структурному строению являются полярными, т.е. несут гидрофильные группы. Такими группами являются полярные связи C-O, C-N, O-H, S-H.

Ионизация молекул аминокислот зависит от рН среды раствора:



В ряде случаев расщепление белковых молекул происходит в результате частичного кислотного гидролиза. При этом полностью разрушается триптофан и частично серин, треонин, цистин и цистеин, а глутамин и аспарагин превращаются соответственно в глутаминовую и аспарагиновую кислоты. В то же время пептидные связи, образованные аминокислотными остатками с разветвленной боковой цепью (Val, Ile, Leu), из-за стерических препятствий гидролизуются частично. Особенно стабильны связи Val—Val, Ile—Ile, Val—Ile и Ile—Val[4].

Механизм реакции гидролиза, вероятно, включает в себя замещение карбоксильным анионом протонированного атома азота пептидной связи.

При расщеплении белков по остаткам вышеуказанных аминокислот могут образоваться крупные пептидные фрагменты, содержащие в среднем 40 - 80 аминокислотных остатков, что связано с низким содержанием этих аминокислот в белках.

Доказано, что аминокислоты – цистеин, треонин и аргинин, обладая более сильными амфотерными свойствами, способны связывать металлы также и в кислых средах.

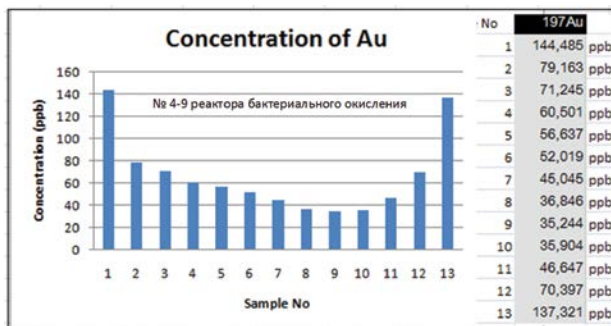


Рис.5.3.2. Поведение ионов золота на разных стадиях выщелачивания.

Сравнительный анализ таблицы 5.3.1 и рисунка 5.3.2 показал, что в реакторах окисления происходит уменьшение количества ионного золота в количестве от 60 до 35 мкг/л, что обусловлено, по-видимому их взаимодействием со свободными аминокислотами, которые образуя металлорганические комплексы с золотом, покрывают ионы золота тонкой оболочкой, которая не дает обнаружить его при количественном анализе. Этот процесс маскировки золота органическими комплексными соединениями высоко и положительно коррелирует с результатами, представленными на рисунке 5.3.2.

Исходя из вышеизложенного можно заключить, что большинство аминокислот в кислой среде разрушается, и только три вида свободных аминокислот – цистеин, треонин и аргинин проявляют устойчивость.

Эти аминокислоты оказались способны образовывать с ионами золота металлорганические комплексы – хелаты, что говорит о том, что они выделились из микроорганизмов не в ней-

тральной, а в кислой среде и в отличие от бактерий проявляли свойства независимых органических соединений. Наличие аминокислот во всех реакторах модуля показывает, что они способны связываться с благородным металлом в достаточно высоком количестве, и при отмывке биокека уносят с собой благородные металлы в жидкой фазе, а также образуя металлоорганические комплексы с золотом, покрывают ионы золота тонкой оболочкой и оно не обнаруживается при количественном анализе.

5.4. Подземное выщелачивание урана с использованием микроорганизмов

В настоящее время в промышленных масштабах бактериальные методы выщелачивания применяются в более двадцати странах мира, на 40 предприятиях при подземном и кучном выщелачивании меди и урана из бедных и забалансовых руд, при переработке отвалов обогатительных фабрик и горно-рудных предприятий. На сегодняшний день бактериально-химическими методами добывается более 20% меди и значительная часть урана (США, Канада, Мексика, Перу, Испания, Австралия, Югославия и др.). В США в 2000 году этими методами добывалось меди и урана на сумму 5 млрд. долларов.

В Узбекистане исследования по биовыщелачиванию урана проводились в рамках хозяйственных работ: «Подземное выщелачивание урана с использованием микроорганизмов», «Проведение опытных работ по доизвлечению урана из отработанных блоков подземного выщелачивания (ПВ) рудника К с использованием бактериальных растворов» и Контракты на «Проведение опытных работ по доизвлечению урана из отработанных блоков подземного выщелачивания (ПВ) с использованием бактериальных растворов».

С целью изучения развития микробных сообществ на разрабатываемых месторождениях, были обследованы керны и пластовая вода из скважин месторождения Кетменчи. Установлено, что микробные экосистемы уранового месторождения представлены большим разнообразием микроорганизмов, выявлены активные

ассоциации железо- серуоокисляющих, бактерий, отмечено присутствие миксотрофных микроорганизмов, способных окислять тиосульфат в присутствии органических добавок.

Таблица 5.4.1.

Микробиологическое обследование кернов и пластовой воды

№ пробы	Количество микроорганизмов на различных питательных средах, кл/мл,г							
	Баалсруда	9К	Маннинга	Легена	Лондона	Постгейта	Гильтая	РПА
Керн	2,5x10 ²	-	-	-	7x10 ³	2,5x10 ³	2,5x10	-
Керн	2,5x10 ²	-	-	2,5x10 ²	2,5x10 ³	-	2,5x10 ²	3,7x10 ⁴
Керн	-	2,5x10 ³	-	2,5x10 ³	2,5x10 ²	-	-	4,6x10 ⁵
Керн	-	2,5x10 ³	2,5x10 ³	7x10 ²	2,5x10 ²	-	-	7,9x10 ⁵
Пластовая вода 9	2x10 ²	-	2,5x10 ²	-	7x10 ³	-	2,5x10 ³	7,8x10 ⁵

В незначительных количествах выделялись бактерии, отнесенные к *Thiobacillus denitrificans*. В гораздо больших количествах обнаружено наличие органотрофов, и также выявлены микроскопические грибы (таблица 5.4.1).

Как известно, подземное выщелачивание происходит с добавлением комплексообразующих реагентов (кислых или щелочных) и окисляющих компонентов (кислорода или перекиси водорода). Изучение микробиоты всех типов выщелачивания представляет значительный интерес в связи с возникающей возможностью применения микроорганизмов в ПВ урана.

Проведенные исследования показали, что при подаче воздуха в откачные растворы выявилось преобладание тионовых бактерий, увеличивалось количество микроорганизмов, относящихся к олигонитрофилам, а также выделялись бактерии рода *Pseudomonas*. При этом происходила стимуляция развития миксотрофных тионовых бактерий и гетеротрофных микроор-

ганизмов, а также микромицетов, среди которых преобладали представители родов *Aspergillus* и *Penicillium*. В этих растворах характерным было наличие микроорганизмов, относящихся к *T. denitrificans*.

Анализ развития микробной биоты в откачных растворах без подачи воздуха, показало, что число микроорганизмов в них заметно снижалось, а их количество не являлось экологически значимым.

Исследованиями на откачных растворах безреагентного выщелачивания было установлено, что при подаче кислорода воздуха в закачные скважины отмечается интенсификация выноса урана, которая сопровождается значительным увеличением роста микроорганизмов, относящихся к группе тионовых нейтрофилов и бактерий рода *Pseudomonas* (рис. 5.4.1).



Рис. 5.4.1. Микроорганизмы откачных растворов безреагентного выщелачивания.

Известно, что многие микроорганизмы продуцируют короткоцепочные органические кислоты и элемент-специфические лиганды, которые могут изменять рН и способствовать синтезу хелатов, что может привести к увеличению выщелачивания многих элементов, содержащихся в следовых количествах в рудах. Высвобождение урана, очевидно, объясняется продукцией (пиовердиновых) хелатов, которые являются типичными ли-

гандами, продуцируемыми псевдомонадами. Интенсификация деятельности этих групп микроорганизмов может способствовать увеличению концентрации урана в растворе (рис. 5.4.2)

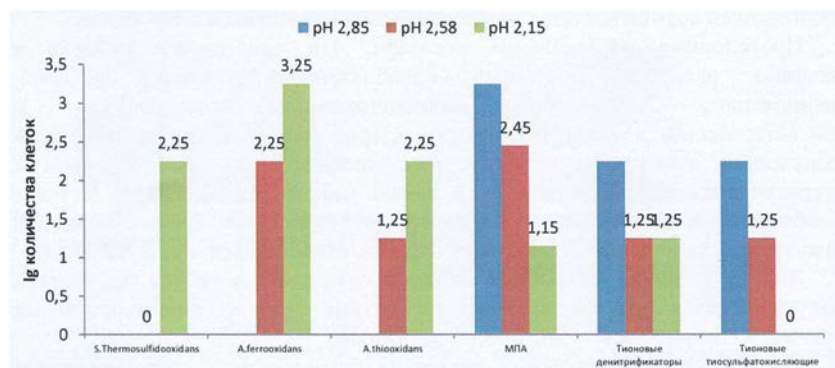


Рис. 5.4.2. Микроорганизмы откачных растворов кислотного выщелачивания.

В откачных растворах кислотного подземного выщелачивания наблюдалось доминирование во всех исследуемых пробах *At. ferrooxidans*, *At. Thiooxidans* и их количественное увеличение по мере повышения кислотности растворов. Следует отметить, что в хвостовых растворах выявлялись также микроскопические грибы, отнесенные к родам *Aspergillus*, *Fusarium* и *Penicillium*.

Таким образом, анализ развития микроорганизмов в откачных растворах подземного выщелачивания как безреагентного, так и кислотного, установил наличие различных микроорганизмов.

В лабораторных опытах была показана пригодность урановых руд, содержащих сульфидную серу, к выщелачиванию с использованием микроорганизмов. Анализ результатов выщелачивания показал, что извлечение урана из руды достигает 96-98% при различных временных показателях. Применение бактериальных растворов сократило период выщелачивания в разных вариантах опыта от 40 до 77 часов.

Сравнительный анализ технологических показателей процесса биовыщелачивания урана из бедных руд показывает оче-

видные преимущества метода бактериального выщелачивания в сравнении со слабокислотным выщелачиванием.

Опытные работы по бактериальному выщелачиванию урана в режиме «пуш-пул» были проведены на промышленном участке подземного выщелачивания, где в качестве опытного участка была использована откачная скважина, выведенная из эксплуатации. Скважина была опробована, установлена кислотность пластового раствора 4,9 г/л, содержание урана 25 мг/л. Было проведено двукратное разбавление бактериального раствора перед вводом в скважину. Общее количество жидкости, поданной в скважину, позволило продвинуть техническую воду в пласт на расстояние 0,7 м, в том числе бактериальных растворов (0,4 м³) на расстояние 0,3 м.

После двухнедельного отстаивания проведена эрлифтная откачка и опробование разбавленного пластового и бактериального растворов в течение часа. Дебет откачки в начале опробования составил 0,5-0,7 м³/час, затем 1 м³/час. Полученные данные свидетельствуют о создании в пласте требуемого кислотного режима и при наличии 0,4 м³ культуральной жидкости *Acidithiobacillus ferrooxidans*, он полностью попал в пласт и позволил из отработанной откачной скважины извлечь остаточные количества урана, концентрация которого достигала в определенные промежутки времени откачки до 773 мг/л. Полученные результаты первых опытных испытаний позволили перейти к опытно-промышленным испытаниям, которые проводились на отработанной на 80% залежи. Были проведены опытные работы в варианте «пуш-пул», совмещенные с непрерывным режимом. Отобраны участки, наиболее благоприятные для проведения работ по бактериальному выщелачиванию и начато крупномасштабное культивирование бактериальных растворов *A. Ferrooxidans* К-1. После закачки и отстаивания была начата откачка бактериальных растворов в режиме «пуш-пул» с одномоментной подачей 42 м³ бактериальных растворов в четыре закачные скважины ячейки. Дебит откачной скважины (в среднем) составлял 1,5 м³/ч.

Анализ полученных результатов по продуктивности растворов и выносу урана в раствор показывает, что максимальные концентрации урана наблюдаются на 3-10 сутки откачки (до 88 мг/л), что коррелирует по времени не только с откачкой 20 м³ бактериальных растворов, но и свидетельствует о повышении отдачи пласта в присутствии биоокислителя (рис. 5.4.1).

Одним из доказательств участия бактерий в повышении продуктивности растворов является рост концентрации сульфат-иона с 8,6 г/л в исходном растворе кислотного выщелачивания до 10,8 г/л в продуктивных растворах, содержащих биоокислитель. Не вызывает сомнения, что повышенные концентрации сульфат-иона образуются в процессах бактериального окисления пирита, обнаруженного в рудовмещающей зоне пластового окисления верхнесеноманских отложений.

Анализ полученных результатов исследований и опытных работ по скважине 214-02 показывает, что бактериальные растворы являются интенсификаторами процесса извлечения урана из пласта. Так, при работе скважины в режиме «пуш-пул» извлечено за 17 суток 31,9 кг урана при дебите 1,5 м³/час. В кислотном варианте при исходной концентрации урана 13 мг/л и дебите 2,5 м³/час было бы извлечено 13,2 кг, а при дебите 1,5 м³/час всего 7,95 кг урана. Следовательно, бактерий увеличивают вынос металла в 2,4 раза, а при равных дебитах в – 4 раза.

В периодическом режиме выщелачивания при внесении бактериальной культуры в закачные растворы отмечен пик выноса урана (158 мг/л) с последующей стабилизацией продуктивности растворов на уровне 40-50 мг/л, что в 3,8 раза превышает аналогичные показатели сернокислотного выщелачивания. Следует отметить, что микробиологический анализ на всех этапах опыта выявил наличие *A. ferrooxidans* в экологически значимых объемах.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность применения бактериальных растворов для доизвлечения урана из отработанных блоков ПВ. Очевидны и экономические преимущества, т.к. исключаются затраты на бурение

и оснастку самих скважин и закисление рудного поля. Кроме вышеизложенных биотехнологий переработки различного рудного сырья, разработаны биотехнологии подземного выщелачивания урана, технология биовыщелачивания золота из магнитной фракции, биотехнология переработки отвалных руд месторождения Маржанбулак и биотехнология удаления железа из Ангренских каолинов.

В Государственном предприятии «Институт минеральных ресурсов» Государственного Комитета геологии и минеральных ресурсов разработаны новые биотехнологии переработки горючих и черных сланцев, технология получения биоудобрений из отходов металлургического производства и биотехнология получения железоокисных пигментов.

Резюмируя вышеизложенное, следует добавить, что природа щедро одарила Республику Узбекистан различными полезными ископаемыми, включающими разнообразные виды минерального сырья. К ним относятся золотосодержащие месторождения: Мурунтау, Кочбулак, Каульды, Кокпатас, Даугызтау, Маржанбулак, Зармитан, Биран, Гузаксай, Пирмираб, Кызыл-Алма, месторождения горючих и черных сланцев и другие; медьсодержащие месторождения: Кальмакыр, Хандиза, Ешлик и другие, около 900 урановых месторождений, несколько вольфрамowych месторождений, месторождения каолина и вольфрама и многие другие. В Республике Узбекистан для успешного развития биогидрометаллургии имеются: и высококвалифицированные специалисты в области биогидрометаллургии, и горно-геологические данные, и климатические условия, и научно-техническая база.

Сегодня Навоийский горно-металлургический комбинат совместно с институтами Академии наук Республики Узбекистан, успешно сотрудничает по разработке новых биогеотехнологических методов переработки различных видов нетрадиционного рудного сырья.

ГЛАВА VI.

ПРАКТИКА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ХВОСТОВ БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

6.1. Определение показателей тиосульфатного выщелачивания золота и серебра при бактериальном вскрытии хвостов

Для оценки показателей тиосульфатного выщелачивания золота и серебра из кеков, получаемых на разных стадиях бактериальной обработки хвостов МОФ, проведены эксперименты на лабораторных колонках с загрузкой исходного материала 1 кг. Отбор проб из кучи проводили каждые 2 месяца по всей глубине опытного блока в нескольких точках для получения представительных проб. Сводные данные по содержанию основных компонентов в отобранных пробах и исходных хвостах приведены в таблице 6.1.1.

Перед началом тиосульфатного выщелачивания была проведена промывка кеков от кислого раствора: сначала водой до рН 4, затем 2%-ным раствором аммиака до рН 8-9 в растворе, выходящем из колонки. Орошение тиосульфатным раствором проводили при скорости 200 мл раствора на 1 кг кеков в сутки.

Проведенные испытания показали, что для подготовки кеков к тиосульфатному выщелачиванию необходимые объемы воды и аммиачного раствора составляют 1,6 л и 0,5 л на 1 кг кеков соответственно, независимо от стадии бактериальной обработки. Показатели тиосульфатного выщелачивания определяли для проб верхнего и нижнего слоев кучи (толщина слоя 1 м) в сравнении с прямым выщелачиванием исходных хвостов. Количество извлеченного металла определяли по содержанию его в продуктивном растворе и по остаточному содержанию в кеке.

Таблица 6.1.1.
 Результаты тиосульфатного выщелачивания кеков бактериального выщелачивания хвостов
 МОФ на разных стадиях бактериальной обработки

Дата отбора проб	Пробы хвостов из опытного блока							
	Верхний слой			Нижний слой				
	Объем порционного раствора, л/кг	Извлечено в раствор			Объем порционного раствора, л/кг	Извлечено в раствор		
Cu, % абс.		Au, г/г	Ag, г/г	Cu, % абс.		Au, г/г	Ag, г/г	
Исх.хвосты	1,54	0,041	0,39	1,05	1,3	0,041	0,39	1,29
28.03.	2,0	0,0126	0,30	0,53	2,0	0,0086	0,403	0,6
28.05.	1,8	0,0032	0,33	1,1	1,8	0,0137	0,43	1,02
23.07.	1,2	0,0082	0,46	0,45	1,16	0,0062	0,39	0,34
5.09.	1,2	0,0013	0,33	0,52	1,2	0,0045	0,33	0,44

Полученные данные показывают, что из кеков бактериального выщелачивания медь практически не извлекается, несмотря на достаточно высокое его содержание в отобранных пробах (0,1-0,12%).

Из исходных хвостов флотации тиосульфатным выщелачиванием извлечено меди 22,95%, что соответствует извлечению свободной меди. Максимальное извлечение золота из верхнего слоя составило 0,46 г/т, из нижнего – 0,43 г/т, а для серебра - 1,1 1,01 г/т соответственно. В сравнении с прямым тиосульфатным выщелачиванием исходных хвостов прирост извлечения серебра при выщелачивании кеков после их биообработки не обнаружен. Для золота наблюдается прирост в пробах, отобранных в мае (нижний слой) и июле (верхний слой). Согласно полученным результатам (табл. 6.1.1) наблюдается тенденция снижения извлечения золота и серебра из кеков после периода «май-июль».

Выявленная тенденция может быть объяснена тем, что присутствие и накопление сульфата железа (III) в растворах биовыщелачивания способствует выщелачиванию частично золота и, в большей степени, серебра и размыванию их по растворам. Возможной причиной является также блокирование поверхности благородных металлов продуктами биовыщелачивания. Для объективной оценки необходимо накопление статистических данных. В ходе испытаний выявлено также, что по сравнению с прямым тиосульфатным выщелачиванием хвостов МОФ кеки биовыщелачивания имеют пониженную проницаемость для данного типа растворов.

Из полученных предварительных данных следует, что для тиосульфатного выщелачивания золота и серебра применение предварительного вскрытия хвостов не приносит существенного улучшения показателей. Предварительная бактериальная обработка не обеспечивает прирост меди и серебра, снижает проницаемость слоя, требует длительной водной и аммиачной промывки кеков при переходе от кислых растворов биовыщелачивания к щелочным тиосульфатным растворам.

На данной стадии исследований можно полагать, что прямое тиосульфатное выщелачивание хвостов до биообработки имеет определенные преимущества в сравнении с тиосульфатным

выщелачиванием кеков биовыщелачивания: высокое извлечение золота без предварительной подготовки сырья, извлечение окисленной меди совместно с золотом, отсутствие операции промывки кеков, более высокая проницаемость кучи. В связи с этим, целесообразно проверить вариант биовыщелачивания после послетиосульфатного выщелачивания окисленной меди и благородных металлов из исходных хвостов.

Разработка способа извлечения золота и серебра из продукционных растворов, бедных по меди.

При тиосульфатном выщелачивании кеков биовыщелачивания получают растворы с содержанием меди 0,05 г/л, золота - 0,6-1,0 мг/л, серебра - 0,4-3,0 мг/л. В отличие от прямого выщелачивания исходных растворов продукционный раствор содержит очень мало меди. Из бедных по меди растворов осаждение ценных компонентов протекает не полностью. Образующийся осадок находится в растворе в виде устойчивой коллоидной взвеси, не коагулирующей при добавлении полиакриламида.

Для достижения требуемой полноты осаждения золота и получения компактного осадка отработан на продукционных растворах способ осаждения с предварительным добавлением сульфата меди. Испытания показали, что наиболее приемлемой является добавка меди до концентрации 0,5 г/л. При этом достигается быстрое осветление раствора после осаждения сернистым натрием, получается сравнительно плотный осадок. Остаточное содержание золота в растворе составляет 0,1-0,2 мг/л. Более высокий расход сульфата меди не рационален, при меньшем (0,2 г/л) наблюдается неполная коагуляция взвеси.

Данный способ недостаточно эффективен, поскольку дополнительное расходование медных солей требует дополнительного расхода дефицитного сернистого натрия. Более эффективным с точки зрения сокращения расхода реагентов оказался способ адсорбции коллоидов на специально подготовленном активированном угле. Испытания в лабораторном масштабе показали, что коллоидная взвесь полностью задерживается слоем угля при пропускании 15-18 объемов раствора со взвесью через слой угля.

Остаточное содержание золота в осветленном растворе составляет 0,1-0,2 мг/л, тиосульфат-ион при этом не теряется. Данный способ предполагается отработать в ходе укрупненно-лабораторных испытаний.

Укрупненные испытания технологии тиосульфатного выщелачивания золота и серебра из кеков бактериального выщелачивания хвостов.

Для проведения укрупненных испытаний были отобраны из опытного блока на МОФ пробы нижнего и верхнего слоев кеков. На последней стадии биовыщелачивания из отобранных проб была сформирована усредненная проба, часть которой массой 5 кг загружалась в колонку для проведения укрупненных испытаний.

На усредненной пробе, загруженной в колонку, уточнены показатели промывки кека до pH 4,0 и аммиачной промывки до pH 8,0. Затем проведено 15 циклов орошения кеков раствором тиосульфата аммония концентрацией 50 г/л. Расход раствора тиосульфата на орошение – 3 л/сутки или 0,12 л/кг в сутки, что соответствовало заданной плотности орошения 11 л/м²час. Процесс проводили в непрерывном режиме без оборота растворов. Собранные за сутки продукционные растворы поступали на осаждение из них золота и серебра сорбционно-осадительным методом на активированном угле. Для этого в продукционный раствор добавляли 10%-ный раствор сернистого натрия до прекращения образования осадка и полиакриламид (50 мг/л) для улучшения условий коагуляции осадка. Далее раствор с взвесью пропускали через колонку с слоем активированного угля. Анализировали просок золота и серебра на выходе колонки и содержание металлов в угле после завершения испытаний.

С учетом извлечения меди при промывке после биовыщелачивания общее извлечение меди составило 2,9%. В кеках после тиосульфатного выщелачивания золото не обнаружено, содержание меди и серебра составило 0,9% и 0,9 г/т соответственно. В ходе испытаний уточнен объем воды для промывки слоя кеков, который составил ~8 м³ на 1 тонну хвостов. Расход аммиачного раствора – 0,5 м³/т.

Подготовка опытной кучи к проведению полупромышленных испытаний тиосульфатного выщелачивания золота и серебра из кеков бактериального выщелачивания.

Отработанная в лабораторном и укрупненно-лабораторном масштабе методика подготовки кучи после бактериального выщелачивания к тиосульфатному включала промывку кеков водой до рН \gg 4-5 в выходящем растворе и далее аммиачную промывку до рН \gg 8. Водная должна обеспечить вымывание из кучи растворимых солей железа (II) и железа (III). При аммиачной промывке останавливается деятельность железозакисляющих бактерий и прекращается закисление кучи, способствующее разрушению тиосульфата.

По данным укрупненно-лабораторных испытаний расход воды на водную промывку составляет 0,8 м³/т. Промывка должна проводиться с скоростью 10-12 л/м³ час. При меньшей скорости промывки наблюдалось опережающее бактериальное закисление растворов. При этом рН растворов не увеличивался и длительное время поддерживался на уровне 2-3.

Промывка промышленной кучи водой была начата сразу после завершения бактериального выщелачивания. Первые же поливы кучи со скоростью 100 л/час (7 л/м² час) показали, что перколяция воды через слой протекает неудовлетворительно. Средняя скорость перколяции составила 0,5-0,7 см³/сутки (20-30 л/час). На поверхности кучи при орошении с более высокой скоростью накапливался слой воды. При этой скорости перколяции в течение 14 дней не удалось повысить рН более 2,8-3,0 в растворе на выходе кучи.

В связи с последовавшими неблагоприятными погодными условиями куча была законсервирована до следующего года. В марте промывка была возобновлена и предпринято орошение аммиачным раствором после рыхления поверхностного слоя. Переход на аммиачные растворы еще более снизил скорость перколяции растворов через слой кеков без существенного увеличения рН раствора на выходе кучи. В результате было принято решение о приостановке орошения кучи и проведении стендовых испытаний в колонках с загрузкой 100 кг при сохранении высоты слоя 2м.

Стендовые испытания тиосульфатного выщелачивания кековбиовыщелачивания.

Для проведения стендовых испытаний на кеках бактериального выщелачивания отобрана средняя проба непосредственно из кучи. Отбор проводился по всей высоте кучи в нескольких точках.

Из полученной пробы после высушивания были сформированы 2 пробы по 100 кг. Первая проба была загружена в колонку без дополнительной подготовки. Вторая проба была предварительно подвергнута окатыванию цементом (36 кг/т) и загружена в колонку. Орошение начато без предварительной промывки водой. На аммиачную промывку подано по 20 л 2,5%-ного раствора аммиака. За 2 суток перколяции получено значение рН 10,5 и 12,35 в выходящем растворе.

Далее орошение проводилось раствором тиосульфата аммония по 10 л/сутки в течение 30 дней. В производственном растворе определяли содержание меди, золота и серебра. Ежедневно проводилось осаждение ценных компонентов их производственного раствора сернистым натрием. Раствор, после отделения осадка и корректировки состава, возвращали на выщелачивание.

Результаты выщелачивания ценных компонентов из кеков после бактериального выщелачивания представлены в таблице 6.1.2. Согласно полученным данным, за двухдневный период извлечение золота из кеков составило для неокомкованного материала 0,55 г/т, для окомкованного – 0,48, извлечение серебра соответственно 0,49 и - 55 г/т. Извлечение меди в абсолютных процентах, соответственно 0,0086%) и 0,0061%, что составляет при исходном содержании меди в хвостах 0,11%, соответственно 5,07% и 3,6% относительных.

Производственные растворы выщелачивания очень бедные по меди (0,02-0,05 г/л). Вследствии этого прямое осаждение золота сернистым натрием протекало неудовлетворительно. Для повышения полноты осаждения добавляли медный купорос до концентрации по меди 0,5 г/л. Однако, в этом случае в сульфидные осадки переходило не более 60-70% золота.

Таблица 6.1.2.
 Результаты стендовых испытаний тиосульфатного выщелачивания кеков после кучного бактериального выщелачивания хвостов МОФ (предварительно комков.)

Дата	№ цик-ла	Объем р-ра, л/сут	Продукционный раствор					Количество и извлечение в продукционный раствор								
			pH	S ₂ O ₃ , г/л	Сu, мг/л	Au, мг/л	Ag, мг/л	Г	ΣГ	Σизвлече-ние, %	мг	Σмг	Σизвлече-ние, %	мг	Σмг	Σизвлече-ние, %
29.04		10 л ТСА - 50 г/л		н/об	15,5	0,16	<0,02	0,22	0,22		2,4	2,4		-		
6.05	5	10	11,0	40,6	59,7	0,5	0,85	0,576	1,326		0,48	21,37		8,16	33,28	
10.05	8	10	9,85	44,8	38,2	0,22	0,21	0,34	2,23		1,98	31,88		1,89	42,69	
15.05	11	10	9,85	41,4	78,2	0,65	0,18	0,43	3,43		3,575	38,58		0,99	47,25	
20.05	14	10 оборот	9,7	50,4	67,5	0,26	0,11	0,40	5,55		1,56	43,66		0,66	50,34	
24.05		10 оборот	9,4	44,8	46,9	0,07	0,11	-			0,99	46,94		1,55	54,31	
3.06					36,2	0,53	0,06		6,13	3,6	0,71	47,65	≈ 100	-	54,6	32,1

Одной из причин неудовлетворительного осаждения является, по-видимому, присутствие в производственных растворах компонентов, препятствующих осаждению золота. Проницаемость слоя в колонках была удовлетворительная. Окатывание кеков с цементом не дало существенного изменения показателей проницаемости слоя и извлечения ценных компонентов.

Таким образом, в результате проведения лабораторных и крупнотоннажно-лабораторных испытаний по тиосульфатному выщелачиванию золота и серебра из кеков бактериального выщелачивания была отработана методика извлечения золота и серебра из бедных по меди производственных растворов путем добавления медного купороса до концентрации 0,5 г/л. Разработана технология, включающая промывку кислых кеков водой и 2%-ным аммиачным раствором до pH 7-8. Выщелачивание кеков в капельном режиме орошения (7-10 л/м²час), осаждение золота и серебра из производственного раствора с последующим использованием обедненного раствора для выщелачивания. Испытания показали, что из кекобиовыщелачивания хвостов флотации МОФ при исходном содержании в них золота 0,4-0,5 г/т и серебра 1,7-2,0г/т достигается извлечение золота на 85-92%, а серебра 58-60% за период 10-15 суток.

Медь, остающаяся в кеках биовыщелачивания (0,06-0,08%), в процессе тиосульфатного выщелачивания практически не извлекается. Проведенные стендовые испытания разрабатываемой технологии подтвердили ранее полученные результаты по извлечению золота, серебра и меди из кеков бактериального выщелачивания.

6.2. Разработка биотехнологических способов переработки хвостов флотации медно-обогатительной фабрики

В последнее время в связи с резким повышением цен на мировом рынке на цветные и благородные металлы, большое внимание уделяется проблемам утилизации техногенных образований горнорудных предприятий, которые не требуют затрат на разведку, добычу, транспортировку и дорогостоящее измельчение. К таким техногенным образованиям относятся хвосты флотации медно-обогатительной фабрики (МОФ), количество которых на сегодняшний день составляет около 1 миллиарда тонн. В связи с этим, были проведены исследования микробиоценоза и биогеохимических процессов, происходящих в отвалах некондиционных сульфидных и окисленных руд месторождения Кальмакыр и хвостохранилища МОФ. В результате микробиологического обследования выделены геохимически активные микроорганизмы, из которых на основе скрининга были отобраны наиболее активные ассоциации ацидофильных бактерий, с помощью которых проведены лабораторные, укрупненно-лабораторные и полупромышленные испытания биотехнологии переработки хвостов флотации в целях извлечения меди, золота и серебра.

Для проведения опытно-промышленных испытаний биотехнологии переработки хвостов флотации использовали штабель материала, сформированный из крупно-песковой фракции, отобранной из дамбы хвостохранилища массой 5411 тонн. Состав отвальных хвостов флотации представлен в таблице 6.2.1. В работе использована ацидофильная ассоциация геохимически активных микроорганизмов ИМБ-7, выделенную из отвалов некондиционных сульфидных руд Алмалыкского рудного поля и предварительно адаптированная к пиритному концентрату, полученному флотационным обогащением хвостов флотации, путем многократных пересевов на среды с постепенным увеличением соотношения Т:Ж.

Таблица 6.2.1.

Состав отвальных хвостов флотации МОФ

Соединения	Содержание, %	Соединения	Содержание, %
Оксиды		Минералы	
кремния	64,42	пирит	4,5
алюминия	12,2	халькопирит	0,6
кальция	2,05	магнетит + гематит	2,8
магния	2,35	сфалерит	0,1
калия	4,56	халькозин+ковеллин+борнит	0,21
натрия	0,44	кварц	40,3
титана	0,4	глинистые минералы	23,8
марганца	0,1	полевые шпаты	18,5
фосфора	0,2	карбонаты	2,0
железа (II)	1,3	сульфаты	0,2
железа (III)	4,5		

Для характеристики ассоциации использовали стандартные питательные среды: Сильвермана-Люндгрена для *A.ferrooxidans* (9К), Ваксмана – *A.thiooxidans*, Маннинга, Бейеринка, Лондона, Баалсруда, среда для *L.ferrooxidans*, среда для *Sulfobacillus therosulfidooxidans*.

Для крупномасштабного культивирования ацидофильной ассоциации геохимически активных микроорганизмов – 4 использовали метод дробного удвоения объема питательной среды (при $t = 28-30^{\circ}\text{C}$), вносимой при активном окислении железа, когда доля трехвалентного железа составляла 85-90% от общего его количества.

За 15 дней было получено 150 м³ культуральной жидкости, окисляющей двухвалентное железо за 24-36 часов. Развитие микроорганизмов в данных условиях показано на рис. 6.1.1. После закисления штабеля разбавленной серной кислотой до pH 2,0-3,0 проводили орошение материала бактериальным раствором и контролировали развитие трех видов тионовых бактерий:

A.ferrooxidans, *A.thiooxidans*, и *T.denitrificans*, развитие которых в ходе кучного бактериального выщелачивания хвостов флотации представлено на рис.6.1.4.

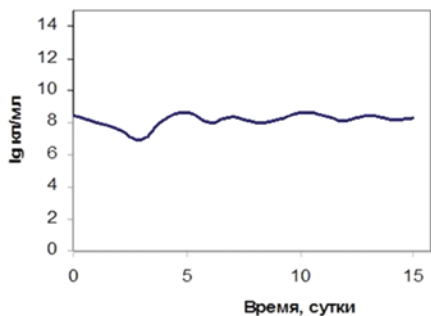


Рис. 6.1.1. Пик наработки биомассы ацидофильной ассоциации бактерий для крупнотоннажного культивирования.

Как видно, численность *A.ferrooxidans* за 12 месяцев проведения испытаний увеличивается от 10^2 до 10^8 кл/г, *A. thiooxidans* — от 10^2 до 10^5 кл/г, а *T.denitrificans* уменьшается от 10^{3-4} до 10 кл/г, что свидетельствует о создании благоприятных условий для развития ацидофильных бактерий. Следует отметить, что при таком развитии ацидофильной ассоциации геохимически активных микроорганизмов концентрация меди в продуктивных растворах увеличивалась прямо пропорционально с окислением сульфидных минералов, что представлено на рис. 6.2.2.

Полученные данные показывают, что концентрация меди в продуктивных растворах в процессе бактериального выщелачивания хвостов флотации возрастает от 0 до 840 мг/л, в то время как содержание первичных сульфидных минералов уменьшается от 0,16 до 0,07-0,08%, что сопровождается их активным окислением (рис.6.2.2-6.2.4.).

Следует отметить, что за 30 месяцев проведения опытно-промышленных испытаний было извлечено из хвостов около 48% меди в виде цементной меди.

Таким образом, результаты опытно-промышленных испытаний дают возможность применять биогидрометаллургический метод кучного выщелачивания переработки хвостов МОФ. При проведении испытаний был отработан метод крупномас-

штабного культивирования кислотолюбивой ассоциации геохимически активных микроорганизмов, который позволил в течение 15 дней получить бактериальный раствор с численностью 10^8 кл/мл по *A. ferrooxidans*.

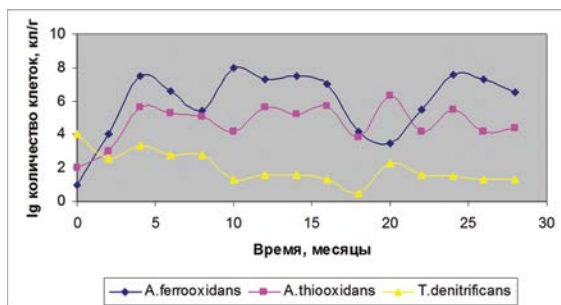


Рис. 6.2.2. Изменение численности жизнеспособных клеток тионовых-бактерий в ходе кучного выщелачивания

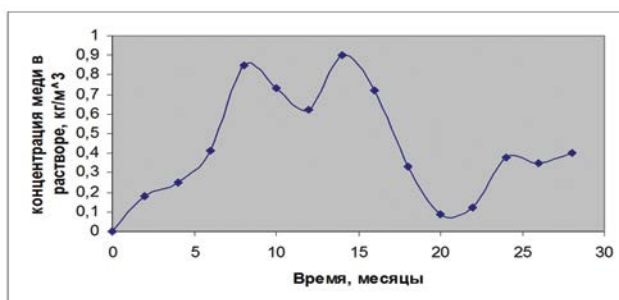


Рис. 6.2.3. Концентрация меди в продуктивных растворах в ходе бактериального выщелачивания

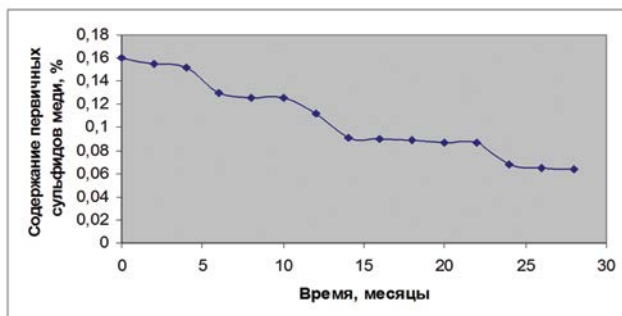


Рис. 6.2.4. Изменение содержания первичных сульфидных минералов меди в ходе бактериального выщелачивания

Сохранение высокой численности ацидофильной ассоциации бактерий в зимний период (порядка миллиона в 1 г хвостов флотации) свидетельствует о высокой жизнеспособности бактерий и активности окислительно-восстановительных реакций, происходящих в штабеле и повышающих температуру в материале кучи, что предполагает возможность проведения бактериального выщелачивания техногенных отходов в зимний период. Разработанная биотехнология переработки хвостов флотации МОФ имеет большие перспективы для промышленной реализации в Алмалыкском регионе и *в значительной степени расширяет сырьевую базу АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат».*

Предварительное задание на проектирование кучи бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации МОФ.

Подготовительные работы для проведения опытно-промышленных испытаний биотехнологии по переработке хвостов флотации медно-порфировых руд на куче массой 5000 тонн включали следующие работы: предварительное задание на проектирование опытного участка по кучному бактериально-химическому выщелачиванию; разработку и выдачу технологического регламента для проектирования установки и проведению опытно-промышленных испытаний.

**Исходные данные для формирования
основного тела кучи.**

Для отсыпки основного тела кучи бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации медной фабрики (без учета углов откоса) принимаются следующие исходные данные:

- Крупность материала кучи:	0,33
средневзвешенный диаметр, в мм	0,33
количество класса +0,15 мм, в %	80,0

- Количество хвостов в куче, в т	5000,0
- Высота кучи, в м	2,0
- Объем кучи при плотности 1,3 т/м ³ , в м ³	3846,0
- Площадь основного тела кучи, в м ²	1923,0
- Длина периметра кучи, в м	175,4

Исходные данные для закисления кучи.

Закисление кучи проводится орошением ее растворами разбавленной серной кислоты с рН 1,0-1,2 постепенно до получения продуктивных растворов с рН 2,5-3,0 по схеме, представленной на рис. 6.2.5.

Для закисления кучи принимаются следующие исходные данные:

Влагоемкость кучи (количество растворов, удерживаемых материалом кучи из расчета 20%) в м ³	1000
Объем циркулирующих растворов при операции закисления кучи, в м ³	250
Суммарный объем растворов орошения, циркулирующих при закислении кучи в сутки, в м ³	500
Плотность орошения, л/час. м ²	10,0
Величина рН растворов, подаваемых на орошение в единицах рН	1-1,2
Расход серной кислоты с удельным весом 1,84 кг/дм ³ , в т	100
Предполагаемое время закисления кучи, сутки	50-70

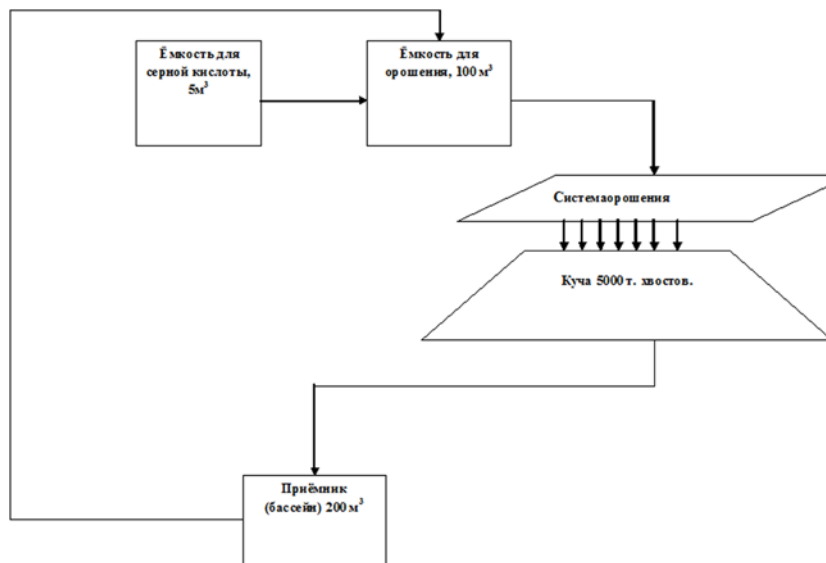


Рис.6.2.5. Схема опытного участка кучного биовыщелачивания меди из хвостов флотации МОФ в процессе закисления.

Для закисления возможно использование разбавленных растворов технической серной кислоты, при этом следует ввести соответствующую корректировку.

Основные данные для приготовления бактериального раствора.

Расход реагентов для приготовления бактериального раствора:

Вода, в м ³	120
Серная кислота с удельным весом 1,84 кг/дм ³ , в кг/м ³	1,8
Сульфат железа (Fe ₂ SO ₄ × 7 H ₂ O), кг/ м ³	4,5
Сульфат аммония (NH ₄) ₂ SO ₄ , кг/м ³	0,3
Фосфат калия K ₂ HPO ₄ , кг/м ³	0,3

Параметры, необходимые для приготовления растворов, принимаются следующие:

Количество культиваторов или секций бассейна, штук	3-5
Аэрация с расходом воздуха, в м ³ / м ³ .час	0,3-0,5
Величина рН растворов в единицах измерения рН	1,8-2,1
Содержание Fe ³⁺ в исходном растворе от общего его количества, в % не более	10,0
Содержание Fe ³⁺ в конечном растворе от общего его количества, в % не менее	80,0
Численность бактерий, определяемая на стандартной среде 9К для <i>A. ferrooxidans</i> , кл/мл	10 ⁷
Диапазон температуры, необходимый для культивирования микроорганизмов, в С ⁰	20-30

Исходные данные для бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации.

Схема цепи аппаратов опытного участка кучного выщелачивания меди из хвостов флотации МОФ представлена на рис. 6.2.6.

Общий объем циркулирующих растворов состоит из:

1. раствора, используемого при закислении, в м ³	250,0
2. бактериального раствора, в м ³	150,0
3. дополнительного раствора, в м ³	130,0
Продолжительность орошения, сутки	2,0

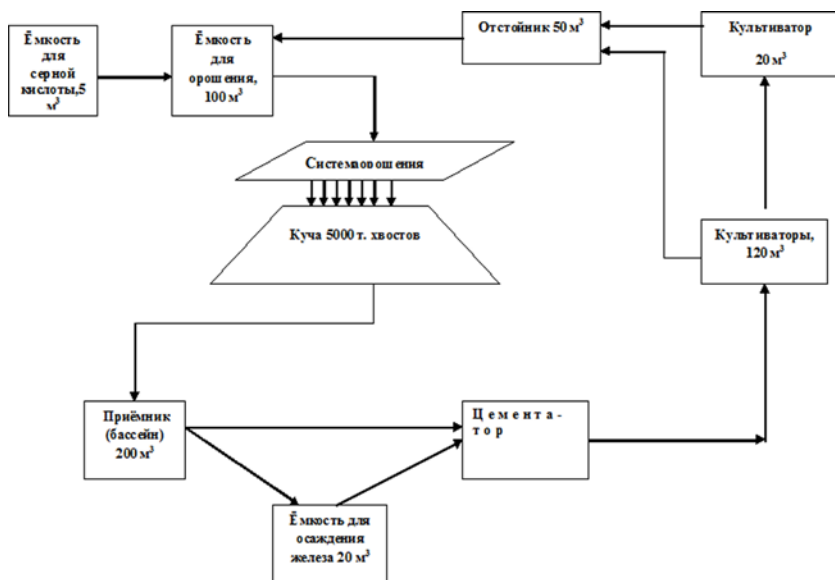


Рис.6.2.6. Схема опытного участка кучного биовыщелачивания меди из хвостов флотации МОФ.

Пауза между орошениями, сутки	3,0
Объем раствора, подаваемый на орошение за одно орошение, в м ³	450,0
Плотность орошения при подаче растворов, в л/час. м ³	5,0
Суммарное время одного цикла, сутки	5,0
Суммарный расход серной кислоты на корректировку pH растворов орошения и цементацию (ориентировочно), в т	25-35
Расход железного скрапа на осаждение 1 т цементной меди, в т	1,3-1,5

6.3. Разработка и выдача технологического регламента для проектирования установки к проведению опытно-промышленных испытаний

Разработанный технологический регламент является основной инструкцией при проведении опытно-промышленных испытаний.

Тело кучи хвостов флотации медно-обогатительной фабрики было сформировано фактическое массой 5400 тонн, которая состояла из двух слоев: нижнего – массой 2800 тонн с содержанием меди 0,11%, и верхнего слоя 2600 тонн - 0,16%.

Таблица 6.3.1.
Минералогический и вещественный состав отвальных хвостов флотации медно-обогатительной фабрики

Компоненты и минералы	Содержание, %	Компоненты и минералы	Содержание, %
Оксиды:		Сфалерит	0,1
Кремния	64,42	Молибденит	Ед.зн.
Алюминия	12,20	Тенантит + тетраэдит	
Кальция	2,05	Халькозин +ковеллин	Ед.зн.
Магния	2,35	+ борнит	
Калия	4,56	Гидрооксиды железа	0,21
Натрия	0,44	Нерудные металлы:	
Титана	0,40	Кварц	0,3
Марганца	0,10	Гидрокслюда + глинистые минералы	40,3
Фосфора	0,20	Ортоклаз + альбит + микроклин	23,8
Железа(II)	1,30	Карбонаты	18,5
Железа(III)	4,50	(доломит+кальцит+сидерит)	2,0
Минералы:		Хлорит + флогопит + смешанные минералы + биотит + баритсульфаты	6,7
Пирит	4,5		0,2
Халькопирит	0,6	(ангидрит + гипс +барит)	
магнетит+гематит	2,8		
Галенит	ед.зн.		

По данным фазового анализа, представленным в таблице 6.3.1, видно, что в отобранных пробах (нижний и верхний слой) хвостов флотации практически отсутствует окисленная медь, как в свободной, так и в связанной форме.

Данные химического и фазового анализов, выполненные в различных лабораториях, к сожалению, оказались весьма разноречивыми и колебались по общему количеству чистой меди в пределах от 7,3 тонн до 10,8 тонн меди. На рисунке 6.3.1. представлена схема цепи аппаратов опытного участка кучного бактериально-химического выщелачивания меди из хвостов флотации МОФ, в соответствии с которой на поверхность кучи насосом подаются растворы для орошения.

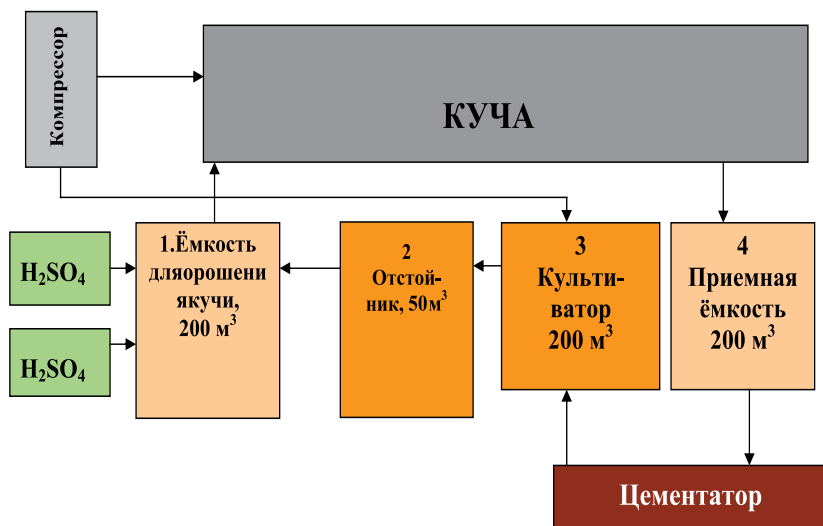


Рис. 6.3.1. Схема цепи аппаратов опытного участка кучного биовыщелачивания меди из хвостов флотации МОФ



Фото 6.3.2. Цементатор (вадали) и культиватор, состоящий из четырех отсеков.



Фото 6.3.3. Емкость для орошения материала кучи.



Фото 6.3.4. Приемная емкость из общей кучи хвостов флотации.

Первоначально при смачивании материала и определении влагоемкости кучи подавались растворы технической воды, в стадии 1 - разбавленные растворы серной кислоты, а в стадии 2 – бактериальные растворы, содержащие железо- и сероокисляющие бактерии в количестве 10^{6-7} кл/мл. Растворы из-под кучи попадают в лоток, а затем в приемную емкость №1 объемом 200 м³.

При закислении материала растворы из приемной емкости перекачиваются в емкость №1 для орошения, куда добавляется серная кислота до величины рН 1,0-1, 2.

После того, когда значение рН растворов из-под кучи достигает величины рН, равной 2,0-2,5, проводится засев кучи бактериальными растворами, полученными в трех отсеках культиватора. При достижении концентрации меди до 0,4 г/л проводится цементация в вращающемся цементаторе объемом 3 м³. На фото 6.3.2-6.3.4 представлены отдельные фрагменты опытного участка кучного выщелачивания хвостов флотации.

Таким образом, технология бактериального выщелачивания проводится в замкнутом цикле, основными реагентами являются: серная техническая кислота производства, железный скрап и минеральные соли, необходимые для культивирования микроорганизмов - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ и K_2HPO_4 . Остальные операции – накопление биомассы ацидофильной ассоциации железо- и сероокисляющих бактерий, интенсификация ее окислительной активности, определение эффективности цементации, опробование различных способов цементации и другие проводятся по ходу опытно-промышленных испытаний.

При формировании была подготовлена площадка размером 90 x 25 м, при угле откоса 45°, размер поверхности кучи составил 86 x 31 м, площадь основания тела кучи – 2250 м². В процессе биовыщелачивания меди еженедельно твердые и жидкие пробы отбирались из следующих участков, которые отмечены на рис. 6.3.2.

Всего на формирование кучи было отсыпано 5411 тонн в два слоя: нижний слой кучи массой 2805 тонн и верхний слой кучи массой 2606 тонн.

По данным химического и фазового анализов в нижнем слое содержание меди составляет 0,11% (всего 3,1 т). В верхнем - меди 0,16% (всего 4,2 т). Всего чистой меди рассчитывается до 7,3 т. Пробы отбирались из представительных 2 проб, отобранных в процессе закладки кучи. Проведение опытно-промышленных испытаний биотехнологии по переработке хвостов флотации МОФ на куче массой 5400 тонн.

Определение влагоемкости и проницаемости кучи. Закисление кучи растворами разбавленной серной кислоты и исследование аборигенной микрофлоры.



Рис. 6.3.2. Методика отбора жидких и твердых проб в процессе биовывешелачивания хвостов флотации на опытном участке.

Первоначально при смачивании материала и определении влагоемкости кучи подавались растворы технической воды, в стадии 1 - разбавленные растворы серной кислоты, а в стадии 2 - бактериальные растворы, содержащие железо- и сероокисляющие бактерии в количестве 10^{6-7} кл/мл. Растворы из-под кучи попадают в лоток, а затем в приемную емкость №1 объемом 200 м³.

Опытно-промышленные испытания кучного биовывешелачивания меди из хвостов флотации МОФ были начаты на хвостах, ото-

бренных из хвостохранилища, масса которых составила 5411 тонн. Влагоемкость материала кучи определяли по влажности материала кучи и объему орошаемых растворов. Как и следовало ожидать, влагоемкость составила 20% от общей массы хвостов флотации, что соответствует около 1050 м³ воды. Величина рН растворов изпод кучи в этот период была равна 7,2, в то время величина рН технической воды колебалась от 7,17 до 8,24. Для полного смачивания материала кучи водой ежедневно подавалось по 100 и 200 м³ воды. Общее количество воды, использованное для смачивания, составило 1200 м³.

После проведения полного смачивания материала хвостов флотации и определения влагоемкости кучи были отобраны пробы из различных участков кучи для выявления аборигенной микрофлоры. Для этого использовали питательные среды для различных физиологических групп микроорганизмов. Микробиологическое обследование кучи, показывает обсемененность хвостов флотации физиологическими группами микроорганизмов, о чем свидетельствует рост бактерий на среде Маннинга.

Особо следует отметить рост бактерий на средах 9К и Ваксмана, на средах для *Leptospirillum ferrooxidans* и *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. В 13-15 пробах из шестнадцати обнаруживается *A. ferrooxidans*. Максимальная концентрация клеток *A. thiooxidans* наблюдается в пробе 3 (верх) и составляет 2,5×10³ кл/мл. В остальных пробах титр клеток варьирует в пределах 10¹ кл/мл или отсутствует полностью. Численность *Leptospirillum ferrooxidans* незначительна, только в некоторых пробах количество клеток достигает 10² кл/мл. Несмотря на небольшую численность в восьми пробах обнаруживается *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. Примечателен тот факт, что, несмотря на высокие показатели рН проб (6,8-7,5), были выделены ацидофильные железо- и сероокисляющие бактерии, что свидетельствует о микроразнообразии в распределении микроорганизмов. При этом, численность *L. ferrooxidans* и *S. thermosulfidooxidans* практически одинаково. Количество других видов бактерий на других средах значительно выше, что, по-видимому, связано с влиянием щелочной среды и флото-

реагентов на развитие природных микроорганизмов. В связи с этим, можно сделать заключение о том, что в хвостохранилище развиваются различные физиологические группы микроорганизмов, в том числе *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *L. ferrooxidans* и *S. thermosulfidooxidans*, что свидетельствует о микроразнообразии бактерий на сульфидных минералах, в данном случае халькопирите и пирите. Высокая щелочность хвостов флотации сказывается на тиосульфатокисляющих микроорганизмах, численность которых в некоторых пробах достигает 10^{3-4} кл/г.

Таким образом, проведенное микробиологическое обследование хвостов флотации после формирования кучи и смачивания материала свидетельствует о широком спектре геохимически активных микроорганизмов, что объясняется наличием достаточных количеств необходимых соединений для их развития.

После смачивания материала начали стадию закисления кучи сернокислотными растворами. Поскольку при закислении материала кучи происходит разложение карбонатов под действием подаваемого раствора серной кислоты, образование нерастворимого сульфата кальция (гипсов), одновременно с этим процессом растворение минералов, содержащих окисленную медь, с образованием в растворе растворимого сульфата меди, закисление согласно технологическому регламенту проводили разбавленными растворами серной кислоты с рН не ниже 2,5-3,0. Только после достижения величины рН продуктивных растворов ниже 4,5 растворы орошения подкисляли до величины рН 1,0-1,2.

Закисление кучи осуществляли следующим образом: на сформированную кучу, состоящую из 5400 т уложенного материала хвостов и 1050 м³ воды, используемой для смачивания материала, подавали закисляющий раствор из емкости №1 для орошения кучи. В эту емкость закачивали 200 м³ воды и вводили серной кислоты до значений рН получаемого раствора 1,0-1,2. Полученный таким образом раствор через оросительную систему поступал на кучу со скоро-

стью 20 м³/час (10 л/час м²). Поступающий раствор постепенно вытеснял воду, удерживаемую материалом хвостов, которая вследствие этого накаливалась в приемной емкости № 4. После опорожнения емкости № 1, которое занимало около 5 часов, в нее закачивали еще 100 м³ из приемной емкости вводили необходимое количество серной кислоты и этот раствор также поступал на орошение. Таким образом, в дальнейшем циркуляция раствора осуществлялась без введения дополнительных порций воды, за исключением корректировки общего объема раствора (1-3 м³ в сутки). В процессе закисления кучи отбирались пробы растворов из-под кучи каждую смену в отмеченных точках на расстоянии 20 м, всего из 6 точек. В этих образцах определяли рН, различные формы железа и меди. Изменение величины рН жидких проб, отобранных из различных точек в процессе как закисления, так и биовыщелачивания, закисление материала кучи происходило неравномерно: рН растворов, отобранных из различных точек, отличается на 2,0-2,5 ед. рН. Так, через 42 дня закисления рН раствора из точки 0 был равен 2,1, в то время как рН раствора из точки 100 – 4,6. Однако общая тенденция снижения значения рН растворов из всех исследуемых точек лотка сохранялась на протяжении всего закисления.

В процессе закисления неоднократно проводилось микробиологическое обследование кучи, в процессе которого отбирались пробы из различных участков кучи, как с поверхности, так и на глубине 1,0 м. Микробиологический контроль проводили на трех средах: среде 9К, Ваксмана и среде для *A. denitrificans*. При этом, численность ацидофильных микроорганизмов *A. ferrooxidans* и *A. thiooxidans* при постепенном закислении кучи обратно пропорционально увеличивается и достигает при рН растворов, равном 4,3 - 10⁵⁻⁶ кл/г по *A. ferrooxidans* и 10³⁻⁴ кл/г по *A. thiooxidans*. Что касается нейтральных микроорганизмов, растущих на среде с тиосульфатом, *A. denitrificans*, то здесь наблюдается обратная картина, что и следовало ожидать. Количество клеток *A. denitrificans* при закислении кучи снижается от 10³⁻⁴ кл/г до 10¹⁻² кл/г, т.е. на 2 порядка. Следует

подчеркнуть, в данном случае речь идет о естественной микрофлоре хвостов флотации и развитии геохимически активных микроорганизмов в процессе сернокислотного закисления.

Кроме микробиологического контроля, на протяжении всей стадии закисления кучи ежедневно, причем несколько раз в день, проводилось определение концентраций различных форм железа и меди. При сравнении протекания стадии закисления в полупромышленных испытаниях на пилотной установке объемом 50 т следует отметить, что процесс закисления материала хвостов сильно зависит от минералогического состава хвостов, в частности от форм нахождения меди в хвостах. Так, при проведении закисления хвостов флотации на пилотной установке, концентрация меди в процессе закисления достигала 1,5-1,8 г/л, железа – 2,5-3,2 г/л. Содержание меди в хвостах флотации составляло 0,19%, в том числе свободной и связанной меди – 0,03%. Количество вторичных минералов в куче составляло – 0,01%, первичных – 0,15%. Высокая концентрация железа и меди в продуктивных растворах при закислении частично окисленных хвостов флотации свидетельствует о достаточно высоком содержании окисленных форм меди, для выщелачивания которых не требуется значительного количества геохимически активных микроорганизмов, происходит в основном сернокислотное выщелачивание. Низкая концентрация меди в процессе закисления хвостов опытно-промышленной кучи подтверждает данные фазового анализа о практическом отсутствии меди в связанной и свободной формах.

Таким образом, при проведении опытно-промышленных испытаний кучного бактериально-химического выщелачивания хвостов флотации стадию закисления можно считать завершенной, когда величина рН растворов из всех наблюдаемых точек была ниже 3,0. Концентрация общего железа в среднем составляла около 1,5 г/л, а меди – около 150-200 мг/л. При этих показателях стадия закисления была завершена через 38 дней.

В результате этого, экспериментальная куча, сформированная из хвостов флотации, объемом 50 т, была готова к биовыщелачиванию через 56 дней и начат засев кучи бактериальным раствором.

6.4. Нарботка биомассы геохимически активных микроорганизмов в культиваторах для крупномасштабного засева кучи закисленных хвостов флотации

Ацидофильную ассоциацию геохимически активных микроорганизмов А-7-10, выделенную из отвала сульфидных руд А-7, культивировали в лабораторных условиях на среде 9К при температуре 30°C в колбах объемом 500 мл.

Получив посевной материал в объеме 5 л, дальнейшее культивирование бактерий проводили в лабораторных условиях при комнатной температуре в 20-литровых баллонах с аэрированием с помощью микрокомпрессоров. После получения культуры в объеме 60 литров, баллон перевозили в Центральную химико-технологическую лабораторию, где продолжали выращивание культуры непосредственно в трех 50-литровых баллонах. Сокращенную питательную среду 9К (соли железа, аммония и фосфата) готовили в изолированном отсеке культиватора в объеме 50 м³ с рН раствора 2,5. Расход реагентов, необходимых для приготовления среды для выращивания бактерий представлен в таблице 6.4.1. Подготовленный бактериальный раствор (100 л) переносили в соседний отсек культиватора и добавляли равное количество среды. Подготовку биомассы начинали параллельно с закислением кучи за 20-30 суток до ожидаемого конца закисления (ориентировочно после того, как величина рН продуктивных растворов в приемнике снизится до 3,5).

Таблица 6.4.1.

Расход реагентов для приготовления среды культивирования для ацидофильной ассоциации А-7-10

№	Наименование реагента	Единица измерения	Количество
1	Вода	м ³	120,0
2	Серная кислота с удельным весом 1,84 кг/ дм ³	кг/ м ³	1,0
3	Сульфат железа FeSO ₄ x 7 H ₂ O	кг/ м ³	4,5
4	Сульфат аммония (NH ₄) ₂ SO ₄	кг/ м ³	0,3
5	Фосфат калия K ₂ HPO ₄	кг/ м ³	0,3

Таблица 6.4.2.

Микробиологическое обследование кучи хвостов флотации, огорбанных из хвостохранилища №1 МОФ

№ проб	Шифры проб	рН	Численность бактерий на питательных средах, кл/г							
			9К	Среда Летена	Ваксманна	для <i>L. ferrooxidans</i>	для <i>S. thermophilodoxidans</i>	Лондона	Баалсруда	Маннинга
1	1 (низ)	1,5	$6,0 \times 10^1$	$2,5 \times 10^1$	$2,5 \times 10^1$	$6,0 \times 10^2$	$2,5 \times 10^1$	Н/о	Н/о	$2,5 \times 10^3$
2	1 (верх)	2,3	$2,5 \times 10^3$	$2,5 \times 10^2$	$2,5 \times 10^2$	$2,5 \times 10^2$	$2,5 \times 10^1$	Н/о	$2,5 \times 10^3$	$6,0 \times 10^2$
3	2 (низ)	1,5	Н/о	$6,0 \times 10^1$	$2,5 \times 10^2$	$6,0 \times 10^1$	$6,0 \times 10^2$	$2,5 \times 10^2$	$2,5 \times 10^2$	$6,0 \times 10^2$
4	2 (верх)	2,0	$5,0 \times 10^3$	$2,5 \times 10^2$	$2,5 \times 10^1$	$2,5 \times 10^1$	Н/о	Н/о	Н/о	$5,0 \times 10^3$
5	3 (низ)	1,3	$5,0 \times 10^1$	$6,0 \times 10^2$	$2,5 \times 10^2$	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о
6	3 (верх)	1,0	$2,5 \times 10^2$	$1,3 \times 10^2$	$2,5 \times 10^3$	Н/о	$2,5 \times 10^3$	Н/о	Н/о	$6,0 \times 10^1$
7	4 (низ)	2,0	$2,5 \times 10^2$	$2,5 \times 10^1$	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	$2,5 \times 10^2$
8	4 (верх)	1,5	$2,5 \times 10^3$	$6,0 \times 10^3$	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	Н/о	$6,0 \times 10^3$
9	5 (низ)	7,5	$2,5 \times 10^1$	$1,3 \times 10^2$	$2,5 \times 10^1$	Н/о	Н/о	Н/о	$2,5 \times 10^2$	$5,0 \times 10^1$
10	5 (верх)	8,0	$2,5 \times 10^2$	$2,5 \times 10^3$	$2,5 \times 10^2$	$2,5 \times 10^1$	$2,5 \times 10^3$	$2,5 \times 10^3$	Н/о	$5,0 \times 10^1$
11	6 (низ)	8,5	$2,5 \times 10^2$	$6,0 \times 10^2$	$5,0 \times 10^1$	$2,5 \times 10^1$	Н/о	Н/о	$2,5 \times 10^4$	$2,5 \times 10^4$
12	6 (верх)	7,0	$2,5 \times 10^3$	$1,3 \times 10^2$	Н/о	$2,5 \times 10^1$	Н/о	Н/о	$2,5 \times 10^1$	$2,5 \times 10^3$

Примечание: «н/о» - не обнаружено;

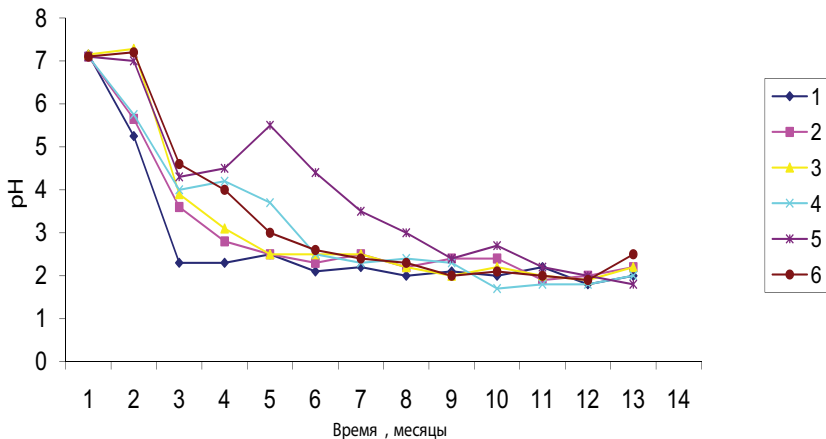


Рис. 6.4.1. Изменение pH продуктивных растворов из-под кучи в процессе бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации МОФ. Обозначения: 1 – точка 0; 2 – 20 м; 3 – 40 м; 4 – 60 м; 5 – 80 м; 6 – 100 м.

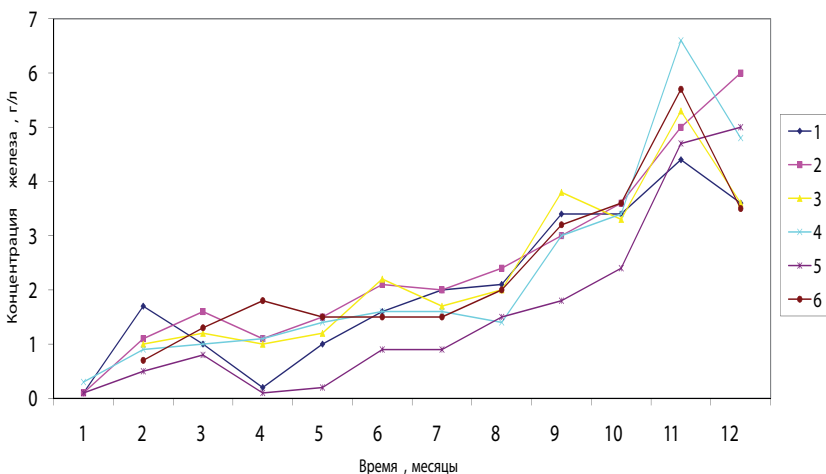


Рис. 6.4.2. Изменение концентрации железа в продуктивных растворах из-под кучи в процессе бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации. МОФ Обозначения те же, что и на рис. 6.4.1.

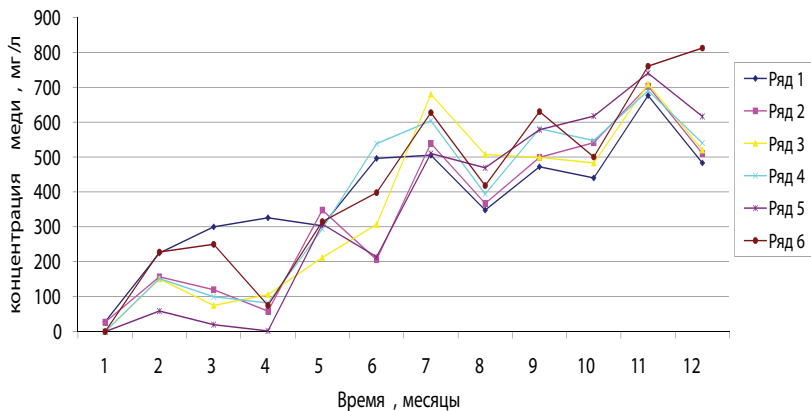


Рис. 6.4.3. Изменение концентрации меди в продуктивных растворах из-под кучи в процессе бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации МОФ. Обозначения те же, что и на рис. 6.4.1.

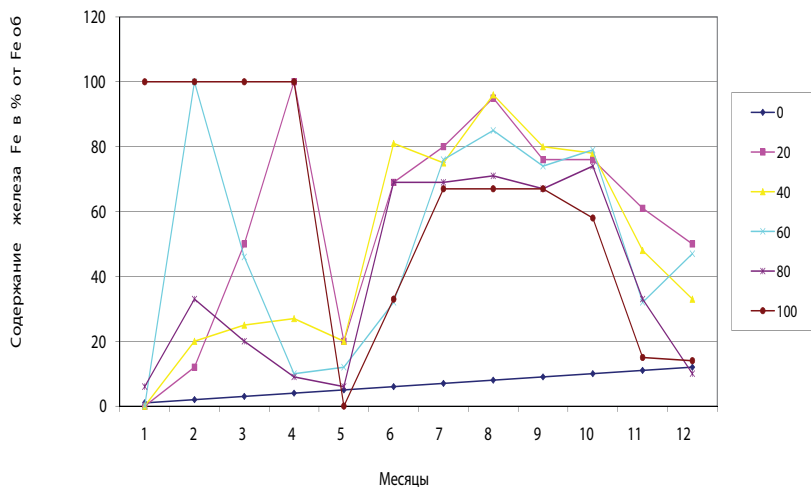


Рис. 6.4.4. Содержание оксидного железа (% от Feоб) в продуктивных растворах из-под кучи. Обозначения те же, что и на 6.4.1.

Стрелками показано время удвоения объема раствора
культивирования бактерий

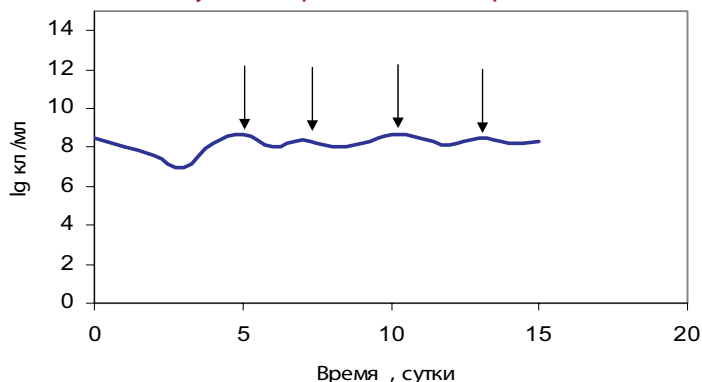


Рис. 6.4.5. Наробotka биомассы ацидофильной ассоциации бактерий для крупнотоннажного культивирования.

Систематически проводились измерения показателей рН, содержания двух- и трехвалентного железа и меди из 6 точек кучи (рис. 6.4.1-6.4.4). Культивирование железо- и серуоокисляющей ассоциации проводили при постоянном аэрировании и температуре 20-30⁰С, ежедневно определяли численность бактерий и количество двух и трехвалентного железа, по которому судили об активности и росте культуры. Критерием завершения культивирования является 80%-ное содержание трехвалентного железа от общего его количества. Эта стадия продолжается около 2-3 суток. Затем, в этот же культиватор загружают 0,4 м³ свежей среды 9К, а после окисления 80% железа в культиватор добавляют 0,8 м³ свежей питательной среды 9К и так далее. Наробotka биомассы крупнотоннажного культивирования ацидофильной ассоциации бактерий представлена на рис. 6.4.5. После 20 суток культиви-рования 45 м³ готового бактериального раствора перекачивали по трем объединенным отсекам культиватора (общий объем 150 м³), в котором предварительно подготавливали 105 м³ сокращенной питательной

среды 9Ж. Культивирование бактерий в 3 отсеках культиватора проводили при тех же условиях аэрации. В изолированном отсеке культиватора после его освобождения готовили новую порцию среды в объеме 30 м³ и добавляли 10 м³ культуры и дополнительно 100 кг медьсодержащего сульфидного концентрата для консервации культуры. Эта операция предусмотрена для получения биомассы бактерий, необходимой в экстренных случаях и непредвиденных обстоятельствах.

Таким образом, за две недели было получено 150 м³ бактериального раствора с содержанием 10⁷кл/мл среды с высокой окислительной активностью. Данный способ ускоренного получения биомассы несколько отличается от предложенной ранее методики получения промышленной культуры, поскольку он был отработан в процессе подготовки культуры геохимически активных микроорганизмов в лабораторных условиях и впервые был применен на практике.

6.5. Проведение опытно-промышленных испытаний биовыщелачивания хвостов флотации МОФ

Полученная биомасса ацидофильной ассоциации железосероокисляющих бактерий подавалась на орошение кучив заданном режиме. В этот период концентрация меди в растворе составляла 250-300 мг/л, что свидетельствовало о низком содержании свободной и связанной меди в исходных хвостах флотации. При сравнении данного этапа биовыщелачивания меди с полупромышленными испытаниями на пилотной установке объемом 50 т следует отметить, что концентрация меди в период закисления кучи варьировала в пределах 1,5-3,0 г/л, что явилось основанием для проведения цементации меди. В результате чего была получена цементная медь с содержанием чистой меди 81%. При проведении опытно-промышленных испытаний в период закисления концентрация меди постепенно увеличивалась, но не превышала 300 мг/л. При засеве кучи наблюдалось повышение численности железосероокисляющих *A. ferrooxidans* и сероокисляющих бактерий *A. Thiooxidans* до

10^{4-8} кл/мл и 10^{2-5} кл/мл, соответственно. В то же время практически во всех отобранных пробах наблюдалось снижение нейтральных тиосульфатоокисляющих бактерий до 10^{4-1} кл/мл. Такой широкий разброс данных предполагает неравномерное орошение различных участков кучи, что подтверждается и данными, полученными при отборе жидких проб из различных точек лотка. С другой стороны, относительно незначительная численность геохимически активных микроорганизмов объясняется тем фактом, что в связи с отсутствием компрессора куча практически не аэрировалась, что естественно отразилось как на развитии микроорганизмов, так и на их окислительной активности. Достаточно медленное повышение концентрации меди в растворе, по видимому, связано с жизнедеятельностью железоокисляющих бактерий, численность которых не превышала во многих пробах 10^5 кл/мл. Вторым фактором, являющим основополагающим на данном этапе проведения, исследований является температура. Вследствие снижения температуры воздуха и климатических условий (дожди), когда растворы орошения разбавлялись, и на некоторых участках кучи наблюдалось повышение рН до значений 2,9 и 3,2, что также отразилось на развитии геохимически активных микроорганизмов. Бактериальное выщелачивание меди после засева кучи ацидофильной ассоциацией бактерий проводилось по схеме: орошение биомассой – цементация – бактериальное окисление железа – орошение в режиме проток ($150-200 \text{ м}^3$) – сутки - пауза 3 суток.

При достижении концентрации меди в продуктивных растворах до $450-500 \text{ мг/л}$ была проведена цементация меди из продуктивных растворов на железном скрапе в смонтированном цементаторе. В процессе биовыщелачивания меди из хвостов флотации, наблюдалось повышение концентрации, как меди, так и железа в продуктивных растворах, что свидетельствовало об окислении сульфидных минералов - пирита и халькопирита, которые являются основными сульфидными минералами хвостов флотации. Данные фазового анализа также подтверждают окисление халькопирита и пирита, следствием

чего являлось образование вторичных минералов, а также связанной и свободной форм меди. Процент цементации меди на железном скрапе увеличивается от 22% до 57% в зависимости от доступа воздуха, рН, концентрации трехвалентного железа и перемешивания. При одном цикле орошения кучи 200 м³ кислых растворов с рН 1,5-2,0 и паузой 3 суток концентрация меди в продуктивных растворах заметно снизилась до 0,2-0,3 г/л. В связи с этим, были внесены коррективы в технологический регламент и дальнейшее выщелачивание проводили при паузе 2 суток. Количество извлеченной меди по продуктивным растворам составило около 1020 кг, а по цементной меди, полученной различными способами цементации - 62 кг.

В зимний период количество бактерий в куче несколько снизилось, особенно заметно в культиваторах, где численность бактерий не превышала 10⁴ кл/мл. В твердых пробах хвостов флотации численность бактерий колебалась от 10² до 10⁵ кл/г для (*A. ferrooxidans*), от 10¹ до 10⁴ кл/г для (*A. thiooxidans*) и от 10¹ до 10⁴ кл/г для (*T. denitrificans*). При снижении температуры воздуха до -10-5°С температура хвостов в куче составляла +6-11°С, а в культиваторах +2-5°С, что в значительной степени сказалось на численности бактерий. Несмотря на низкую температуру, следует отметить, что окислительно-восстановительные реакции в куче снижались, но не останавливались, куча не промерзала, о чем свидетельствует достаточно высокая для зимнего периода температура в теле кучи. Микробиологический контроль, проводимый в этот период, показал, что наиболее устойчивыми к низкой температуре являются сероокисляющие бактерии *A. thiooxidans*, численность которых в зимнее время приравнивалось с численностью железоокисляющих бактерий.

В весенний период проведения опытно-промышленных испытаний биовыщелачивания хвостов флотации наблюдается значительное повышение как концентрации меди и железа в продуктивных растворах, так и увеличение численности геохимически активных микроорганизмов в куче и растворах.

На рис. 6.5.1 приведены данные по концентрации меди в процессе проведения опытно-промышленных испытаний по кучному выщелачиванию меди из хвостов флотации МОФ. Как видно из кривой рисунка, наблюдается постепенное повышение концентрации меди от 0 до 850 мг/л. При анализе жидких проб, отобранных из различных точек у подножия кучи, концентрация меди достигает до 1 г/л и более, что свидетельствует о неравномерном выщелачивании меди в различных участках кучи. На рис. 6.5.2-6.5.3 представлены данные по развитию геохимически активных микроорганизмов в куче в процессе закисления и биовыщелачивания, а также окисления первичных сульфидов в течение года. Как видно из кривых рисунков развитие геохимически активных микроорганизмов зависит от величины рН материала кучи, времени года и состава растворов орошения.

Однако, при анализе данных по изменению численности бактерий и работе культиватора следует отметить, что в процессе бактериального выщелачивания наблюдалось снижение как численности бактерий в культиваторе, так и их окислительной активности.

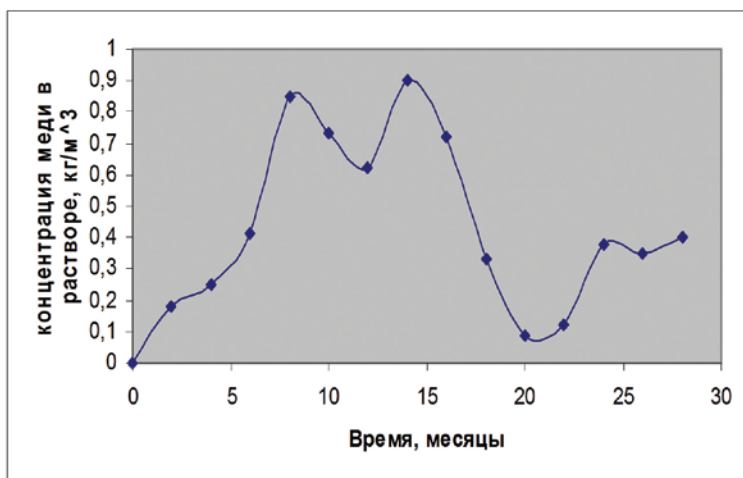


Рис. 6.5.1. Концентрация меди в продуктивных растворах в процессе бактериального выщелачивания хвостов флотации МОФ.

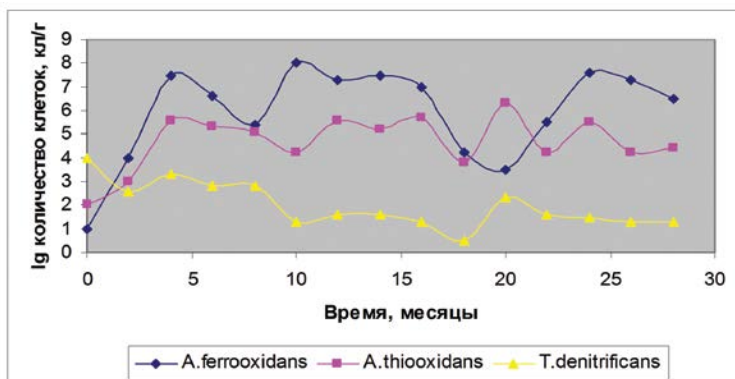


Рис. 6.5.2. Численность жизнеспособных клеток тионовых бактерий в куче в процессе проведения опытно-промышленных испытаний биотехнологии по переработке хвостов флотации МОФ.

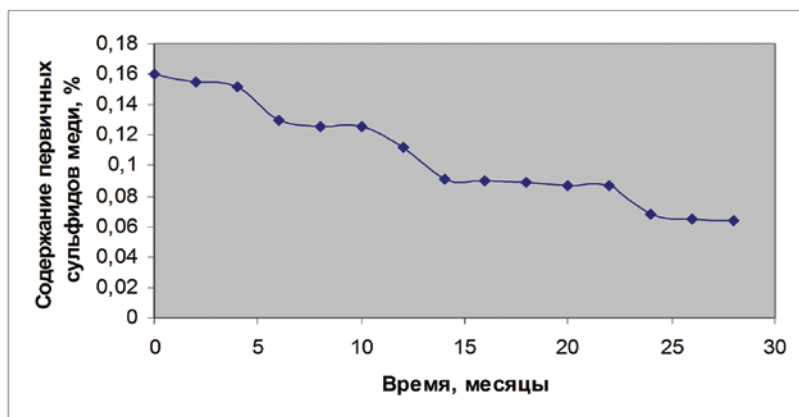


Рис. 6.5.3. Окисление первичных сульфидных минералов меди при бактериальном выщелачивании хвостов флотации МОФ.

Окисление железа происходило в течение 3-5 дней, что, по-видимому, обусловлено отсутствием аэрации в культиваторе. Перемешивание бактериального раствора с использованием насосов не может заменить перемешивание с воздухом от компрессора. Более того, при перемешивании жидкости насосом наблюдается подавление роста бактерий, что приводит к лизису бактериальных клеток и соответственно к резкому снижению

окислительной активности по железу. В этом случае орошение кучи проводилось бактериальными растворами с высоким содержанием двухвалентного железа, что в итоге привело к снижению окисления сульфидных минералов, что подтверждается увеличением трехвалентного железа в продуктивных растворах из-под кучи. Увеличение трехвалентного железа в продуктивных растворах свидетельствует о том, что железоокисляющие бактерии, находящиеся в материале кучи, с большей активностью окисляют подаваемое в растворах орошения двухвалентное железо, чем пирит или халькопирит хвостов флотации.

Таблица 6.5.1.

Данные из справки о балансе металлов, полученных в процессе биовыщелачивания хвостов флотации

Дата накопления и опробования	Наименование продукции	Количество, кг	Содержание меди, %	Количество металла, кг
07.12.	Цементная медь	243,5	39,75	96,79
22.12.	Цементная медь, осадок	142,9	2,235	3,9
17.02.	Цементная медь	1548,0	56,1	868,43
16.05.	Цементная медь	1000,0	47,16	471,60
30.06.	Цементная медь	1000,0	19,37	193,70
30.06.	Цементная медь	1145,6	14,8	169,55
30.06.	ИТОГО:	5080	22,73	1803,26

Одним из объективных способов оценки окислительной активности геохимических микроорганизмов является состав продуктивных растворов, в частности соотношение концентрации двух и трехвалентного железа.

В результате опытно-промышленных испытаний цементацией на железном скрапе в системе цементационных установок, было получено 5080 кг цементной меди, в которой чистой меди содержалось 1803, 26 кг (таблица 6.5.1).

6.6. Минералогическая характеристика хвостов флотации МОФ до и после биовыщелачивания

Минералогическое исследование проводилось на 4^х пробах хвостов флотации. Два образца отобраны при закладке кучи из материала в основания кучи (нижний слой) и из верхних горизонтов (верхний слой). Два образца отобраны во время проведения бактериального выщелачивания из средних проб верхнего и нижнего горизонтов.

Затем по общепринятой схеме каждую пробу разделили на фракции: магнитная, тяжелая, легкая, шламы. При такой схеме сульфиды практически полностью переходят в тяжелую (основную часть) и магнитную фракции.

Таким образом, в данных фракциях концентрируются неизмененные (неокисленные) или малоизмененные сульфиды металлов. Химический состав тяжелых фракций, выделенных из всех четырех образцов, определялся ренгенофлуоресцентным анализом на приборе SRS- 3000 (табл. 6.6.1), а состав элементов примесей на ИСП-масс-спектрометре ELAIV-6000 (таблица 6.6.2.). Исходные хвосты №7002 нижний слой, №7014 верхний слой; кеки БВ-№7010 и №7006 соответственно.

Анализируя данные по химическому составу тяжелых фракций можно отметить ряд закономерностей:

- содержание меди (в % от общего) в тяжелых фракциях из кеков БВ как из нижнего, так и верхнего слоев существенно снижено по сравнению с аналогичными образцами исходных хвостов- с 0,443 до 0,151% для нижнего слоя, с 0,180 до 0,781% для верхнего слоя;

- одновременно с этим, в тяжелых фракциях из каждого слоя кеков БВ отмечается увеличение серы и железа: с 40,96 до 49,12% и с 40,06 до 48,85% по сере и с 33,45 до 38,79% и 35,08 до 37,58% по железу (увеличивается количества пирита);

- аналогично изменению содержания меди в тяжелых фракциях происходит изменение содержания MgO ; Al_2O_3 ; SiO_2 ; K_2O ; TiO_2 ; MnO ;

- наблюдается и значительное снижение и основных примесных металлов Zn и Pb; для Zn по слоям 0,148 до 0,043% и 0,120 до 0,024% (на порядок) для Pb с 0,126 до 0,00235% и 0,142 до 0,027%;

Таблица 6.6.1.

Химический состав проб (вес.%) (рентгенофлуоресцентный анализ, прибор SRS-3000)

№ проб	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe	As	Cu	Zn	Pb
7002 тф	0,204	0,437	2,53	20,06	0,125	40,96	0,66	0,48	0,23	0,061	33,45	0,0269	0,443	0,1480	0,1257
7006 тф	0,145	0,266	1,79	10,04	0,050	48,85	0,43	0,19	0,19	0,014	37,58	0,0131	0,281	0,0242	0,0273
7010 тф	0,234	0,267	1,32	8,86	0,270	49,12	0,40	0,46	0,17	0,015	38,79	0,0113	0,151	0,0429	0,0235
7014 тф	0,304	0,629	2,47	17,32	0,376	40,06	0,79	1,25	0,34	0,115	35,08	0,1667	0,388	0,1202	0,1418

Таблица 6.6.2.
Состав элементов-примесей в изучаемых пробах (г/т) (по данным ИСП-масс-спектрометрии)

№ проб	Au	Ag	Pt	Pd	Rh	Ru	Os	Ir	Se	Te	Bi	Sb	Mo	Re
7002гф	7,6	19,7	0,242	0,110	0,042	0,027	0,000	0,002	56,8	75,5	16,2	810	43,8	0,088
7006гф	6,1	4,1	0,269	0,346	0,016	0,002	0,002	0,004	61,8	39,9	5,8	43,2	66,5	0,090
7010гф	4,9	4,6	0,318	0,218	0,013	0,011	0,007	0,001	61,1	28,2	6,4	56,7	28,2	0,040
7014гф	8,2	18,7	0,158	0,216	0,051	0,029	0,015	0,001	55,6	28,6	15,6	62,3	67,8	0,081

№ проб	Cr	Co	Ni	Cd	In	Sn	Hg	Tl	Sc	Ga	Ge	Li	V	Tb
7002гф	41	198	81	18,9	1,50	17,4	8,7	0,47	7,6	4,3	0,53	5,1	61	0,43
7006гф	18	255	66	1,4	0,20	3,6	10,7	0,48	5,5	2,9	0,47	1,7	60	0,63
7010гф	25	279	94	3,2	0,14	2,2	8,1	0,25	4,0	2,7	0,52	3,9	78	0,53
7014гф	202	275	80	5,1	0,20	3,7	7,6	0,53	6,8	4,7	0,84	3,8	75	1,01

№	Rb	Cs	Sr	Ba	Zr	Nb	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
7002гф	24	1,43	67	1093	229	2,3	12,54	5,57	13,34	0,90	5,29	2,15	0,47	2,55
7006гф	13	0,51	127	3220	246	4,0	16,69	15,75	15,89	2,82	13,86	3,56	0,76	3,84
7010гф	15	0,88	159	2492	142	2,2	11,31	5,49	11,86	1,00	16,02	1,87	0,44	1,59
7014гф	22	1,19	105	1493	148	4,7	20,42	21,59	37,95	3,75	31,24	8,00	1,99	5,85
№	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	U	Be	B	W	
7002гф	2,93	0,43	1,20	0,22	1,74	0,23	5,16	0,24	5,9	2,3	0,17	15,4	15,0	
7006гф	3,37	0,42	2,06	0,26	3,35	0,29	8,85	0,34	16,4	1,4	0,10	33,7	28,0	
7010гф	1,89	0,25	1,14	0,12	1,79	0,15	2,56	0,29	6,1	1,8	0,12	7,3	13,0	
7014гф	4,46	0,57	1,31	0,31	2,13	0,26	3,15	0,32	6,1	5,4	0,13	20,3	18,0	

-для Na_2O и P_2O_5 наблюдается разнонаправленное изменение содержания в образцах хвостов: содержания данных окислов увеличивается в тяжелой фракции, полученной из образцов нижнего слоя, и уменьшается в соответствующей фракции верхнего слоя. Приведенные данные свидетельствуют о том или ином изменении практически всех минералов в хвостах флотации при бактериально-химическом воздействии на них.

Для всех элементов-примесей зафиксировано изменение содержания по одному из описанных выше пути. Главным является зафиксированный факт снижения содержания благородных металлов в тяжелых фракциях. По сравнению с их содержанием в исходных образцах: по нижнему слою для золота с 7,6 до 4,9 г/т, для серебра с 19,7 до 4,6 г/т; для верхнего слоя с 8,2 до 6,1 г/т и с 18,7 до 4,1 г/т соответственно.

Таким образом, благородные металлы (особенно серебро), ассоциированные с сульфидами, переходят в другие формы.

В таблице 6.6.1. приведен минеральный состав, полученных при анализе проб, хвостов фракций. Наиболее интересным из представленных данных является практически полное исчезновение в магнитной фракции технологического железа, появление в тяжелых фракциях (особенно в пробе нижнего слоя) халькозина, борнита, окислов меди.

В то же время в легкой фракции нижнего слоя после БВ не обнаруживается пирит, практически полностью отсутствует доломит, снижается содержание серицита и хлорита на фоне увеличения содержания кварца. В целом, складывается впечатление, что материал в нижних слоях кучи претерпел гораздо более глубокое изменение во время проведения процесса, чем материал верхних слоев.

Таблица 6.6.3.

Минеральный состав фракций.

№№ пробы	МИНЕРАЛЫ	№№ пробы	МИНЕРАЛЫ
	До бактериального выщелачивания		После бактериального выщелачивания
7001	Магнетит – 70% Гематит – 10% Железо техногенное-15% Хлорит – 3-5% Пирит – мало Кварц - мало	7009	Магнетит – 70% Гетит-10% Гематит-10% Кварц – 3-5% Хлорит – 3-5%
7002	Пирит – до 80% Гематит-до 10% Магнетит - мало Халькопирит-мало Халькозин – ед. зерна Сфалерит – ед зерна Галенит ед. зерна Блеклая руда-то же Кварц - менее 10% Барит ед зерна Хлорит – 3-5%	7010	Пирит – 75-80% Халькопирит - мало Магнетит - очень мало Галенит – ед. зерна Сфалерит - ед. зерна Бл.руда –очень мало Борнит – мало Халькозин - мало Суоокислы - часто встреч. Кварц – 3% Ортоклаз – 3% Хлорит - 5% Серицит – 3% Спессартин – ед. зерна Рутил – ед. зерна Барит – ед. зерна

Описание минералов**Пирит – FeS₂**

Пирит наиболее распространен среди рудных минералов хвостов. Он наблюдается в виде обломков, реже сохранившихся кристаллических форм. Размеры зерен пирита колеблются от микронных до десятков μ , наиболее распространены с размером 100*80, 70*50 120*100 μ . Часто наблюдаются сростки пирита с халькопи-

ритом, галенитом, сфалеритом, блеклой рудой, магнетитом, сульфидом железа и никеля, рутилом и нерудными минералами – кварцем, ортоклазом, хлоритом, серицитом (рис.6.6.1).

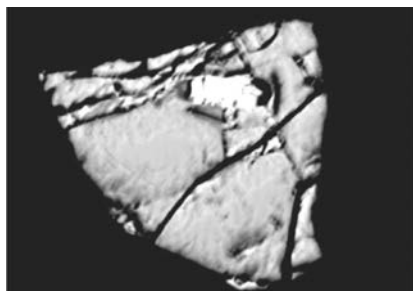


Рис.6.6.1. Халькопирит (белый) в пирите (серый). Снимок в отраженных электронах (BSE). Изображение получено на микроаналитическом комплексе JeolSuperprobeJXA-8800R с энергодисперсионной приставкой LinkISIS-300. Брикет из пробы 7013, верхний слой до БВ, Мф. Увеличение 900*. Размеры площадок 113*93мкм.

Микрозондовым анализом установлено, что включения халькопирита в пирите чаще подвержены окислению, чем свободные зерна халькопирита. Об этом свидетельствуют выщелоченные пустоты в пирите с реликтами халькопирита (рис. 6.6.2).

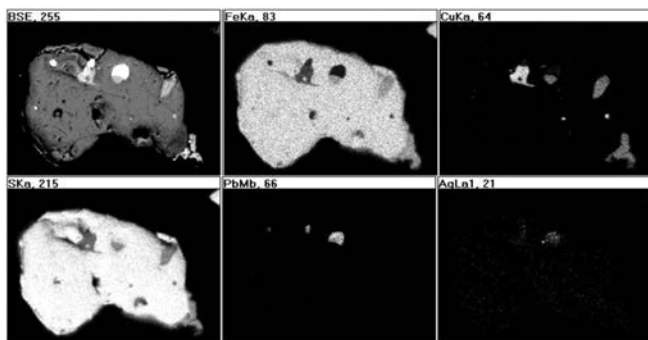


Рис.6.6.2. Зерно пирита с включениями галенита (белое), ассоциирующего с халькопиритом и халькозином. Снимок в отраженных электронах (BSE) и растровые картины распределения Fe, Cu, S, Pb, Ag. Изображение получено на микроаналитическом комплексе JeolSuperprobeJXA-8800R с энергодисперсионной приставкой LinkISIS-300. Брикет из пробы 7010 нижний слой, после БВ, Тф. Увеличение 800*. Размер площадки 128*105мкм.

Содержание пирита в исходных хвостах в 9 раз выше, чем халькопирита – 4,52% против 0,47, хотя в процессе выщелачивания и зафиксировано окисление пирита на 75-92%. Его валовое содержание в кеках БВ все равно превышает содержание халькопирита в 5,3-16,6 раза.

Пирит, попадающий в тяжёлые фракции при проведении анализов, как правило, не затронут бактериальным выщелачиванием, о чем свидетельствуют снимки брикетов на микрозонде. Зерна пирита здесь выглядят свежими, в то время как обломок железа окислился.

В пирите наблюдаются микронных размеров прожилки сульфидов железо-никелевого состава (рис.6.6.3). Формы и размеры включений в пирите кварца, сфалерита, магнетита представлены на рис.6.6.4.

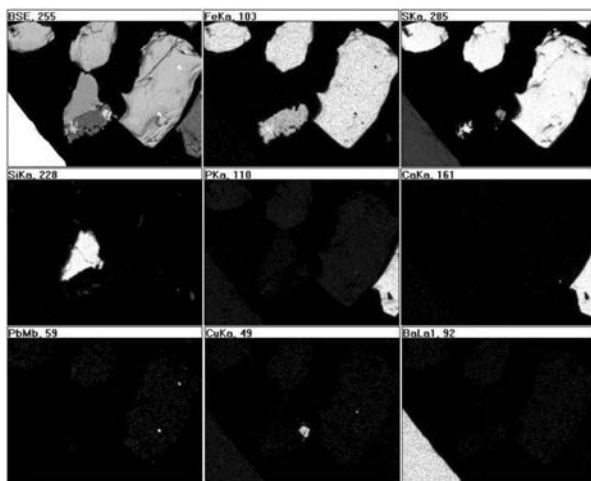


Рисунок 6.6.3. Пирит (светло-серый) с включениями галенита (белые точки). Сросток кварца (серый в центре) с магнетитом (темно-серый), в котором наблюдаются включения пирита (слева) и халькопирита (справа). Белый в левом нижнем углу снимка – барит, темный справа снимка – апатит. Снимок в отраженных электронах (BSE) и растровые картины распределения Fe, S, Si, P, Ca, Pb, Cu, Ba. Изображение получено на микроаналитическом комплексе JeolSuperprobeJXA-8800R с энергодисперсионной приставкой LinkISIS-300. Брикет из пробы 7010, нижний слой после БВ, Тф. Увеличение 450*. Размер площадки 227*126мкм.

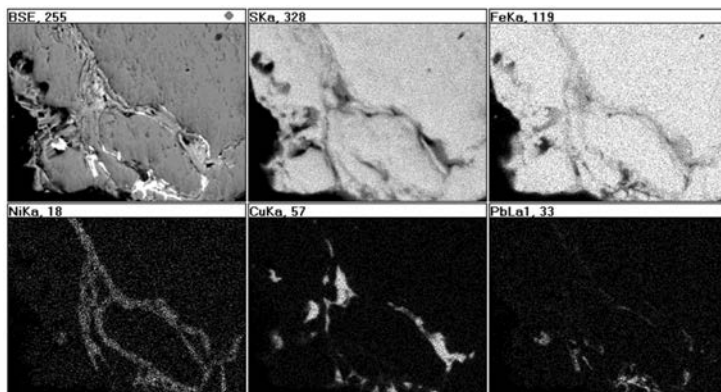


Рисунок 6.6.4. Никельсодержащий прожилок в пирите с включениями халькопирита и галенита (белые скопления). Снимок в отраженных электронах (BSE) и растровые картины распределения S, Fe, Ni, Cu, Pb. Изображение получено на микроаналитическом комплексе JeolSuperprobeJXA-8800R с энергодисперсионной приставкой LinkISIS-300. Брикет из пробы 7010, нижние слои, после БВ, Тф. Увеличение 1000*. Размер площадки 102*84мкм.

Ниже приводятся результаты химического состава пирита из различных фракций (табл.6.6.4).

Таблица 6.6.4.

Химический состав и элементы-примеси в пиритах, вес. %

Проба	S	Fe	Ni	Co	Cu	As	Sb	Se	Te	Zn	Сумма	Комментарий
7010	54,0	45,3			0,3		0,1		0	0,32	100,01	
7010	52,8	45,3	0,1	0,6		0,3		0,14			99,34	
7001	52,7	47,	0,2	0,1	0,1			0,06	0,1		100,43	40*120 в магнетите
7006	52,	46,1	0,1				0,1		0,2		98,31	

Халькопирит – CuFeS_2

Халькопирит – основной концентратор и носитель меди в медных месторождениях Алмалыкского рудного поля. В хвостах он встречается в виде обломков зерен разных размеров, а также в виде включений в пирите, реже, в магнетите. Иногда отмечается, что более крупные зерна хуже окисляются в процессе бактериального выщелачивания, в то время как мелкие зерна сильно корродируются. Включения халькопирита в пирите могут оставаться свежими, но в том же зерне пирита могут окислиться нацело, о чем свидетельствуют пустоты выщелачивания (рис. 6.6.5).

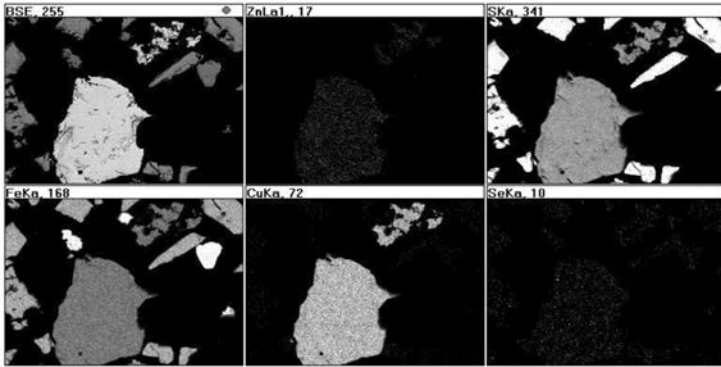


Рисунок 6.6.5. Зерна халькопирита (верхнее – более корродированное) в окружении зерен пирита. В крупном зерне халькопирита – тонкая вкрапленность галеноклаусталита. Снимок в отраженных электронах (BSE) и растровые картины распределения Zn, S, Fe, Cu, Se. Изображение получено на микроаналитическом комплексе Jeol Superprobe JXA-8800R с энергодисперсионной приставкой Link ISIS-300. Брикет из пробы 7006, верхние слои, после БВ т.ф.. Увеличение 160*. Размер площадки 368*523 мкм.

Химический состав халькопирита и элементы-примеси в нем показаны в таблице 6.6.5. Анализируя эти результаты, можно сделать вывод о том, что медь достаточно интенсивно выщелачивалась из халькопиритов, т. к. содержание меди почти во всех анализах (за исключением двух) не стехиометричны. Содержание меди в халькопиритах должно составлять 34%. В халькопиритах, попадающих в состав тяжёлых фракций из проб, отобранных во время бактериального выщелачивания, недостаток

меди составлял от 2 до 10%. Данный факт является прямым свидетельством того, что практически весь халькопирит в хвостах в той или иной степени уже подвергнулся бактериальному воздействию и находится в неустойчивом состоянии.

Таблица 6.6.5.
Химический состав халькопиритов, вес.%

Проба	S	Fe	C	A	S	S	T	Z	Su	Комментарий
7010	35	31	32	0.	0.			0.	99.	7*10 с
7010	36	30	32		0.	0.	0.	0.	99.	
7010	35	30	32			0.	0.	0.	98.	50*100
7010	37	30	32			0.	0.	0.	100	
7010***	36	29	32		0.		0.	0.	99.	5*10 с
7010***	36	29	32		0.			0.	99.	40*80 в пирите
7010	38	29	30		0.	0.	0.	0.	99.	
7010	37	29	32		0.		0.	0.	100	10*15 в пирите с
7010	35	29	31		0.	0.	0.	0.	97.	корродированны
7010	38	37	22			0.		0.	99.	20*40 в пирите
7006	35	30	33		0.			0.	99.	5*7 с галенитом
7006	36	29	33	0.				0.	98.	корродированны
7010	35	31	31						98.	10*10 в пирите
7010	33	31	31						96.	10*20 в
7010	37	31	29				0.	0.	99.	10*20 в пирите
7010	38	29	32						100	
7010	37	29	33						100	
7010	35	29	32						97.	30*80 в пирите
7010	35	29	34						99.	
7010	36	29	32						98.	корродир. кайма
7010	34	29	33						97.	50*100
7010	35	29	34						99.	

*Hg - 0,26; *Ag - 0,04; **Ag - 0,30; ***Cd - 0,15; ****In - 0,06; *****Cd - 0,01

6.7. Изыскание способов извлечения ценных компонентов из продуктивных растворов бактериального выщелачивания хвостов флотации

Одной из проблем при бактериальном выщелачивании металлов из различного рудного сырья является определение элементов в бактериальных растворах, которые представляют собой сложный комплекс металлоорганических соединений и плохо поддаются определению известными аналитическими химическими методами. В частности, медь, которую мы в бактериальных растворах в начале процесса выщелачивания определяли йодометрическим методом, после насыщения органическими веществами – метаболитами микроорганизмов (белки, аминокислоты, липиды и др.) практически не определяется, или дает недопустимые ошибки.

В связи с этим, целью проводимых исследований в данном разделе является влияние органических соединений культуральной жидкости, полученной при культивировании *Acidithiobacillus ferrooxidans* на различных модифицированных средах 9Ж, при определении меди на ИСП-масс-спектрометре.

Влияние органических соединений культуральной жидкости, полученной при культивировании *Acidithiobacillus ferrooxidans*, на определение концентрации меди и железа.

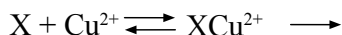
Ацидофильную ассоциацию геохимически активных микроорганизмов с преобладанием *A. ferrooxidans* (А-7-10) выращивали на среде 9Ж с различным содержанием железа в колбах Эрленмейера на качалке (180 об/мин), при температуре 28-30⁰ С. После достижения количества окисного железа в культуральной жидкости более 80% от общего содержания железа, в колбы добавляли расчетное количество меди в виде $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В полученных таким образом растворах определяли концентрацию меди йодометрическим тиосульфатным методом, а железо – с трилоном Б. Параллельно эти же образцы были переданы в лабораторию для определе-

ния меди и железа (общего) на ICP-масс-спектрометре. Для сравнения в контрольные варианты эксперимента медь вносили в стерильные среды 9К, которые не засеивали бактериями. В два образца вместо закисного железа вносили сульфат окисного железа.

На рис.6.7.1 представлена степень отклонения концентрации меди в бактериальных и стерильных растворах (со средними значениями).

В результате полученных данных можно сделать выводы, что в целом, наличие в растворе клеток *A. ferrooxidans* и их метаболитов приводит к тому, что часть меди образует, по-видимому, некий хелатный комплекс и не определяется на ICP-масс-спектрометре. При этом количество связанной меди прямо пропорционально зависит от концентрации вносимой меди в растворе, что свидетельствует о слабой устойчивости образуемых комплексов.

По всей вероятности существует равновесие между реакциями:



По оси X отмечены концентрации меди (C_1) в г/л: 1 - 0,252; 2 - 0,512; 3 - 1,024; 4 - 1,536.

По оси Y ($C_1 - C_2$) – разница между вносимыми и определяемыми концентрациями меди.

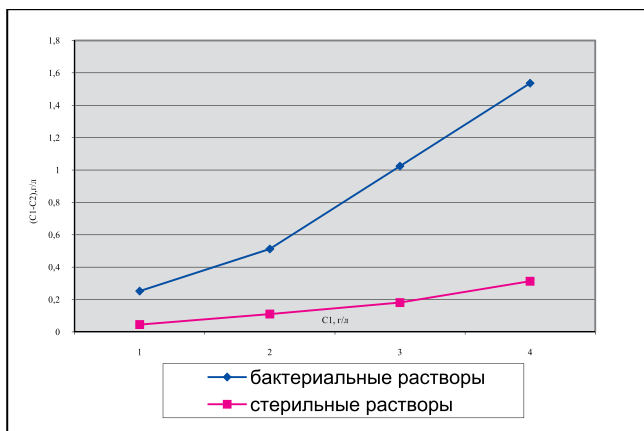


Рис. 6.7.1. Степень отклонения концентрации меди в бактериальных и стерильных растворах.

При этом повышение концентрации меди ведет к сдвигу равновесия вправо, а недостаток меди приводит к разрушению комплекса и, соответственно, к сдвигу влево.

Следует отметить и некоторое снижение концентрации меди в стерильных растворах, содержащих двухвалентное железо, но разница относительно незначительная (60-70 мг/л) и постоянная. Возможно, это связано с ошибкой при приготовлении растворов, хотя для стерильного раствора с трехвалентным железом (не бактериального происхождения) сходимость результатов практически полная.

Исходя из вышеизложенного, можно с уверенностью утверждать, что часть меди (15-25% от общего количества) в продуктивных растворах бактериального характера используемыми методами не определяется. Фактически содержание меди в таких растворах более значительны, чем определяемые аналитически.

Следует учитывать тот факт, что длительное бактериальное выщелачивание меди в реальных условиях с многократным прохождением оборотных растворов через все операции процесса приведет к увеличению этой разницы из-за накопления внеклеточных метаболитов бактериального происхождения и увеличения содержания неорганических компонентов в растворе (табл. 6.7.1).

Таблица 6.7.1.

Концентрация меди и железа в бактериальных растворах ацидофильной ассоциации геохимически активных микроорганизмов, определенная различными методами анализов

№ опыта	Концентрация вносимой меди, г/л	Концентрация меди в растворах, г/л	Концентрация железа (общего) в растворах, г/л
Бактериальные растворы			
1	0,512	0,440	6,16
3	0,512	0,404	4,55
5	0,512	0,344	4,47
2	1,024	0,817	6,30
4	1,024	0,870	4,75
6	1,536	1,223	4,47
7	-	-	5,60
11	0,256	0,211	11,06
Стерильные растворы с железом (Fe ²⁺)			
8	-	-	7,07
9	0,512	0,432	5,14
12	0,512	0,457	10,32
10	1,024	0,969	6,90
Стерильные растворы с железом (Fe ³⁺)			
13	-	0	3,39
14	3,330	3,310	3,98

Полученные данные свидетельствуют о том, что для дальнейших исследований по определению меди в бактериальных растворах на ИСП-масс-спектрометре, необходимо отработать методику предварительной подготовки проб по разложению органических соединений, содержащихся в бактериальных растворах.

Проведение исследований в режиме статики (сорбция в пульпе)

Проводилось опробование сорбции меди на смоле S-930 в режиме «сорбция в пульпе» или «сорбция в статике». В качестве исходного использовался рядовой раствор из емкости-приемника с содержанием определяемой меди 0,511 г/л и железа общего 5,200 г/л с соотношением $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ равным 40%/60%. Смола использовалась в Н-форме, для чего исходная смола обрабатывалась сернокислотным раствором (100 г/л H_2SO_4) в течении 2 часов, затем промывалась водой до значений pH промывных растворов близкого к использованному диапазону в каждом конкретном опыте.

I. Исходный раствор подкислялся серной кислотой до значения pH равное 1,62. Промывные воды со смолы имели pH = 1,57. 10 мл такой смолы вносили в 1 л подкисленного продуктивного раствора до Т:Ж=1 (смола) : 100 (раствор); полученная «пульпа» барботировалась воздухом при скорости 0,3 см³/час л от микрокомпрессора, основная часть смолы поднималась приблизительно на 1/3 объема раствора. Через 20 мин, 45 мин., 120 мин. и 14 часов состав раствора анализировался на содержание различных элементов. Медь в таких условиях абсолютно не сорбировалась (кардинальное отличие от сорбции меди из растворов химического выщелачивания меди из окисленных руд). Более того, наблюдалось увеличение содержания определяемой меди по ходу опыта за 2 часа с 0,511 г/л до 0,571 г/л, что свидетельствует, на наш взгляд, о разрушении части органических медьсодержащих комплексов за счет сорбции какой-то органики на смолу S-930. Схожим образом происходит изменение содержания железа общего с 5,200 г/л до 5,440 г/л (менее 2 часа). Особенно значительно возрастает содержание определяемой S с 31,523 г/л до 34,690 г/л. Каких-либо следов значительной сорбции других элементов не отмечается; для Cr, V, Ti, Mn, Zn, Иптакже отмечается некоторое увеличение их концентраций в течении 2 часов. Исключение составляют Re, содержание ко-

того снизилось с 7,0 мг/л и Мо, снижение концентрации с 23,5 мг/л до 8,5 мг/л. Значение рН и ОВП в процессе сорбции практически не менялись и колебались в пределах: рН от 1,60 до 1,65, с ОВП от 660 мВ до 680 мВ.

II. Сорбция из исходного раствора, без каких-либо предварительных операций. Значение рН такого раствора 2.13, ОВП – 645 мВ. Промывные воды смолы: 2,25 и 720 мВ соответственно $T : Ж = 1 : 100$.

По поведению элементов в растворе и осадке, наблюдается схожая картина с вариантом А. Содержание меди увеличивается за 14 часов с 0,511 г/л до 0,552 г/л (0,587 г/л через 2 часа). Содержание железа с 5,200 г/л до 5,438 г/л (5,515 г/л через 2 часа); серы с 30,647 г/л до 33,559 г/л; Al с 2,030 до 2,252 г/л; Zn с 0,177 г/л до 0,185 г/л. Re сорбируется полностью, Мо с 20,7 мг/л до 3,6 мг/л. Значение рН раствора снижалось с 2,13 до 2,04, ОВП оставался неизменным –645 мВ.

III. Сорбция из раствора, обработанного раствором аммиака с концентрацией $\approx 7\%$. Исходный раствор обрабатывался раствором аммиака до значений рН – 3,5, обработка считалась законченной после того, как достигнутый рН раствора (3,5) не меняется в течении 10 мин. (замер на рН метре рН-262). В результате обработки щелочью образовался осадок гидрооксидов Fe (III). Через 1 час, в полученную пульпу, без отделения гидрооксидов железа, вводилось 10 мл смолы (рН промывных вод 2,8, ОВП 680 мВ) и включался барботаж воздухом. Данные по сорбции меди и железа в таблице 6.7.2. Необходимо отметить увеличение содержания определяемой меди в растворе после такого подщелачивания с 0,511 г/л до 0,564 г/л, очевидно, что обработка исходного раствора NH_4OH в таких условиях, также приводит к разрушению медьсодержащих комплексов. Железо в растворе представлено в закисной форме, железо в гидрооксидах не определяется, хотя и присутствует в системе. Значения рН обработанного раствора снижается за 1 час с 3,5 до 2,88, то есть необходима выдержка обработанного раствора ≈ 1 часа для получения заданного значения рН в устоявшейся системе, достигнувшей равновесия.

Таблица 6.7.2.

Сорбция меди и железа из продуктивных растворов, предварительно защелоченных до значения pH 3,0.

Время сорбции	pH	ОВП, мВ	Cu, г/л	Cu мг/мл смолы	Fe г/л	Fe мг/мл смолы
Исходн.	2,13	540	0,511	-	5,2	-
После подщелачивания	2,88	540	0,564	-	1,834	-
20 мин.	2,84	560	0,422	14,2	1,705	12,9
45 мин.	2,69	560	0,419	14,5	1,833	0,1
120 мин.	2,67	560	0,383	18,1	1,787	4,7
14 час.	2,72	570	0,425	13,9	1,710	12,4

Сорбция других элементов в значительных количествах не отличается, а для ряда элементов, как и в предыдущих вариантах, отмечается некоторое увеличение их определяемых концентраций. Рений и молибден сорбируются.

Сорбция других элементов в значительных количествах не отличается, а для ряда элементов, как и в предыдущих вариантах, отмечается некоторое увеличение их определяемых концентраций. Рений и молибден сорбируются.

IV. Сорбция из раствора, обработанного раствором аммиака до значений pH 4,2 с отделением выпавших гидроксидов Fe (III) фильтрацией через 1,0 час после подщелачивания. В 1 л фильтрата вводилось 10 мл смолы (pH промывных вод 3,5, ОВП – 640 мВ) и включился барботаж. Результаты по сорбции Cu и Fe в таблице 6.7.3. Следует отметить потери меди с гидроксидами железа, снижение концентрации определяемой меди в растворе с 0,511 г/л до 0,464 г/л (9,2%), а по сравнению с предыдущим вариантом с 0,564 г/л до 0,464 г/л (17,7%).

Таблица 6.7.3.

Сорбция меди и железа из продуктивных растворов, предварительно защелоченных до значения pH 4,0

Время сорбции	pH	ОВП, мВ	Сu, г/л	Сu мг/мл смолы	Fe г/л	Fe мг/мл смолы
Исходн.	2,13	540	0,511	-	5,200	-
После подщелачивания	3,63	470	0,464	-	1,861	-
20 мин.	3,67	475	0,357	10,7	1,664	19,7
45 мин.	3,62	475	0,299	16,5	1,665	19,6
120 мин.	3,62	480	0,256	20,8	1,709	15,2
14 час.	3,44	510	0,232	23,2	1,891	-

По-видимому, подщелачивание необходимо проводить в две стадии, первоначально до pH $\approx 3,5$, после отделения гидроксидов, до значений выше 4,0.

Результаты сорбции меди из продуктивных растворов в этом варианте мы считаем самые значимые, поскольку первоначально сорбируется железа больше, то затем идет вытеснение сорбированного железа медью.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что сорбция меди из продуктивных растворов бактериального выщелачивания хвостов флотации МОФ непосредственно из растворов на фоне повышенных концентраций железа, алюминия, магния и других металлов на смолу S-930 затруднено вследствие высокой численности железо- и сероокисляющих бактерий и их метаболитов. На основании результатов проведенных исследований необходимо проведение дополнительных операций по подготовке продуктивных бактериальных растворов перед сорбцией меди на смолу S-930. Такими операциями могут стать:

1. отделение оксидного железа за счет подщелачивания растворов до величины рН около 4,0.

2. предварительная сорбция железа оксидного на другие смолы и/или на смолу S-930 при значениях рН ниже 1,5.

Наиболее перспективным является отработка метода сорбции меди из продуктивных растворов бактериального выщелачивания в режиме статики с использованием противотока фаз.

Извлечение ценных компонентов из продуктивных растворов соосаждением с гидрооксидами железа и алюминия

Одним из возможных путей выделения ценных компонентов из продуктивных растворов бактериального выщелачивания является их осаждение (соосаждение) вместе с гидроксидами железа и алюминия. Полученную пасту гидрооксидов после отделения от фильтрата можно рассматривать как промпродукт, выводимый из процесса и перерабатываемый по отдельной схеме с целью извлечения отдельных ценных элементов. Одновременно продуктивный раствор проходит частичную очистку за счет вывода из него железа, алюминия кремния и других металлов, что также представляется технологически значимым.

При проведении эксперимента по сорбции меди из растворов, подвергшихся защелачиванию, был получен осадок гидрооксидов железа (III), который, после отделения от маточного раствора (раствор А), был растворен в 10% растворе серной кислоты (раствор Б). Осадок был получен из объема 1,6 л исходного раствора, отделен на нутч-фильтре, промыт на фильтре 0,5 л водопроводной воды и растворен в 0,16 л раствора 10% H_2SO_4 . Результаты представлены в таблице 6.7.4.

Таблица 6.7.4.

Распределение элементов между обезжелезненным раствором и раствором, полученным из осадка гидроксидов.

Наименование элементов	Содержание в растворе А, мкг/л	Содержание в растворе Б, мкг/л	Степень концентрации содержания в Б/ содержания в А	% осажденного элемента от его общего количества
Кремний	60478	1164702	19,3	65,8
Железо	1861000	34214000	18,4	64,8
Литий	4713	2237	0,47	4,5
Натрий	26087	11127	0,43	4,1
Алюминий	843280	10372834	12,3	55,2
Скандий	587	5951	10,1	50,3
Титан	11	2919	265	96,4
Ванадий	0	31163	в растворе Б	100,0
Хром	947	29364	31,0	75,6
Марганец	752576	373489	0,50	4,7
Кобальт	6800	6078	0,89	8,2
Никель	11103	15339	1,38	12,1
Цинк	161718	138678	0,86	7,9
Стронций	104	162	1,6	13,5
Молибден	0	280	в растворе Б	100,0
Серебро	2,2	72,2	32,8	76,6
Кадмий	544	367	0,67	6,3
Индий	1,2	164,2	136,8	93,2
Сурьма	0	66,6	в растворе Б	100,0
Теллур	100	0	в растворе А	0
Празеодин	816	1300	1,6	13,7

Неодим	3688	6286	1,7	14,6
Самарий	905	1580	1,7	14,9
Гадолиний	1174	1644	1,4	12,3
Диспрозий	914	1344	1,5	12,8
Гольмий	165	241	1,5	12,7
Эрбий	415	676	1,6	14,0
Тулий	61	102	1,7	14,3
Иттербий	386	695	1,8	15,3
Лютеций	60	100	1,8	14,3
Гафний	4,8	37	7,7	43,5
Тантал	0,8	6,0	7,5	42,9
Рений	13,7	12,2	0,9	8,2
Свинец	0	443	в растворе Б	100
Висмут	0	14	- // -	100
Лантан	2218	2365	1,07	9,6
Церий	6342	8992	1,33	12,4
Европий	202	311	1,54	13,3

Как видно из данных таблицы 6.7.4, при защелачивании продуктивных растворов аммиаком в осадок выпадают полностью ванадий, молибден, сурьма, теллур и свинец, наблюдается осаждение таких элементов, как индий (степень концентрации 136,8), титан (265), серебро (32,8), хром (31,0), скандий (10,1), гафний и тантал (7,7 и 7,5, соответственно). В небольшом количестве наблюдалось осаждение лития, натрия, марганца, кадмия и рения.

Полученные данные позволяют предложить метод подщелачивания продуктивных растворов аммиаком в качестве способа извлечения ряда ценных металлов, что в значительной степени может улучшить экономические показатели биотехнологии. С другой стороны, этот метод позволит также повысить степень извлечения меди, как сорбционными методами, так и цементацией на железном скрапе.

6.8. Результаты опытно-промышленных испытаний после биотехнологической переработки хвостов флотации МОФ

Несмотря на трудности по цементации меди, было извлечено 1803,26 кг меди из различных образцов цементной меди, полученных по мере проведения цементации на железном скрапе. Если прибавить к этому количеству содержание меди, находящейся в продуктивных растворах, то количество выщелоченной меди составляло более 30%.

Опытно-промышленные испытания по бактериально-химическому выщелачиванию меди из хвостов флотации МОФ методом кучного выщелачивания проводились впервые. Ранее проведенные исследования по использованию микроорганизмов для переработки хвостов флотации, включая и полупромышленные испытания на пилотной установке ООФ касались больше фильтрационного выщелачивания, или выщелачивания в перколяторах. В связи с этим, учитывая измельченность и сыпучесть материала, подготовка регламента и проектирование участка представляли определенную сложность. Более того, необходимо было предусмотреть аэрирование кучи, которое крайне необходимо в процессах бактериально-химического выщелачивания, без которого интенсивность процесса биовыщелачивания, как правило, достаточно снижена.

Анализируя полученные данные опытно-промышленных испытаний биотехнологии по переработке хвостов флотации, основными оказались следующие факторы:

Сырье. Для данного испытания использовалась проба хвостов основной флотации МОФ, содержащая практически всю медь в виде первичных сульфидов. По данным фазового анализа из 0,16% меди на первичные сульфиды приходилось 0,15 %, т.е. 88-94 % от общего содержания меди. Данная проба резко отличалась от пробы хвостов МОФ, используемой в предыдущих испытаниях на Опытной обогатительной фабрике (ООФ), в последней содержание окисленных форм меди составляло около 30 % от общего. Подтверждением разности испытанных проб

по соотношению различных форм меди являются результаты по выщелачиванию меди в раствор при операции закисления. Если на испытаниях на ООФ при закислении материала кучи слабыми растворами серной кислоты в продуктивных оборотных растворах наблюдалось увеличение содержания меди до 1,5 г/л и выше (максимум 3,0 г/л) при практическом отсутствии в этих растворах железа, то в данных испытаниях после закисления кучи содержание меди в оборотных растворах составляло в среднем 150 мг/л, а железа около 1 г/л. В результате, то количество меди, которое планировалось получить (выщелочить) при закислении кучи по регламенту (чисто химическое выщелачивание) получено не было. С уверенностью можно утверждать, что медь в продуктивные растворы при последующих операциях во время испытаний выщелачивалась под действием или самих бактерий, или их метаболитов, к которым относятся и ионы оксидного железа. Контрольная проверка в лабораторных условиях по чисто химическому выщелачиванию меди из хвостов данной пробы сернокислотными растворами с рН 1,0 показала, что без засева материала хвостов ассоциацией автотрофных бактерий выщелачивание меди в течение 60 суток не происходит. Содержание Cu^{2+} в продуктивных растворах не превышает 0,2 г/л. В дальнейшем медь начинает накапливаться в оборотных растворах, но это увеличение связано с развитием естественной микрофлоры самих хвостов и увеличением численности бактерий до 10^4 - 10^5 кл/г (определение по среде 9к ¼) в процессе выщелачивания. Предварительная стерилизация хвостов этиловым спиртом (смешивание материалов хвостов со спиртом при соотношении Т : Ж = 1: 1, выдержка полученной пульпы 3 суток и последующая отгонка спирта при t 80-90С в сушильном шкафу) и сернокислотного оборотного раствора в автоклаве приводит к тому, что полностью подавляется естественная микрофлора хвостов, и медь в продуктивных растворах так и остается на уровне 0,15 – 0,20 г/л. Рассматривая вопросы, связанные с накоплением меди в продуктивных растворах, необходимо отметить факт взаимосвязи между содержанием меди в

продуктивных растворах и дальнейшим окислением первичных сульфидов меди. После достижения концентрации меди 0,5 – 0,6 г/л дальнейшее окисление сульфидов меди угнеталось. В то же время, часть меди выводилась в виде «цементной меди». Концентрация меди в оборотных растворах практически не менялась, даже убрав из этих растворов по разным подсчетам от 1 т до 2 т меди, продуктивные растворы имели то же содержание ионов Cu^{2+} , т.е. любое извлечение меди из растворов приводило к дальнейшему окислению сульфидов меди. Таким образом, на основании вышеизложенного можно утверждать, что степень выщелачивания меди из хвостов флотации определяется двумя основными факторами:

- временем, так как чисто биологическое выщелачивание каких-либо элементов, в том числе и меди, кучным методом процесс длительный, и извлечение практически за 1 год функционирования кучи даже 27-35 % (по содержанию меди в продуктивных растворах) меди является значимым результатом, а увеличение времени выщелачивания приведет и к увеличению степени извлечения меди;

- извлечением меди из продуктивных растворов, т.к. увеличение количества извлекаемой меди из этих растворов тем или иным способом приведет к увеличению скорости окисления первичных сульфидов меди.

Создание кучи. Опытные-промышленные испытания показали, что проведение кучного выщелачивания меди из хвостов в разработанном режиме позволяет создать устойчивое «тело» кучи, которое, несмотря на мелкодисперсный состав материала хвостов флотации, позволило на протяжении 1,5 года вести процессы биовыщелачивания и извлечь определенное количество меди. Показана принципиальная возможность использования кучного бактериального выщелачивания для переработки хвостов флотации медно-обогатительных фабрик, что было достигнуто разработкой оригинальной технологии при закислении кучи, которая позволила создать устойчивый массив основного тела кучи за счет образования сульфата кальция при

сохранении достаточно высокой и устойчивой скорости просачивания.

Хвосты флотации после закисления образуют однородную массу, через которую происходит достаточно устойчивая фильтрация подаваемых на кучу растворов. Само тело кучи не размывается под дождем или снегом. При значительных паузах в подаче растворов орошения по технологическим причинам, фильтрующая способность материала резко снижается, но имеет тенденцию к постепенному восстановлению этой способности при возобновлении подачи растворов или под действием природных осадков. Основной причиной некоторого «размывания» тела кучи явилась закладка в основание кучи труб для аэрации хвостов флотации, которые так и не были использованы по назначению. Само расположение этих труб по направлению движения растворов из-под кучи привело к тому, что в этих участках наблюдался постоянный вынос части материала – образовались своего рода овраги. Следует отметить, что в верхней части кучи каких-либо провалов не образовывалось.

Возможность продавливания воздуха при значительных высотах кучи через все тело кучи представляется мало вероятной и может привести к разрушению самого тела кучи. Исходя из визуальных наблюдений во время испытаний, возможно создание в теле кучи, после операций окисления и засева бактериальной ассоциацией, целой системы вентиляционных скважин. Скважины должны буриться уже в устоявшемся теле кучи. Скважины не осыпаются и могут сохраняться как угодно долго, предварительно перфорированные отверстиями заданного диаметра. Через эти же скважины могут подаваться и растворы орошения в нижележащие слои кучи через отдельную систему орошения и с определенной скоростью, зависящей от диаметра скважины. Создание такой системы скважин позволит во многом решить проблему аэрации кучи, т.к. во время пауз между орошениями через них будет поступать воздух естественным путем, в результате чего повысится как развитие железо- и сероокисляющей ассоциации бактерий, так и активность бактериальных клеток.

Для получения более эффективного оттока растворов из-под кучи необходимо предусматривать создание подложки, имеющей уклон в разные стороны от повышенной центральной части. Создание такой системы позволит задействовать приемные лотки со всех сторон, не только с одной стороны, как предусматривалось в проведенных опытно-промышленных испытаниях.

Орошение кучи. Система орошения, применяемая при кучном выщелачивании, т.е. подача в верхнюю часть кучи оборотных растворов, использованная в данных испытаниях, оказалась не совсем удачной. Один общий коллектор, с которым были связаны все трубки подачи раствора, не обеспечивал равномерное смачивание всей поверхности кучи. Более правильным будет способ подачи растворов через несколько коллекторов, когда каждый коллектор будет обслуживаться отдельными насосами. Возможным вариантом подачи оборотных растворов может стать создание промежуточной буферной емкости расположенной выше верхнего слоя кучи, в которую раствор подается насосом из бассейна для орошения до заданного объема, а подача раствора непосредственно на кучу проходит через отходящие трубки самотеком. Поддерживая заданный объем раствора в буферной емкости, можно добиться одинакового давления в питающих трубках, что приведет к равномерности подачи раствора на орошение. Проведенные испытания показали необходимость регулярной промывки трубок от выпадающих солей. Промывка должна осуществляться один - два раза в месяц путем подачи на кучу оборотного раствора, предварительно закисленного до $\text{pH}=1,0$, через всю систему трубок. Такое разовое закисление оборотных растворов не угнетает рост используемых бактерий. Для аварийных ситуаций, когда поступление растворов в верхнюю часть кучи превышает фильтрующую способность материала хвостов, необходимо создание нескольких борозд (каналов) глубиной 10-15 см по всей протяженности кучи в центре и по краям верхнего уровня кучи, в которые и должен поступать избыток раствора.

Культивирование бактерий. Использованная при испытаниях ацидофильная ассоциация геохимически активных микро-

организмов состоит из бактерий, нуждающихся в обязательном поступлении кислорода в раствор для своего роста в культиваторах, т.е. аэробов. Кислород используется для окисления железа и других восстановленных соединений бактериальными клетками с помощью своих ферментативных систем, в результате чего клетки получают необходимую для жизнедеятельности энергию, а в растворе накапливаются ионы Fe^{3+} и органические внеклеточные метаболиты.

Таким образом, обязательным условием реализации технологии является аэрация воздухом культиваторов, где должно осуществляться окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} . При получении бактериальной ассоциации в крупнотоннажном варианте, такая аэрация проводилась от компрессора. В результате чего в короткий срок было наработано 150 м³ бактериального раствора с необходимым соотношением Fe^{2+} и Fe^{3+} , которым и осуществляли засев кучи. В свою очередь, поступление такого раствора в кучу приводило к тому, что бактериальные клетки, находящиеся в самой куче, переключались с окисления сульфидных минералов хвостов на окисление Fe^{2+} . Продуктивный раствор из-под кучи обогащался ионами Fe^{3+} . При этом снижалась скорость бактериального окисления сульфидов. Такое низкое содержание оксидного железа в растворе орошения приводило к снижению и химического окисления сульфидов за счет малой концентрации такого сильного окислителя как Fe^{3+} . Одновременно это приводило к трудностям операции цементации меди на железном скрапе. Все эти обнаруженные факты говорят об обязательном аэрировании культиваторов воздухом от компрессора, а не насосом. При этом само аэрирование может производиться и маломощным компрессором, т.к. аэрируется раствор, а не пульпа. Подтвердилась возможность проведения выщелачивания меди и в зимний период – материал кучи не промерзал, температура внутри кучи не опускалась ниже 10⁰С. Для более точного определения температуры внутри кучи необходимо предусмотреть использование датчиков температуры, заложенных в само тело кучи. Растворы, поступающие на орошение, из-за своей высо-

кой минерализации не замерзали в системе орошения. Таким образом, в случае принудительного подогрева зимой ферментеров за счет змеевиков и/или подаче теплого воздуха, использования в качестве культиватора дополнительной кучи появляется реальная возможность функционирования кучи зимой.

Продуктивные растворы. По мере осуществления технологии кучного бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации и многократного орошения материала хвостов растворами кучи наблюдается повышение минерализации таких растворов. Наряду с медью и железом, в растворах накапливаются ионы многих элементов. Так, по данным аналитической лаборатории ГПП РУЗ, содержание Al составляет около 2г/л; Mg \approx 3,5г/л; Ca \approx 0,5г/л; Si \approx 0,2г/л; Mn \approx 0,7г/л и Zn \approx 0,17г/л. Обнаружено: порядка 5мг/л Li, 22мг/л Na, 1,2 мг/л Sc, 0,4 мг/л Ti, 3,5 мг/л V и Cr, 7 мг/л Co, 10 мг/л Ni, 5 мг/л Y, 0,5 мг/л Cd, 0,02 мг/л In, 0,14 мг/л Te, 2,5 мг/л La, 7,5 мг/л Ce, 0,9 мг/л Pr, 4,2 мг/л Nd, 1,1 мг/л Sm, 0,2 мг/л Eu, 1,4 мг/л Gd, 0,2 мг/л Tb, 1,0 мг/л Dy, 0,2 мг/л Ho, 0,5 мг/л Er, 0,5 мг/л Yb, 0,07 мг/л Lu, 0,01 мг/л Hf, 1 мг/л U. Сотрудниками ЦХТЛ в растворах обнаружено до 1 мг/л Au, до 2 мг/л Re (разовый результат) и до 2 мг/л Ag. Эти данные свидетельствуют о глубоких изменениях материала хвостов (разложении соединений) в процессе бактериального воздействия на компоненты хвостов. С большой долей вероятности можно говорить именно о бактериальном, прямом или косвенном воздействии на процессы перевода (выщелачивания) элементов в раствор, так как операции выщелачивания проводились при значениях pH 2,0 а расход H₂SO₄ за время испытаний на 5400 т хвостов не превысил 100 т на момент анализа растворов. Обнаружение в продуктивных растворах широкого спектра элементов говорит о значительном воздействии бактерий и самой среды культивирования бактерий на процессы окисления и перевода элементов в раствор. Увеличение времени выщелачивания при сохранении технологических параметров оборотных растворов (в первую очередь, необходимого соотношения Fe³⁺/Fe²⁺) позволит получать растворы с еще более

значимыми содержаниями ценных компонентов. Возможность извлечения из растворов сопутствующих меди элементов, особенно редкоземельных элементов (РЗЭ), позволит резко улучшить экономические показатели процесса в целом.

Вопросы, связанные с извлечением элементов из бактериальных растворов заставляют искать новые подходы в определении концентраций меди и сопутствующих ей элементов. Присутствие в растворах органических соединений, как в составе живых клеток, так и в составе внеклеточных метаболитов (белки, жиры, пептиды, органические кислоты и т.д.). Большое количества железа, как закисного, так и оксидного. Склонность окисного железа и алюминия образовывать осадки гидроксидов при осуществлении тех или иных операций, наличие в растворах значимых количеств кальция и кремния – делает эти растворы очень непростыми для операций извлечения из них ценных компонентов. Из всех испытанных схем цементации - осаждение меди в цементаторах горизонтального и вертикального типов; в конусном цементаторе; в лотках, с погружением скрапа в сетках непосредственно в емкости; наиболее приемлемыми оказались две схемы:

а) осаждение меди в лотках;

б) осаждение меди в цементаторе вертикального типа с осаждением меди в ваннах.

При доработке этих схем (способ извлечения меди из лотков и/или перемешивания железного скрапа в цементаторе) возможно достичь уровня 50-80% извлечения меди из продуктивных растворов, что позволит существенно увеличить скорость бактериального выщелачивания меди из хвостов по всей технологической цепочке. Альтернативным методом извлечения меди из продуктивных растворов может служить метод сорбции меди на смолы, в частности S-930. На данном этапе исследований выяснено, что извлечение меди из самих продуктивных растворов на смолу затруднено и не достигает технологически приемлемого уровня и требуется предварительная подготовка растворов перед операцией сорбции за счет повышения рНдо

4,0 и отделения образовавшихся осадков гидрооксидов Fe^{3+} и Al^{3+} (с накоплением в них ряда ценных компонентов). Сорбция меди из подготовленных таким образом растворов происходит успешно, а, имеющееся в растворе Fe^{2+} при проведении экспериментов в режиме «сорбция в пульпе» на смолу не сорбируется.

Таким образом, одной из наиболее важных проблем разрабатываемой технологии является разработка извлечения меди из продуктивных растворов биовыщелачивания. Следует отметить, что растворы биовыщелачивания обогащены органическими соединениями и представляют определенную сложность, как при определении, так и при извлечении металла из растворов.

6.9. Разработка биотехнологических способов бактериального выщелачивания золота из хвостов цианирования ЗИФ и некондиционных руд

В рамках Проекта ГНТП «Разработка биотехнологии бактериального вскрытия золота из различных видов отходов горнорудных предприятий» проведено микробиологическое обследование хвостохранилищ Ангренской, Чадакской и Маржанбулакской золотоизвлекательных фабрик (ЗИФ), в результате которого разработана новая методика по получению геохимически активных микроорганизмов и получены промышленно важные культуры, включающие ассоциации ацидофильных бактерий, активно разрушающих сульфидные минералы. Определены оптимальные параметры бактериального вскрытия золота хвостов цианирования Ангренской, Чадакской и Маржанбулакской ЗИФ. Подобраны оптимальные условия для бактериального выщелачивания отходов фабрик. Оптимальными условиями для выщелачивания хвостов цианирования ЗИФ являются: использование адаптированной к данному исследуемому сырью культуры железooksисляющих бактерий, величина рН среды - 1,8-2,2, температура 28-32⁰С, аэрация (180 об/мин), соотношение Т:Ж=1:5-15, Eh среды - 320-410 мВ.

Разработана и опробована технология кучного бактериального выщелачивания хвостов фабрик в перколяторах. Показано, что все испытанные отходы подвергаются бактериальному выщелачиванию. Определены проницаемость, влагоемкость и количество необходимой для подкисления отходов серной кислоты. Показано, что после бактериальной обработки извлечение золота методом цианирования увеличивается от 44% до 81-83% для хвостов Ангренской ЗИФ, от 25% до 71-75% - для Маржанбулакской и от 39% до 77-85% для Чадакской ЗИФ.

Из отходов горнорудных предприятий получены коллективные сульфидные концентраты путем флотационного обогащения. Показана пригодность золотосодержащих концентратов к переработке методом бактериального выщелачивания. Определены оптимальные параметры разрабатываемой технологии в лабораторных условиях и проведены лабораторные испытания методом чанового выщелачивания. Установлено, что извлечение золота цианированием после бактериальной обработки повышается для Маржанбулакского концентрата от 27-32 до 69-75%, Ангренского – от 38-43 до 74-82% и Чадакского концентрата от 36-46 до 78-85%.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности переработки хвостов гидрометаллургических предприятий с использованием микроорганизмов по двум технологическим схемам:

1). Кучное биовыщелачивание хвостов цианирования, включающее закисление хвостов, бактериальное выщелачивание, извлечение ряда ценных металлов, промывка кучи и извлечение благородных металлов с использованием нецианидных реагентов;

2). Флотационное обогащение хвостов цианирования – чановый метод биовыщелачивания концентратов – извлечение цветных металлов из продуктивных растворов – сорбционное цианирование биокеков с получением благородных металлов.

Выбор технологической схемы зависит от экономических показателей, полученных при проведении укрупнено-лабораторных испытаний.

Разработка биотехнологии переработки хвостов цианирования в перспективе позволит увеличить спектр извлекаемых металлов, в значительной степени расширить сырьевую базу золота, вовлекая в переработку хвосты цианирования ЗИФ, и улучшить экологическую ситуацию регионов.

Разработка биотехнологической переработки отвальных некондиционных руд Алмалыкского рудного поля.

Истощение минеральных ресурсов и связанные с этим проблемы вовлечения в переработку бедного и забалансового сырья, а также промышленных отходов производства, разрешающие экологические требования и энергетические трудности в сочетании с социальными и экономическими факторами, требуют разработки новых технологий, основанных на ресурсосбережении и безвредности технологических процессов для окружающей среды. Применение методов биотехнологии в цветной металлургии позволяет по-новому подойти к решению сложных проблем переработки бедного, и особенно упорного, трудновскрываемого сырья (в том числе лежалых отвалов и забалансовых руд). С другой стороны, - в существенной степени упростить технологический процесс, заменяя в ряде случаев такие экологически вредные переделы как обжиг, кислотное разложение и т.п., на окислительное выщелачивание в достаточно мягких и экологически чистых условиях.

В области биогидрометаллургии наиболее изучены процессы кучного выщелачивания меди, цинка и урана из бедных некондиционных, забалансовых и потерянных руд. Очевидна высокая экономическая эффективность биогидрометаллургических методов переработки, а с другой стороны, что немало важно, в эксплуатацию вовлекаются отвалы некондиционных сульфидных забалансовых руд, количество которых составляет сотни миллионов тонн, занимающих огромные площади и загрязняющих окружающую среду.

Проведенные экогеохимические и минералогические исследования загрязненных почв Алмалыкской промзоны показали высокое содержание тяжелых металлов - токсикантов (меди,

свинца, цинка, кадмия и других металлов), а в подземных водах – мышьяка, сурьмы, свинца, молибдена и вольфрама, что свидетельствует о серьезной экологической опасности отходов горно-металлургического производства.

За период функционирования Алмалыкского горно-металлургического комбината количество отвальных некондиционных руд различных типов в регионе Алмалыкского поля достигает более 200 млн тонн. Содержание меди в этих рудах зависит от типа руды и варьирует от 0,5 до 1,0%.

Развитие микробных сообществ в рудах зависит от многих естественных и искусственно созданных факторов. Схема добычи полезных ископаемых ведет к резкому изменению геологической картины и связанными с этим изменениями в водном балансе региона состава грунтовых вод, от плотности и доступности минералов, попадающих на поверхность, биологическому воздействию, появлению в атмосфере (в случае близости места добычи к месту переработки полезных ископаемых), дополнительных количеств CO_2 , SO_2 , окислов азота и т.п. По мере формирования отвалов забалансовых и балансовых руд, техногенных отходов, вскрытия нижних слоев непосредственно при добыче – у микроорганизмов появляется все более широкая экологическая ниша для их распространения, особенно это относится к автотрофным микроорганизмам, которые для своего роста и развития используют в качестве энергетического субстрата восстановленные неорганические соединения. В связи с этим, для того, чтобы определить пригодность исследуемых руд для переработки методом бактериального выщелачивания необходимо определить распространение железо- и серуоокисляющих бактерий в отвалах и выделить дикие штаммы бактерий из природных субстратов. Были изучены распространенность группы микроорганизмов, связанных, в той или иной степени, с окислительными процессами, происходящими в искусственных новообразованиях, входящих в микробные экосистемы. В весеннее и летнее время проводились микробиологические обследования отвала сульфидных руд (7-А), окисленных руд (А-4,

9-а) и открытого карьера месторождения Кальмакыр, руды которого относятся к кондиционным сульфидным. Краткая характеристика исследуемых отвалов представлена в таблице 6.9.1.

Таблица 6.9.1.

Краткая характеристика отвалов по основным металлам

Наименование отвала	Единица измерения	Количество	Содержание компонентов
Отвал А-4 (окисленная руда):			
медь	т. т.	5898,1	
золото	т.т.	20,7	0,35%
серебро	кг	2830,0	0,48 г/т
	т.	9,18	1,5 г/т
Отвал А-7 (сульфидная руда):			
медь	т. т ³	45141,9	
золото	т.т.	103,24	0,23%
серебро	кг	20150,2	0,44 г/т
	т.	81,933	1,8 г/т
Отвал 9а (окисленная руда):			
медь	т. т.	2742,6	
золото	т.т.	23,89	0,87%
серебро	кг	3682,5	1,34 г/т
	т.	12,1	4,4 г/т
Открытый карьер (сульфидная руда):			
медь			0,38%
золото			0,52 г/т
серебро			1,2 г/т

Микробиологическое обследование исследуемых объектов проводили в различное время года: зимой, весной, летом и осенью. Пробы отбирали из различных участков исследуемых объектов и при различной глубине. Посев проводился на стан-

дартные питательные среды: Сильвермана-Люндгрена или 9К, Ваксмана, Летена, Лондона, Маннинга, Баалсруда, Бейеринка, среду для *Leptospirillum ferrooxidans*, среду для *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, среду для *A. thioparusvar. antimoniticum*, для *H. novelus* среду Постгейта.

В исследованиях были использованы различные ацидофильные ассоциации железоокисляющих микроорганизмов, выделенные при проведении микробиологического обследования следующих объектов Алмалыкского рудного поля:

- отвалов А-4 (окисленная руда);
- А-7 (сульфидная руда);
- 9-А (окисленная руда) и
- руда открытого карьера месторождения Кальмакыр.

Результаты микробиологического обследования сульфидных руд отвала А-7 иоткрытого карьера месторождения Кальмакыр, окисленных руд отвала А-4 и отвала 9-А показали, что численность выделенных бактерий, как в количественном, так и в качественном (число видов) заметно больше на окисленных рудах отвала 9-А и 4-А, по сравнению с количеством бактерий, выделенных из сульфидных руд Отвала 7-А и открытого карьера месторождения Кальмакыр. На всех объектах численность бактерий была достаточно высокой и наблюдалась тенденция к увеличению этих значений. Значения рН водных вытяжек из отобранных проб окисленных руд отвалов 9-А и А-4 колебалась в пределах 2,5-3,5. Количество железоокисляющих клеток было очень высоким в весеннее время и доходило до 10^8 кл/г руды. Масштабы воздействия этих клеток на руду при оценке их численности во всем объеме отвала (следует ожидать, что в более глубоких слоях, их численность должна снижаться из-за недостатка кислорода), особенно в весенний период, во время дождей, когда отвалы начинают функционировать как природные кучи и можно оценить количество меди, железа, сульфатов попадает в грунтовые поверхностные воды. В некоторых местах наблюдается выход на поверхность грунтовых вод со значением рН 2,5 и содержанием меди до 2 г/л. На всех других

обследованных объектах идут сходные процессы, но в несколько меньшем масштабе. Практически на всех использованных для обследования средах в тех или иных пробах, отобранных на всех объектах, были получены накопительные культуры. Численность клеток во всех случаях была высокой, особенно в весенний период.

При проведении микробиологического обследования различных объектов Алмалыкского рудного поля были выделены на средах 9К и Летена 72 накопительные культуры, из которых было отобрано 20 ацидофильных ассоциаций железозакисляющих бактерий с преобладанием *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Для определения геохимической активности, эти культуры были адаптированы к пиритному концентрату, полученному при флотационном обогащении сульфидных некондиционных руд, путем многократных пересевов их на среды с различным соотношением Т:Ж (1:20; 1:15; 1:10; 1:5). Эксперименты по бактериальному выщелачиванию меди из пиритного концентрата проводились на качалке 180 об/мин, при температуре 28-32° С, рН 2,0-2,3, при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж -1:10.

Результаты проведенных исследований представлены в таблице 6.9.2. Наиболее активные микроорганизмы, были выделены из руд отвала А-7 и открытого карьера месторождения Кальмакыр. К ним относятся ассоциации А-7-6, А-7-8, А-7-10, ОКМК-17, ОКМК-18 и ОКМК-20. Наиболее активные микроорганизмы, были выделены из руд отвала А-7 и открытого карьера месторождения Кальмакыр. К ним относятся ассоциации А-7-6, А-7-8, А-7-10, ОКМК-17, ОКМК-18 и ОКМК-20.

Таблица 6.9.2.

Способность различных ацидофильных ассоциаций выщелачивать медь из пиритного концентрата
(5 суток культивирования)

№	Шифр ассоциации	Место выделен	Окислительная активность по железу, мг/л/час	Количество бактерий, кл/мл	Концентрация меди на 5 сутки
1	A-4-1	Отвал А-4	42,0	$6,0 \times 10^7$	0,64
2	A-4-2		38,0	$2,5 \times 10^8$	0,78
3	A-4-3		51,0	$6,0 \times 10^7$	0,85
4	A-4-4		29,0	$6,0 \times 10^8$	0,68
5	A-4-5		58,0	$1,3 \times 10^7$	0,71
6	9а-6	Отвал 9а	32,0	$1,3 \times 10^8$	0,74
7	9а-7		39,0	$2,5 \times 10^7$	0,63
8	9а-8		57,0	$1,3 \times 10^8$	0,80
9	9а-9		39,0	$6,0 \times 10^7$	0,54
10	9а-10		48,0	$1,3 \times 10^0$	0,81
11	A-7-11	Отвал А-7	82,0	$6,0 \times 10^6$	0,41
12	A-7-12		78,0	$1,3 \times 10^7$	0,38
13	A-7-13		89,0	$2,5 \times 10^6$	0,44
14	A-7-14		69,0	$6,0 \times 10^5$	0,28
15	A-7-15		88,0	$2,5 \times 10^7$	0,52
16	ОКМК-16	Открытый карьер	68,0	$1,3 \times 10^5$	0,34
17	ОКМК-17		87,0	$1,3 \times 10^7$	0,35
18	ОКМК-18		90,0	$2,5 \times 10^6$	0,54
19	ОКМК-19		72,0	$6,0 \times 10^5$	0,38
20	ОКМК-20	Кальмакыр	78,0	$2,5 \times 10^6$	0,42

В связи с этим, все последующие эксперименты по выщелачиванию меди из руд отвалов А-4 и А-7 были проведены с использованием ассоциаций А-7-10 и ОКМК-18, которые в настоящее время хранятся в лаборатории на пиритном концентрате, методом, разработанным в Институте микробиологии АН РУз. Исследован видовой состав аци-

дофильных ассоциаций, выделенных из исследуемых рудотвалов, показано, что преимущественное преобладание имеют *A. ferrooxidans*, наличие *A. thiooxidans*, *L. ferrooxidans* и *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. Для определения оптимальных параметров бактериального выщелачивания меди отобраны окисленные руды отвала А-4 и А-7 в качестве сульфидных руд. Дальнейшие эксперименты по бактериальному выщелачиванию меди из руд отвалов А-4 и А-7 проводились на 5 образцах руд, отобранных из различных зон этих отвалов. Были определены влагоемкость различных образцов руд, проницаемость и расход серной кислоты, необходимый для закисления исследуемого материала. Данные представлены в таблице 6.9.3. Представленные данные показывают, что влагоемкость и проницаемость исследованных образцов руд отвалов А-4 и А-7 отличаются незначительно: влагоемкость варьирует от 0,17 до 0,22 г/кг, а проницаемость от 9,6 до 11,7.

В то же время для закисления руд отвала А-4 требуется 5,5-6,4 г/кг концентрированной серной кислоты, а для руд отвала А-7 – 12,8-15,1 г/кг кислоты, что свидетельствует о природном закислении руд отвала А-4. Проницаемость отвала после орошения ацидофильной ассоциацией железо- и серуоксиляющих бактерий и по мере выщелачивания меди ухудшается, так как происходит измельчение руды, что сказывается на фильтрационной характеристике выщелачиваемого материала.

Таблица 6.9.3.

Характеристика колонок с различными образцами руд
из отвалов А-4 и А-7

№ отвала	№ пробы	Влажность, л/кг	Проницаемость, мл/час/см ²	Расход H ₂ SO ₄ , г/кг
1	2	3	4	5
А-4	1	0,19	11,2	5,7
	2	0,18	9,8	5,5
	3	0,20	10,9	6,2
	4	0,17	9,8	6,4
	5	0,19	10,9	6,1
1	2	3	4	5
А-7	6	0,19	10,8	15,1
	7	0,22	9,6	14,4
	8	0,20	10,7	12,8
	9	0,19	9,9	14,3
	10	0,21	11,7	13,6

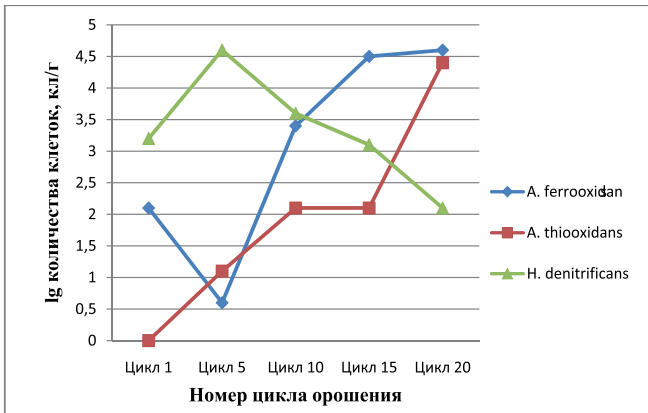


Рис. 6.9.1. Развитие аборигенной микрофлоры в процессе закисления пробы А-4 (окисленные руды).

Данные рисунков 6.9.1 и 6.9.2 показывают, что в процессе закисления в колонках с рудой отвала А-4 практически за 15 циклов орошений величина рН растворов на выходе снижается до значе-

ний 2,2-2,6, что свидетельствует о природном окислении сульфидных минералов. В колонках с рудой А-7 закисление материала происходит более длительно и заканчивается на 20 цикле орошения.

В целом, в процессе закисления через материал исследуемой руды было пропущено 6 литров подкисленной воды с расходом серной кислоты в количестве 5,5-6,4 г/кг для окисленных руд и 12,8-15,1 г/кг для сульфидных руд. Количество аборигенной микрофлоры в процессе закисления сульфидных и окисленных руд изменялось пропорционально величине рН.

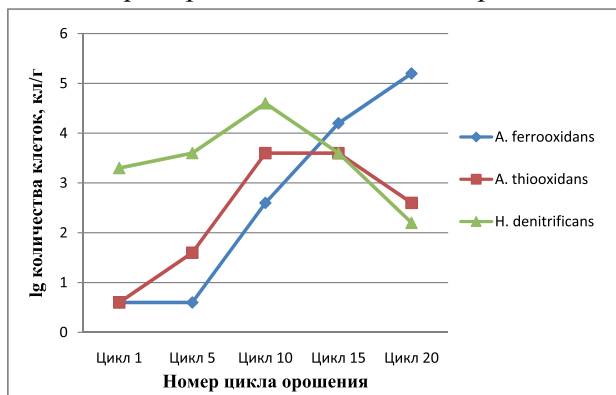


Рис. 6.9.2. Развитие аборигенной микрофлоры в процессе закисления пробы А-7 (сульфидные руды).

Количество ацидофильных микроорганизмов увеличивалось от 10^4 кл/г до 10^{7-8} кл/г в окисленной руде. В сульфидной - до 10^6 кл/г. Количество же денитрифицирующих бактерий, наоборот, по мере закисления материала колонки уменьшалось от 10^{3-4} кл/г до 10^{0-1} кл/г. В процессе закисления после достижения рН растворов на выходе до величины 3,0 и ниже концентрация железа в растворе на выходе увеличивалось до 2,2-2,8 г/л, причем как правило, в двухвалентной форме для сульфидных руд, а для окисленной руды в некоторых колонках железо обнаруживается и в трехвалентной форме. В период циклов 15-20 в некоторых колонках с окисленной рудой наблюдается выщелачивание и меди в концентрации 0,05-0,1 г/л, что свидетельствует о растворении окисленных форм меди.

После орошения опытных колонок культуральной жидкостью ацидофильной ассоциации железooksисляющих бактерий А-7-10 бактериальное выщелачивание проводили по режиму: 10 часов – орошение, 62 часа – пауза. Результаты экспериментов с окисленной рудой отвала А-4 и отвала А-7 представлены на рис. 6.9.3.

Анализ данных по бактериальному выщелачиванию меди из руд отвала А-4 в колонках, свидетельствует о том, что все отобранные образцы проб подвергаются выщелачиванию, и значительного различия между пробами не наблюдается.

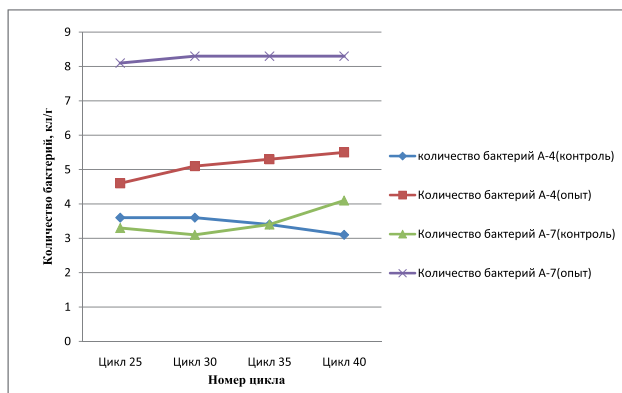


Рис. 6.9.3. Развитие ацидофильных бактерий в пробах отвалов А-4 и А-7.

Не обнаруживается заметного различия по выщелачиванию меди между опытными и контрольными вариантами экспериментов. Однако, для руд отвала А-7 засев культуральной жидкостью ассоциации железooksисляющих бактерий в значительной степени сказывается на выщелачивании меди, где количество микроорганизмов достигает 10^8 кл/г на 30 цикле орошения, а концентрация меди в растворе увеличивается до 1,0-1,2 г/л. Об активном окислении сульфидных минералов свидетельствуют и значения E_h , величина которых повышается до 750-800мВ. С целью интенсификации процессов выщелачивания меди из исследуемых руд были проведены эксперименты с добавлением солей аммония и фосфора при смачивании руд и эксперименты с удалением мелкой фракции руд (0,1 мм) просеивани-

ем на сите. Как показали результаты опытов, соли аммония и фосфора в значительной степени интенсифицируют активность микроорганизмов, а удаление мелкой фракции способствует улучшению проницаемости и фильтруемости руд. Результаты проведенных опытов по извлечению меди из исследуемых руд методом бактериального выщелачивания представлены в таблице 6.9.4.

Таблица 6.9.4.

Усредненные данные по бактериальному выщелачиванию меди из различных типов руд

Варианты опыта	Количество циклов	Извлечение меди, %	
		контроль	опыт
А-4	30	44,0	68,0
А-7	40	32,0	62,0
А-4 (с солями)	40	58,0	78,0
А-7 (с солями)	40	47,0	72,0
А-4 (крупная часть)	40	64,0	80,0
А-7 (крупная часть)	40		
А-4 (крупная часть с солями)	40	47,0	74,0
А-7 (крупная часть с солями)	40	74,0	84,5
		48,0	80,2

На основании полученных результатов опытов можно полагать, что окисленные руды отвалов могут быть выщелочены при серноокислотными растворами за счет развивающейся аборигенной микрофлоры, значительно интенсифицирующей окисление незначительного количества сульфидных минералов. При выщелачивании сульфидных руд отвала А-7 извлечение меди увеличивается в два раза при дополнительном внесении активной ассоциации тионовых бактерий.

Таким образом, показана пригодность сульфидных руд отвала А-7 к переработке методом бактериального выщелачивания, а для переработки руд окисленного отвала А-4 могут быть

использованы методы сернокислотного выщелачивания. Оптимальными параметрами бактериального выщелачивания сульфидных руд в перколяторах являются: использование руды с удалением мелкой фракции, добавление солей аммония (1г/л) и фосфора (0,25 г/л), величина рН орошаемых растворов 2,2-2,0, скорость орошения 30 мл/час, пауза - 62 часа, посев культуры, выращенной на модифицированной среде 9К.

Укрупнено-лабораторные испытания бактериального выщелачивания меди из сульфидных и окисленных руд проводили в колонках на 3 кг исследуемого материала. Для извлечения меди из продуктивных растворов использовали метод осаждения на железном скрапе и метод сорбции на смоле S-930 (Purolite). В результате проведенных экспериментов по извлечению меди из продуктивных растворов бактериального выщелачивания меди показано, что цементацию на железном скрапе эффективно использовать только на продуктивных растворах, ненасыщенных органическими веществами. По мере выщелачивания с увеличением органических соединений – мета-болитов бактерий, процент извлечения меди снижается с 81 до 58%, в то время как на сорбцию меди на смоле S-930 уменьшения извлечения не наблюдается. Наибольшее влияние имеет значение рН продуктивных растворов и соотношение форм железа в этих растворах. Сорбция на смоле наиболее успешно происходит при значениях рН выше 3,5, и при наименьшем содержании Fe^{3+} . Извлечение меди из продуктивных растворов на железном скрапе варьирует от 81% до 58%, а извлечение меди на сорбенте S-930, независимо от состава растворов, составляет 89-93%.

Таким образом, результаты проведенных укрупненных лабораторных испытаний по биовыщелачиванию меди из окисленных и сульфидных руд отвалов А-4 и А-7 показывают, что для окисленных руд можно использовать сернокислотное выщелачивание с интенсификацией аборигенной микрофлоры, а для сульфидных руд необходимо производить посев культуры железоокисляющих бактерий, что в значительной степени активизирует процесс биовыщелачивания. Для извлечения меди из продуктивных растворов

могут быть использованы как метод цементации меди на железном скрапе, так и метод сорбции на смолу S-930. Использование в биовыщелачивании меди того или другого способа будут определять экономические показатели.

В результате проведенных исследований по разработке биотехнологии переработки отвальных некондиционных руд была показана пригодность исследуемых руд к переработке методом бактериально-химического выщелачивания, получены высокоактивные ассоциации железо- и серуокисляющих бактерий, которые были использованы при проведении лабораторных и крупнотоннажно-лабораторных испытаний. Показано, что при интродукции материала руды железоокисляющими микроорганизмами количество бактерий увеличивается до 10^{7-8} кл/г, а выщелачивание меди активируется и достигает 79,6% за 100 дней.

Разработан регламент на проведение опытно-промышленных испытаний по выщелачиванию меди из отвальных руд, который позволяет проводить испытания на разных типах некондиционных руд.

6.10. Применение биотехнологических методов переработки коллективного сульфидного медно-молибденового концентрата МОФ, как альтернатива пирометаллургии

Целью исследований, проводившихся в рамках Проекта А-4-030, являлась разработка технологической схемы переработки коллективного сульфидного медно-молибденового концентрата (КСММК), которая может стать в перспективе, альтернативной пирометаллургической схеме, используемой в настоящее время. Минералогический анализ коллективного концентрата показывал, что основными сульфидными минералами данного концентрата являются халькопирит, пирит и молибденит. Химический состав двух проб концентрата приведен в таблице 6.10.1. На данном этапе исследований оценивалась возможность окисления сульфидных минералов биологическим путем в варианте чанового выщелачивания.

Для проведения соответствующих работ была создана установка по биовыщелачиванию, состоящая из 4 биореакторов, 2 контактных чанов, 2 промежуточных емкостей-накопителей оборотных растворов, 3 двигателей, 6 нутч-фильтров для отделения твердой фазы, 6 мешалок с импеллером, 6 двигателей, 5 дозаторов растворов и воды, дозатора концентрата, чана-репульпатора для промывки биокека, сорбционной колонки, дозатора серной кислоты и 4 микрокомпрессоров.

Была использована ацидофильная ассоциация А-7-10 железо- и серуоокисляющих бактерий, выделенная из руд отвала А-7 и предварительно адаптированная к исследуемому концентрату КСММК (адаптацию проводили на среде 9К, в которой серноокисное железо заменяли концентратом). Выращивание ассоциации проводили в условиях качалки 180 об/мин при температуре 30° С (рис. 6.10.1).

Была использована ацидофильная ассоциация А-7-10 железо- и серуоокисляющих бактерий, выделенная из руд отвала А-7 и предварительно адаптированная к исследуемому концентрату КСММК (адаптацию проводили на среде 9К, в которой серноокисное железо заменяли концентратом). Выращивание ассоциации проводили в условиях качалки 180 об/мин при температуре 30° С (рис. 6.10.1).

Таблица 6.10.1.

Химический состав коллективного сульфидного
медно-молибденового концентрата

Элементы %	КСММК проба 1	КСММК проба 2	Элементы %	КСММК проба 1	КСММК проба 2
Na ₂ O	0,09	0,08	MnO	0,056	0,050
MgO	0,70	0,67	Fe	32,21	31,85
Al ₂ O ₃	2,31	2,34	Cu	9,56	9,20
SiO ₂	7,68	8,68	Zn	0,96	1,11
P ₂ O ₅	0,000	0,019	Pb	1,23	0,91
S	42,59	42,66	As	0,029	0,030

K ₂ O	0,64	0,56	Sb	0,043	0,047
CaO	1,30	1,20	Bi	0,0070	0,0073
TiO ₂	0,18	0,18	Mo	0,33	0,32

При выбранной схеме работы установки, когда пульпа между ферментёрами перемещалась порционно, а не в режиме постоянного потока, в каждом ферментёре устанавливались относительно устойчивые физико-химические параметры среды (*рН и ОВП), что позволяет рассматривать бактериальные популяции в каждом ферментёре как различные друг от друга. При этом устанавливался устойчивый градиент значений рН в сторону понижения, напротив, ОВП неуклонно возрастает от ферментёра к ферментёру. В результате, популяции в ферментёрах № 2 и № 3 должны соответствовать первоначальной фазе усиленного роста стационарной культуры. Ферментёр № 4 - это популяция второй стадии усиленного роста и начало стадии угнетения, и именно в нём наблюдаются наиболее высокие концентрации меди и железа, наиболее низкие значения рН пульпы и наиболее высокие ОВП на фоне некоторого снижения количества жизнеспособных клеток.

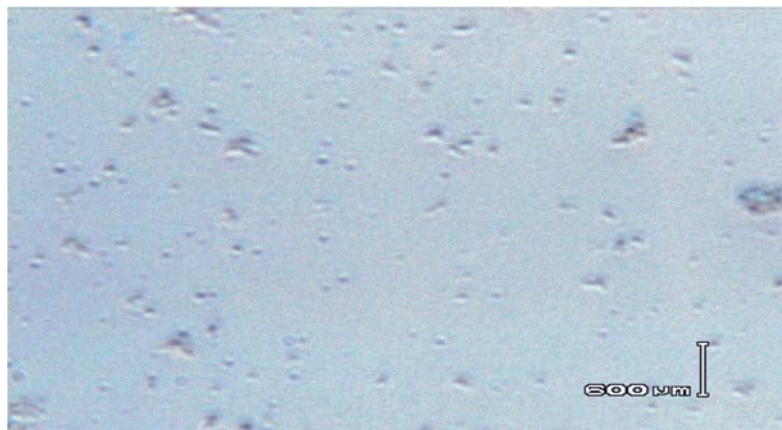


Рис. 6.10.1. Ацидофильная ассоциация А-7-10, выделенная из отвала А-7 сульфидных руд на среде 9К. Метиленовый синий. Увел. 10х100. Размер клеток 0,3-0,4х1,0-1,2 мкм.

Процентное распределение выщелоченной меди (таблица 6.10.2) свидетельствует о том, что в ферментёре № 4 обнаруживается от 39 до 42 % от общего количества меди. В ферментёре № 1 только 8-11%. Разница по этим показателям меди для ферментёров № 2 и № 3 может измениться от 16,62 и 33,2% после запуска установки соответственно до 20,59 и 51,01% на 25 сутки.

Процентное распределение выщелоченной меди (табл. 6.10.2) свидетельствует о том, что в ферментёре № 4 обнаруживается от 39 до 42 % от общего количества меди. В ферментёре № 1 только 8-11%. Разница по этим показателям меди для ферментёров № 2 и № 3 может измениться от 16,62 и 33,2% после запуска установки соответственно до 20,59 и 51,01% на 25 сутки.

Таблица 6.10.2.

Процентное распределение выщелоченной меди по ферментерам лабораторной установки в процессе биовыщелачивания-концентрата

Время, сутки	Сумм. кол-во меди в установке, г	Кол-во меди в ферментерах, % от суммарного в установке			
		1	2	3	4
Исх.	25,45	8,45	16,62	33,2	41,73
5	26,79	10,60	18,78	23,07	47,55
7	28,98	11,01	21,77	24,95	42,27
9	31,36	10,24	20,54	25,96	43,26
10	31,09	9,58	17,88	25,28	47,26
13	34,88	9,63	21,04	23,91	45,42
15	34,23	9,49	20,30	24,89	45,32
17	35,56	9,00	23,14	26,35	41,51
20	39,17	10,08	19,30	30,99	39,62
25	39,67	8,97	20,59	31,01	39,43

При этом на 13 и 15 сутки разница ещё меньше – 21,04 и 23,91 % (13 сутки) 20,3% и 24,39% (15 сутки). Такое распределение меди по всем четырём ферментёрам, мало приемлемо для

ферментёров № 1 и № 4, и сильно колеблется для ферментёров № 2 и № 3 также соответствует различным участкам кривой роста ассоциаций в стационарных условиях.

Из приведённых данных следует, что на лабораторной установке при выбранной схеме работы в результате биовыщелачивания удаётся перевести в раствор от 68,9 до 89,3% меди, содержащейся в КСММК.

Экспериментально показано, что в процессе работы установки процент выщелоченной меди стабильно растёт и достигает максимума в конце данного периода испытаний. Всего в период испытаний в разработанном режиме было переработано 5 кг концентрата.

Минералогические исследования проводились на 2 пробах: образец исходного концентрата (ИК) и кек бактериального выщелачивания (КБВ). Исходная проба концентрата по минеральному составу представляет собой преимущественно халькопиритовый концентрат (рис. 6.10.2). При этом отмечают 2 генерации халькопирита.

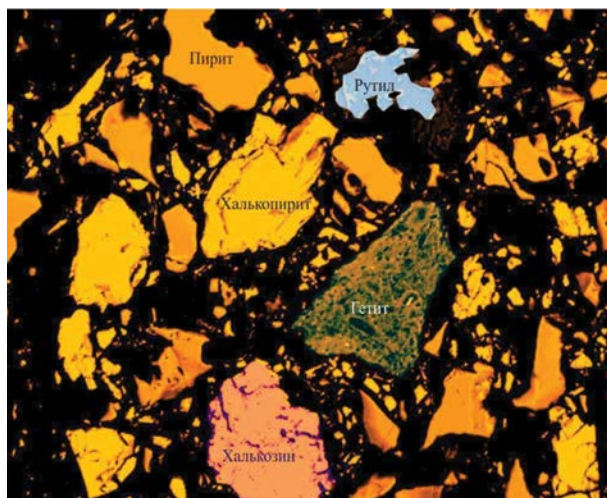
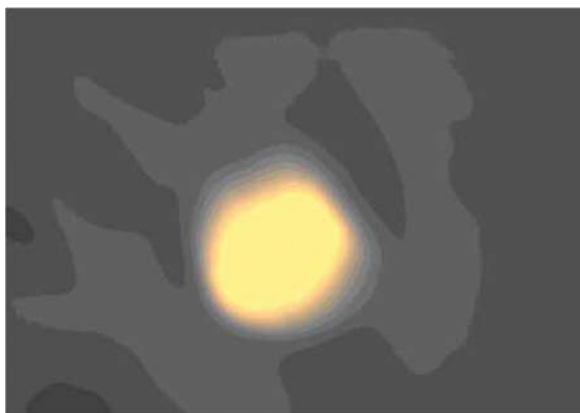


Рис. 6.10.2. Общий вид ИК с пиритом, халькозином, гетитом, рутилом. Снимок в отраженных электронах (BSE) Анилиф 2а. Увеличение 300. Размер площадки 340*279мкм. Микроаналитический комплекс JXA-8800RJeolсэнергодисперсионной приставкой LinkISISOxford.

Кроме халькопирита из медных минералов здесь присутствует халькозин, ковеллин и блеклые руды. Состав блеклых руд резко меняется от типичного теннантита (замеры 10-13) до теннантит-тетраэдритового (замеры 5-6). Находки халькозина и ковеллина могут свидетельствовать об окислительной обстановке. Наряду с медными минералами присутствуют пирит, молибденит, сфалерит и галеринит. В пробе присутствует самородное золото как в свободном виде, так и в сростках с халькопиритом (рис. 6.10.3). Пробность золота варьирует от 758 до 909‰.

Следует отметить повышенные содержания платины в золоте (до 4,25%) и на порядок меньшие – палладия. Встречаются единичные зерна теллурида золота – петцита, который содержит до 2% платины (рис. 6.10.3).



*Рис. 6.10.3. Свободное золото КБВ в матрице брикета. Снимок в отраженных электронах (BSE). Анилиф 2. Увеличение 6500. Размер площадки 16*13мкм. Микроаналитический комплекс JXA-8800RJeol с энергодисперсионной приставкой LinkISISOxford.*

Химический состав минералов, выделенных из КБВ КСММК представлен в таблице 6.10.4. Приведенные данные по минералогическим исследованиям проб КСММК до бактериального выщелачивания (проба ИК) и после неё (проба КБВ) свидетельствуют о том, что результатом бактериального воздействия являются изменения вещественного состава концентрата. При

этом происходит преимущественное окисление халькопирита, который из основного минерала переходит в разряд встречающихся. Среди оставшихся в кеке бактериального выщелачивания флотоконцентрата зёрен халькопирита характерна их корродированность.

Таблица 6.10.4.

Химический состав минералов, выделенных из бактериального кека КБВ КСММК (химический состав халькопирита и пирита)

Замер	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Sb	Se	Te	S	Сумма	Минерал
1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11
7	45,01	0,21	0,03	0,16	0,06	0,15			52,57	98,19	Пирит
8	30,34	0,06	33,70	0,33		0,18		0,2	35,18	99,99	Халькопирит
9	30,18		33,64	0,37		н. о.	0,13	0,23	35,45	100,00	Халькопирит
10	29,75		33,55	0,25	0,07	н.о.	0,17		36,22	100,01	Халькопирит
11	29,69		33,34	0,48		н.о.	0,35		35,86	99,99	Халькопирит
12	29,36		32,73	0,36		н. о.	0,13	0,22	34,50	97,30	Халькопирит
13	29,22		32,62				0,19		31,32	97,68	Халькопирит
14	29,21		33,22	0,24	0	0,14	0,19		35,71	98,71	Халькопирит
15	28,83		32,38	0,47			0,34		34,82	97,10	Халькопирит
16	28,36		31,99	0,24	0,07		0,16		34,53	95,35	Халькопирит

Примечание: замер 13 - Mo 4,05, Re 0,28; замер 11 - In 0,15, Sn 0,12; замер 15 - In 0,14, Sn 0,12

Химический состав молибденита

Замер	Fe	Ni	Cu	Mo	Re	Se	S	Сумма	Минерал
20	1,02		0,39	60,92	0,48	0,31	35,85	98,97	Молибденит
21	0,38	0,07	0,11	63,20	0,5	0,27	37,11	101,64	Молибденит

Химический состав блеклых руд

Замер	Fe	Cu	Zn	Hg	As	Sb	S	Сумма	Минерал
17	2,93	39,94	5,71	0,58	18,45	0,29	27,67	95,57	Бл.руда
18	2,40	40,92	6,38		16,95	5,27	28,08	100	Бл.руда
19	2,33	39,64	6,18		16,42	5,11	27,2	96,88	Бл.руда

Химический состав галенита

Замер	Fe	Cu	Pb	Zn	Ag	Se	Te	S	Сумма	Минерал
22	0,16	0,18	86,38	0,07	0,14			13,06	99,99	Галенит
23			85,21			0,11	0,33	14,35	100	Галенит
24			84,41			0,01	0,23	15,35	100	Галенит

Химический состав самородного золота (вес.%)

Замер	Fe	Cu	Au	Ag	Pt	Pd	Te	Сумма	Минерал
1		0,51	90,99	4,62	3,88			100	Золото
2	0,53	0,81	77,76	18,78	3,96	0,32	0,14	102,3	Золото
3	0,37	0,6	76,68	18,69	4,30	0,49	0,03	101,16	Золото
4	0,52	0,79	76,01	18,36	3,87	0,31	0,14	100	Золото
5	0,36	0,59	75,81	18,48	4,25	0,48	0,03	100	Золото

Химический состав петцита

Замер	Au	Ag	Pt	Pd	Se	Te	S	Сумма	Минерал
6	41,47		2,07	-	1,19	55,76	0,24	100,73	Петцит

Размер площадки 41*33мкм. Микроаналитический комплекс JXA-8800RJeolсэнергодисперсионной приставкой LinkISISOxford.

Наблюдается вскрытие золота, которое начинает обнаруживаться в бактериальном кеке. Тогда как в исходном образце флотоконцентрата наличия золота не наблюдалось; блеклые руды мало подвергаются бактериальному выщелачиванию.

Таким образом, в результате проведенных исследований были проведены испытания чанового метода биовыщелачивания КСММК на смонтированной лабораторной установке в режиме непрерывного биовыщелачивания. Определены основные параметры выщелачивания: питательная среда – 1-ый раствор среды 0,25 9К; рН 1,5; Ehвыше 700 мВ; Т:Ж - 1:4(5); аэрация 0,3 л/л раствора. Испытания проводились в замкнутом водообороте. Общее время процесса биовыщелачивания снижалось и в конце испытаний составило 120-144 часов; концентрация меди в конце процесса – достигала 12,4-14,1 г/л. Показано, что окисление сульфидных минералов КСММК достигает 74%, при этом до 92% меди из КСММК переводится в продукционные растворы биовыщелачивания.

Результаты проведенных минералогических исследований проб КСММК до бактериального выщелачивания и после него свидетельствуют о том, что в результате бактериального воздействия происходят изменения вещественного состава концентрата. Установлено, что наблюдается преимущественное окисление халькопирита, который из основного минерала переходит в разряд встречающихся вторичных минералов. Показано, что в процессах биовыщелачивания КСММК наблюдается вскрытие золота, которое обнаруживается в кеке бактериального выщелачивания КСММК. Установлено, что блеклые руды мало подвергаются бактериальному выщелачиванию. В продукционных растворах биовыщелачивания КСММК, наряду с медью, цинком, молибденом, марганцем, обнаружены в технологически значимых концентрациях рений, кадмий, кобальт, никель и теллур. Впервые в продукционных растворах выявлено наличие золота, серебра, платины и палладия, что лишний раз подтверждает окисление сульфидных минералов исследуемых концентратов и, связанное с этим, вскрытие благородных

металлов, ассоциированных и тонковкрапленных в сульфидных минералах. Разработаны методы извлечения меди из продуктивных растворов на ионообменную смолу S-930 Английской фирмы “PUROLITE”. Максимальная степень извлечения меди на смолу составила 62,9%; показано, что полученные элюаты пригодны для стандартных условий электролиза. Разработаны технологические схемы по биовыщелачиванию КСММК с использованием различных методов извлечения меди из продуктивных растворов биовыщелачивания.

В целом, полученные результаты научно-исследовательских работ свидетельствуют о перспективности чанового метода биовыщелачивания и могут быть использованы при проведении дальнейших исследований – укрупненно-лабораторных и полупромышленных испытаний разрабатываемой биотехнологии извлечения цветных и благородных металлов из КСММК МОФ. На основании полученных результатов можно утверждать, что биотехнологический способ переработки КСММК является альтернативой пирометаллургии и имеет целый ряд преимуществ: экологичность, широкий спектр извлекаемых элементов и высокий экономический эффект.

ГЛАВА VII.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ ЦИАНИДОВ

7.1. Практические методы утилизации цианидов

В горно-металлургическом производстве, помимо твердых отходов, образуются и жидкие отходы. Одними из самых вредных жидких отходов являются цианосодержащие сточные воды, образующиеся в процессе цианидного выщелачивания благородных металлов. Цианиды содержатся в стоках, образующихся при мокрой очистке газов производства чугуна, карбида на коксохимических и газовых заводах, в цехах гальванических покрытий при закалке стальных изделий, на металлургических заводах при получении ферромарганца, на предприятиях цветной металлургии и особенно, в золотодобывающей промышленности, на обогатительных и извлекательных фабриках. Средний расход цианида на горнорудных фабриках составляет 0,5 кг/т руды. На золотоизвлекательных фабриках перерабатывается менее 10% всех руд цветных металлов, однако на этих производствах расходуется почти половина цианистых солей, используемых на предприятиях цветной металлургии.

Известно, что цианиды токсичны для человека и теплокровных животных. Средняя летальная доза для человека - 50-60 мг/кг или по некоторым данным - даже 3,5 мг/кг массы в зависимости от класса химических соединений. Они представляют серьезную опасность и для организмов, живущих в воде - гидробионтов. В связи с их высокой токсичностью для человека, теплокровных животных, рыб, водных организмов и бактерий, предельно-допустимая концентрация (ПДК) цианидов в воде водоемов по действующим в Республике Узбекистан нормативам составляет: для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования - 0,1 мг/л; для водоемов рыбохозяйственного назначения - 0,01 мг/л; для сточных вод, поступающих на биологическую очистку - 1,5

мг/л. Из цианидов особо токсичны для человека и теплокровных животных простые цианиды KCN и NaCN. Менее токсичны комплексные цианиды.

Описанные в литературе методы обезвреживания цианидсодержащих сточных вод по характеру воздействия на цианиды можно разделить на 4 группы: реагентные, сорбционные, электрохимические физико-химические и биологические. Наибольшее распространение получили реагентные, электрохимические и биологические методы, так как они позволяют достичь наибольшей эффективности очистки и являются наиболее дешевыми.

Реагентные способы очистки сточных вод основаны на окислении цианидов до нетоксичных соединений азота, аммиака и углекислого газа или на осаждении цианидов. Окисление до настоящего времени считается одним из самых надежных способов обезвреживания, так как при этом цианиды полностью разрушаются. Среди окислительных методов обезвреживания наибольшее распространение получили методы окисления хлором, двуокисью серы (INCO-процесс), сернокислым железом, кислородом, озоном, перекисью водорода, перманганатом калия.

Наиболее распространены способы хлорирования стоков. При окислении цианидов происходит образование нетоксичных цианатов, гидролизующихся с образованием карбоната аммония. Во избежание образования токсичного хлорциана хлорирование производят в щелочной среде при избытке окислителя. Тяжелые металлы при этом выпадают в осадок. Эффективность окисления составляет 99,8 %, скорость процесса - 1-2 часа при pH-8.

Способ разрушения цианидов и роданидов с помощью хлора и его соединений имеет ряд существенных недостатков. Среди негативных аспектов применения данного метода следует выделить:

1. Невозможность достижения требуемой степени удаления цианидов и роданидов, предусмотренных ПДК.

2. Применяемый для обезвреживания хлор является не менее токсичным и агрессивным веществом, чем сами цианиды, а при соединении с цианидами и другими компонентами сточных вод хлор образует широкий спектр высокотоксичных веществ, следствием чего является малая эффективность его использования. Ввиду потенциальной опасности использование хлора по заключению ЮНЕСКО должно быть сокращено на 30...40%.

3. Высокая взрывоопасность оборудования и емкостей, используемых при работе с хлором, требует соблюдения строгих мер безопасности.

4. Применение такой технологии обезвреживания осложняет экологическую ситуацию на предприятиях.

В практике могут использоваться хлорная известь $\text{CaCl}(\text{OCl})$, содержащая до 33% активного хлора, гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, содержащий до 55% активного хлора, гипохлорит натрия и жидкий хлор.

Наибольшее распространение за рубежом получило использование в качестве хлорсодержащего агента гипохлорита натрия. Для ускорения реакции окисления предлагается вместе с гипохлоритом добавлять гипобромиты или вещества, образующие гипобромиты. Этот путь наиболее эффективен при наличии в сточных водах больших количеств комплексных цианидов. Недостатками методов очистки, использующих хлорирование, являются: увеличение соледержания системы, что затрудняет применение воды в оборотном водоснабжении, неполное разложение комплексных цианидов железа, обратимость реакции хлорирования, опасность выделения хлорциана и образования новых высокотоксичных соединений.

В качестве окислителей цианидов преимущественно в зарубежной практике используют также озон и перекись водорода. В этом случае не происходит увеличения соледержания, нет опасности выделения хлорциана. Комплексные цианиды меди и никеля окисляются озоном интенсивнее, чем простые цианиды, а также интенсивнее, чем другие комплексные цианиды. Исследования по разработке способов озонирования сточных

вод с целью деструкции цианидов проводятся во многих странах мира - Украине, России, США, Японии, Румынии и других. Для ускорения процесса очистки цианидсодержащих сточных вод применяют катализаторы: соли меди, марганца и кальция. Недостатком метода является то, что при окислении комплексных цианидов необходимо непрерывное удаление образующихся гидроксидов, катализирующих распад озона. Производство озона достаточно энергоемкое, кроме того, озон весьма токсичен. Применение перекиси водорода позволяет снизить содержание цианидов до 0,01 мг/л. Обработку производят при рН 10 и температуре 20-40°С в присутствии катализатора (бромид-ионы, элементарная сера, марганец и др.). Хотя окисление цианидсодержащих сточных вод перекисью водорода в присутствии катализаторов позволяет достичь высокой эффективности очистки, практическое применение этого метода ограничено большими затратами и экономически не оправдано.

В настоящее время ведутся поиски новых химических окислителей. Количественно и с высокой скоростью идет окисление цианидов с помощью перманганата калия, формальдегида и др. реагентов. Однако эти способы не находят практической реализации вследствие высокой стоимости реагентов.

На канадских золотоизвлекательных фабриках используется способ разрушения цианидов, основанный на окислении цианидов в щелочной среде смесью воздуха с SO_2 в присутствии ионов меди в качестве катализатора. Метод отличается невысокой стоимостью реагентов, так как SO_2 получают сжиганием дешевой серы или из обжиговых газов.

Для очистки сточных вод от цианидов в ряде случаев применяют метод электрохимической обработки стоков, который основан на электролизе с использованием электрохимически нерастворимых анодов. В качестве анодов применяют графит, сталь различных марок (платину, никель, магнетит, оксидокобальтовые и титановые электроды, объемно-пористые электроды из волокнистого углеграфитового материала). Катодом служит нержавеющая сталь, либо, если происходит катодное

выделение металла, соответствующий металл. При электрохимической обработке щелочных сточных вод, содержащих цианистые и роданистые комплексы металлов, происходит окисление цианидов до цианатов. Тяжелые металлы либо осаждаются на катоде, либо образуют осадки гидроксидов. Если в растворе одновременно присутствуют цианиды и роданиды, то в первую очередь окисляются цианиды. По мере накопления цианатов происходит их гидролиз. Оптимальная величина pH 10-11. Побочным процессом является выделение кислорода и водорода, соответственно на аноде и катоде. Обработку сточных вод обычно ведут в бездиафрагменных проточных электролизерах. Метод электрохимической обработки стоков позволяет достичь высокой степени очистки, утилизации ценных компонентов при достаточно простом аппаратном оформлении. Способ является весьма перспективным среди существующих методов очистки сточных вод от цианидов. Недостатком его считается высокая энергоемкость и, следовательно, неэкономичность.

Анализ литературных данных показывает, что сорбционное извлечение цианидов из сточных вод в последние годы применяется достаточно широко с использованием набора сорбционных материалов различного происхождения. В качестве сорбентов используются различные марки углей: БАУ, КАД, АР-2 и АР-3; ионообменные сильноосновные смолы АВ-17 и АВ-17-10П. Известно применение сочетания сорбционной очистки на активированных углях и ионообменных смолах. Сточные воды полиметаллических обогатительных фабрик пропускаются через угольный фильтр, заполненный КАД - йодистым, где происходит сорбция цианистых соединений золота и серебра. Золото- и серебросодержащий отработанный уголь является готовой товарной продукцией. Фильтрат угольных фильтров направляется на сорбционное извлечение цианистых соединений меди и цинка на два последовательных работающих фильтра со смолой АВ-17-10П. Фильтрат, содержащий свободные цианиды, направляется в оборот. Элюирование соединений цинка и меди со смолы проводят 15-20 % водным раствором NaCl с

добавлением 1-2 % каустической соды. Богатая часть элюата направляется на электролиз.

Традиционным способом уничтожения цианидов является обработка стоков железным купоросом. Этот способ очистки основан на переводе цианистых соединений в осадок нерастворимого цианида двухвалентного железа $\text{Fe}(\text{CN})_2$ или растворимый комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с использованием сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Обработка цианидсодержащих сточных вод железным купоросом имеет существенные недостатки: реакция протекает медленно и не полностью, образуется большое количество шлама, остаточная концентрация цианидов в сточной воде после обработки железным купоросом составляет 1-2 мг/л; растворенные ферроцианиды разлагаются под действием ультрафиолетовых лучей до простых цианидов и вызывают вторичное загрязнение, поэтому использование этого способа в последнее время заметно сокращается.

Упомянутые выше методы обезвреживания цианид-содержащих растворов, конечно же, не исчерпывают весь перечень известных технологических приемов и научно-исследовательских разработок в данном направлении.

Вместе с тем следует отметить, что количество публикаций по реагентной обработке цианидосодержащих вод в последнее время увеличилось и свидетельствует о необходимости дальнейшего совершенствования метода обезвреживания цианидов, являющихся наиболее токсичными соединениями для живых организмов.

Ядерно-физические методы. Исследована возможность разрушения цианидов путем воздействия радиационного излучения на цианидсодержащие сбросные пульпы. Использование источника Co^{60} с активностью 60-80 ККи позволяет обезвредить растворы с концентрацией цианидов 0,1 мг/л с производительностью пульпы 40 - 50 м³/час. Себестоимость обезвреживания составляет 0,5-0,6 \$/м³пульпы при концентрации цианидов 0,1 мг/л. Время непрерывной работы установки без замены источника излучения - не менее 5 лет. Использование линейного ускорителя электронов также дает положительный результат.

Установка ЛУЭ-8-5В позволит достичь производительности 2 - 3 м³/час. Увеличением мощности ускорителя можно достичь производительности 50 – 60 м³ /час.

Биологические методы. Возрастающие масштабы золото-извлекающей промышленности и широкое использование на ее предприятиях технологических процессов с применением цианистых растворителей привлекают все большее внимание экологических служб в связи с накоплением огромного количества токсичных отходов производства и их непрерывного соприкосновения со сферой обитания человека и животных. Неполная очистка и вторичное загрязнение реагентами при использовании реагентных методов обезвреживания токсичных цианидов очень сильно затрудняют применение сточных вод в оборотном водоснабжении, захоронении твердых отходов и их последующего использования.

Интерес к биологическим методам обезвреживания промышленных сточных вод возрос в последние десятилетия в связи с невысокой эффективностью применяемых для этой цели индустриальных методов очистки, которые требуют достаточно крупных капитальных затрат и особенно эксплуатационных расходов. Поэтому в настоящее время биотехнология начинает завоевывать главные позиции в ранее несвойственных ей областях, когда приходится иметь дело с растворами и пульпами с высокими концентрациями ионов тяжелых металлов, мышьяка и других загрязнителей.

Биологические способы очистки сточных вод являются наиболее перспективными, экономичными и экологичными. Они находят широкое применение в практике и представляют реальную альтернативу обычным химическим способам.

Первые упоминания о возможности использования микробиологической обработки для разрушения цианидов, присутствующих в сточных водах, появились в семидесятых годах. Это работы Ноулеса в Англии и Илялетдинова с соавторами в Казахстане. Интерес к данному направлению был достаточно большим, что вызвало последующий всплеск в научно-исследовательской и па-

тентной литературе. Разработкой биологических способов очистки вод от цианидов занялись такие ведущие фирмы, как Advanced Mineral Technologies (Канада), Homstake, Mining Co (США), Imperial Chemical Industries PLC (Великобритания), Novo Industries A/S (Дания), Hiroshima gasu К.К. (Япония). Ведущими организациями в России по очистке сточных вод от цианидов являются Иркутский политехнический институт и Московский институт стали и сплавов. В Иркутске разрабатывают способы очистки от цианидов при помощи водорослей и высших водных растений, а также с помощью ферментов, выделенных из них. Эти разработки защищены авторскими свидетельствами. В Алматы (Казахстан) в НИИ Казмеханобри Институте микробиологии и вирусологии НАН Казахстана разрабатываются и обосновываются теоретические основы микробного разрушения цианидов в сточных водах, а также способы очистки почвенными микроорганизмами. В Республике Узбекистан, имеющей развитую золотодобывающую промышленность, проводятся исследования по микробиологическому разрушению цианидов промышленных сточных вод ЗИФ и разработке технологических подходов к процессам обезвреживания с использованием микроводорослей из родов *Chlorella* и *Scenedesmus*, а также бактериям из рода *Bacillus*.

Большинство исследований, посвященных разрушению цианидов в сточных водах, сводится преимущественно к селекции специальных видов микроорганизмов и выделению различных штаммов микроорганизмов из отстойных прудов и хвостохранилищ ЗИФ. Из них наиболее эффективными оказались представители родов *Pseudomonas* и *Bacillus*. Большинство гетеротрофных бактерий как *Bacterium liquefaciens*, *Bacillus album*, *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus brevis*, *Bacillus megaterium*, *Bacillus cereus* хорошо адаптированы к высоким концентрациям цианида в сточной воде и способны усиленно их разлагать.

Перспективным представляется использование в качестве деструкторов циана мицелиальных грибов. Работы в данном направлении ведутся в странах СНГ и за рубежом. В качестве деструкторов цианидов хорошо зарекомендовали себя *Aspergillus*

res tricktum, Aspergillus versicolor, Cladosporium cladosporioides, Paecilomyces variotii, Penicillium citrinum, Penicillium implicatum, Fusarium moniliforme.

В качестве культур цианодеструкторов испытан довольно широкий круг микроводорослей, включающих зеленые водоросли: *Ulotrix sp, Spirogira, Oedogonium, Scenedesmus, Chlorococcus, Selenastrum* диатомовые водоросли (диатомеи): *Synedra Ulna, Rumpeus, Oxyrhynchus, Nilzschiupalea, Achnatches lineariformis, Navicula, Melosira, Cumbella, Cocconeis placentula*; и желтозеленые водоросли *Phormidium, Oscillatoria, Aphanoteca, Microcystis.*

Наиболее перспективным являются культуры из родов *Chlorella* и *Scenedesmus*, использование которых позволяет очистить сточные воды, содержащие до 1 г/л цианид-ионов, в течение 6 часов до остаточного содержания 1 мг/л. Большинство исследованных культур являются аэробными и используются в соответствующих очистных сооружениях с активным илом, в капельных фильтрах, в прудах аэрации, во вращающихся биологических контакторах.

Бионаселение активного ила и биопленки представлено микроорганизмами разных систематических групп-бактерий, простейших, грибов, водорослей, многоклеточными животными, червями, личинками и др. Количество бактерий в активном иле составляет от 10^8 до 10^{14} на 1 г сухого вещества. Состав бактериального населения зависит от состава обрабатываемой воды и от условий, в которых осуществляется процесс очистки. К числу самых распространенных бактерий относятся псевдомонады (50-88%) всего бактериального населения. В активном иле присутствуют аммонифицирующие, целлюлозо-разрушающие, жирорасщепляющие, нитрифицирующие бактерии. В илах биокислителей развиваются м/организмы всех трех температурных групп (психрофильные, мезофильные, термофильные).

По типу используемой биокультуры, приведенные в литературе данные можно разделить на три группы: очистка активным илом, очистка монокультурами микроорганизмов или их

ассоциациями, гидрботаническая очистка в прудах с участием высших водных растений и водорослей. Такое разделение является весьма условным и может быть справедливым только в плане доминирующей в процессе культуры.

Состав активного ила образован сапрозойными бактериями, голозойными простейшими и другими гетеротрофными микроорганизмами. Первые, представленные бактериями в форме палочек, кокков, нитей или спиралей, способны улавливать растворенные в воде питательные вещества всей поверхностью тела. Вторые и третьи являются хищниками по отношению к первым, для целей захвата пищи у них есть специальные органоиды. Сюда относятся планктонные виды: жгутиковые, саркодовые, амебы, мельчайшие паукообразные, брюхоресничные черви и коловратки. В процентном соотношении бактерии составляют порядка 90-95% от всей биомассы активного ила, на долю более сложных организмов приходится около 5-10%.

На начальных этапах очистки происходит флокуляция (хлопьеобразование), в результате чего сток теряет до 75 % загрязняющей органики буквально за 6 часов. Ответственные за этот процесс бактерии более простые компоненты стока поглощают путем диффузии. Расщепление более сложных веществ до более простых (например, перевод полимерных цепочек органики в отдельные структурные единицы) происходит за счет выделения в среду экзоферментов, выступающих катализаторами таких реакций. Визуально это явление выражается в формировании полупрозрачных быстрооседающих гранул или хлопьев, где частицы скреплены между собой полисахаридным гелем. Способность ила к оседанию является критерием его качества.

Видовой состав микроорганизмов АИ аэротенков при окислении биополимеров в виде жирных кислот, белков, клетчатки для построения своих клеточных структур. Доминирующее положение в биоценозе АИ образующегося в процессе очистки стоков производства и коммунально-бытовых отходов занима-

ют: виды рода *Pseudomonas* – 50%, *Bacillus* – 20%, *Bacterium* – 10%, *Sarcina* – 10%, *Fungi* – 10%.



Рис. 7.1.1. Схема переработки биополимеров с помощью микрофлоры активного ила.

Стадии биодеградация загрязнений в аэробных условиях (рис. 7.1.1.):

1. Сорбция загрязняющих веществ на поверхности хлопьев активного ила. Через несколько минут контакта сточной воды с иловой смесью концентрация загрязнений в воде существенно снижается. Начинается процесс окисления легкоразлагающихся органических веществ.

2. Поступление веществ внутрь клеток (диффузия, активный транспорт, фагоцитоз). Макромолекулы расщепляются экзоферментами, секретируемыми клетками. Твердые частицы загрязнений (органические вещества) расщепляются экзоферментами либо потребляются простейшими.

3) Окисление загрязняющих веществ, распавшиеся на более короткие молекулы, эндоферментами внутри клетки. Превращение азота аммонийного в нитриты и нитраты.

При аэробной очистке сточных вод протекают два наиболее важных микробиологических процесса:

- 1) окисление органического углерода
- 2) нитрификация

Для работы активного ила наиболее важно присутствие трех основных групп бактерий:

1) углеродооксиляющих флокуллообразующих, участвующих в образовании хлопьев, для их быстрого осаждения в отстойнике с образованием плотного ила;

2) углеродооксиляющих нитчатых, обеспечивающих формирование «скелета» вокруг которого образуются флокулы, нитчатые формы также являются активными окислителями органических веществ.

3) нитрификаторов, превращающих аммонийный азот в нитриты и нитраты.

В основу биологического обезвреживания цианистых соединений положена способность микроорганизмов и высших водных растений, обладающих ферментативной системой детоксикации, ассимилировать экзогенные цианиды из водной среды и, тем самым, обезвреживать их.

Большой прогресс в изучении механизма биохимической деструкции цианистых соединений способствовал прогрессу в области получения и использования новых ферментных препаратов для этих целей. Идея использования ферментов для деградации цианидов в сточных водах принадлежит Кристоферу Ноулесу, профессору биологии из Кентского университета. Направление это новое и достаточно перспективное. Создание иммобилизованных ферментных препаратов может значительно повысить эффективность применения биологических способов очистки сточных вод и существенно расширить зону их применения. Первой фирмой, взявшей себя реализовать идею и сделать ее доступной для промышленного использования, является фирма Imperial Chemical Industries (Великобритания). В 1984 г. микробиологи и биохимики фирмы создали процесс в лабораторных условиях. С участием инженеров-химиков в течение

трех лет удалось перейти от 5-литровых ферментеров, где активность фермента быстро падала, к промышленным установкам с высоким уровнем активности фермента.

Процесс включает пять последовательных операций: непрерывное выращивание и ферментацию, фильтрацию, экстракцию, высушивание и стерилизацию. Ферментацию проводили в реакторах с перемешиванием, в которые подавались стерильный воздух и питательные вещества (неорганические соли аммония и фосфора). В качестве источника углерода была использована глюкоза. Как показывают экспериментальные данные, цианид также необходим для улучшения показателей процесса ферментации. Наибольшей проблемой является загрязнение фермента.

Результатом усилий специалистов фирмы стал новый коммерческий препарат Cyslear, который запатентован и предлагается в качестве средства для очистки от цианидов. Он представляет собой сухое вещество клеток гриба *Fusarium lateritium* NCCCM1 300533, содержащее в большом количестве фермент цианидгидратазу, который накапливается в процессе ферментации с участием самого этого гриба. Очистку можно вести в реакторах каскадной конструкции непрерывного или циклического действия, через который проходит сточная вода. При максимальной скорости реакции каждая молекула фермента разрушает около 1000 молекул цианидов в секунду. Оптимальная температура 25°C, pH в интервале 7,5 и 9,0. Общее время пребывания сточной воды в реакторах составляет около 4-6 часов. Препарат Cyslear безопасен в обращении по сравнению с щелочным хлорированием. Вместе с тем, возможности препарата ограничены. Во-первых, препарат желателно использовать для очистки концентрированных растворов цианидов до уровня 100...200 мг/л. Во-вторых, при очистке до уровня санитарных норм порядка 0,1...0,4 мг/л, использование препарата Cyslear недостаточно эффективно. В таких случаях препарат не может быть использован на завершающей стадии процесса децианирования. Необходимо дополнительное химическое окисление.

Вслед за фирмой ICI датская фирма NOYOIndustriesA/S через Европейское патентное ведомство в 13 странах мира запатентовала способ получения и применения нового фермента, названного цианидазой. Для его продуцирования используют бактериальные штаммы *Alcaligenes denitrificans* DSM 4009 и *Alcaligenes sp.* DSM 4010. Фермент катализирует прямой гидролиз неорганического цианида в муравьиную кислоту и аммиак без образования промежуточного продукта формамида и работает в присутствии таких органических соединений как ацетон, метанол, нитрилы, а также ионов металла. Цианидпревращающий фермент получают аэробным культивированием указанных выше микроорганизмов в жидкой среде в присутствии цианидов при температуре 20...40 °С и рН от 6 до 9. Оптимальная температура 30 С. Фермент можно получать как из целых клеток, так и из обработанных, модифицированных, сухих и т.д. Он устойчив при высоких концентрациях цианидов около 1М. Процесс деградации цианид-ионов до остаточной концентрации 0,03 мг/л при начальной концентрации 29400 мг/л протекает в течение 5 часов инкубации. При начальной концентрации 49000 мг/л необходимо 48 часов инкубации цианидсодержащего раствора с препаратом фермента, чтобы получить концентрацию 0,03 мг/л цианидов. В первом случае концентрация аммония составляла 600 М, во втором случае 1000М. Данный фермент способен сохранять активность длительное время (более 30 дней). Однако препятствием к широкому использованию фермента служит необходимость поддержания полной стерильности ферментных коммерческих препаратов, что в свою очередь требует очень высокой технологической культуры при их производстве и соответствующим образом влияет на стоимость ферментных препаратов и, следовательно, всего процесса обезвреживания цианидов.

Биологическое обезвреживание цианистых соединений процесс многофакторный, и на его скорость в значительной степени могут повлиять такие показатели как температура, аэрация, содержание питательных веществ и твердых частиц в очищаемой системе.

В биотехнологических процессах широко используется прием иммобилизации клеток микроорганизмов на дисперсных загрузках, что позволяет вести процесс биотрансформации при любом потоке без риска вымывания клеток.

Для очистки сточных вод от цианидов можно использовать гриб *Pleurotus ostreatus* ВКМТ-7-71, иммобилизованный на шлам-лигнине или смеси древесных опилок и аэросила. Данный прием позволил достичь высокой степени очистки - 98,0...98,2 % за 6 часов и одновременно снизить угрозу загрязнения фито- и энтомопатогенными грибами. Кроме того, как указано в работе некоторых ученых, использование с другим патогенным грибом *Stemphyllium lotii Gloecer cosporasorghi* при иммобилизации грибного мицелия полиэлектролитами активность фермента гидролазы возрастает. Сравнительное изучение иммобилизованного и неиммобилизованного энзима *S.lotii*, *G.sorghi* показало, что в случае иммобилизации повышается величина константы Михаэлиса (K_m) в отношении KCN с 21 тМ 25,5 тМ до 43,5 и 71,0 тМ, соответственно.

Очевидно, создание иммобилизованных микробных и ферментных препаратов может значительно повысить эффективность использования биологических способов очистки сточных вод и существенно расширить зону их применения.

Проблема иммобилизации клеток достаточно важна для всех направлений биотехнологии, поэтому число публикаций, посвященных данной проблеме, достигает 150 в год. Исследования ведутся в трех основных аспектах: микробиологическом, коллоидном и физико-химическом.

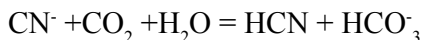
Необходимо отметить, что по сравнению с другими способами, преимущество биологических способов обезвреживания цианидов в ряде случаев может быть эффективным, и это может быть связано с охраной окружающей среды, когда высокие или низкие концентрации цианидов, загрязняющие хвостохранилища могут практически полностью обезврежены гетеротрофной микрофлорой в стоках при отсутствии потребления энергии и расходов.

7.2. Сооружения для обезвреживания цианидов с помощью микроорганизмов

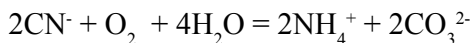
В настоящее время на большинстве обогатительных фабрик основными и единственными очистными сооружениями являются хвостохранилища, в которых проходят естественные процессы детоксикации и обезвреживания цианистых соединений под влиянием гидробактерий, кислорода воздуха и прямых солнечных лучей. Содержание этих хвостохранилищ представляют сложную биокolloидно-химическую систему, в которых протекают сложные химические процессы.

В зависимости от внешних факторов могут происходить следующие естественные процессы обезвреживания цианидов:

1. Выделение в атмосферу в виде цианистого водорода под действием угольной кислоты:



2. Окисление цианидов с образованием аммонийных солей и карбонатов:



3. Метаболические превращения с участием ферментов микроорганизмов, грибов, водной растительности.

4. Переход в нерастворимые комплексные соединения и захоронение на дне.

Окисление цианидов с образованием аммонийных солей и карбонатов (второй из названных выше процессов) зависит от таких факторов как температура воды, количество растворенного в ней кислорода и других, основным из которых является воздействие прямых солнечных лучей, который используются на практике НГМК.

Водоросли и высшие водные растения (озерный рогоз, камыш, тростник обыкновенный и др.), обладая ферментативной

системой детоксикации, способны ассимилировать экзогенные цианиды из водной среды и, тем самым, обезвреживать их.

Из множества видов водной растительности, исследованных на цианразрушающую способность в экспериментальных бассейнах выявлены самые резистентные. Ими оказались харовые водоросли. Обследование хвостохранилищ золото извлекающей фабрики в Узбекистане показало, что харовые водоросли образуют в них естественные заросли, фильтрация через которые приводит к обезвреживанию сточных вод. При эксплуатации очистных сооружений (прудов-отстойников) предпочтительно применять гидрофиты, растущие круглогодично. Определены оптимальные условия очистки и показано, что наиболее перспективными являются элодея канадская и нителла. При этом в процессе окисления цианидов элодея играет роль катализатора, заменяя токсичный катализатор - двуокись свинца.

Микрофлора прудов-окислителей чрезвычайно разнообразна. Она представлена в виде *Bacterium liguefaciens*, *Bacterium album*, *Pseudomonas fluorescens* и *Bacillus brevis*. В хвостохранилищах и в начале биологических прудов, где невысокое содержание гетеротрофных микроорганизмов, металлы из состава комплексов осаждаются в результате физико-химических процессов и накапливаются в донных отложениях прудков в виде минеральных кислоторастворимых соединений, в то время как в биологических прудках основную роль играют биологические процессы. При этом металлы осаждаются в виде устойчивых хелатных соединений - медь на 83%, цинк на 70% , свинец на 60%. Органические соединения, переходящие в раствор в результате микробиологического разложения растений, способствуют более полному осаждению тяжелых металлов, в первую очередь, меди и цинка.

Как уже отмечалось выше, основным поставщиком цианид-содержащих сточных вод являются предприятия цветной металлургии, т.е. предприятия с большим расходом воды и большим количеством сточных вод. Расход технологической воды в технологических циклах и операциях колеблется от 2,5 до 6м³

на одну тонну перерабатываемой руды. Это говорит о том, что скорость процесса обезвреживания сточных вод в таких много тоннажных производствах является чрезвычайно важным параметром. Задача состоит не только в подборе эффективных штаммов микроорганизмов-деструкторов и разработке биотехнологических процессов, но и в максимальной их интенсификации. К числу интенсивных процессов и устройств относится технология, разработанная канадской фирмой Advanced Mineral Technologies, предназначенная для очистки сточных вод, содержащих цианиды и извлечения из них микроколичеств металлов, особенно золота и серебра. Извлечение составляет более 99%. В США этой фирмой освоен промышленный выпуск двух вариантов системы для извлечения цветных и благородных металлов из сточных вод с одновременным разрушением цианидов, получивший название АМТ-БИОСЛАЙМ производительностью по стокам 7500 и 3800 л/сут. с использованием сорбента, изготавливаемом в виде гранул из микробной биомассы.

Существует вариант системы АМТ-БИОСЛАЙМ с псевдоожиженным слоем, производительностью 3800 л/сут. Система может работать как самостоятельно, так и в комбинации с традиционным оборудованием для доочистки стоков. В обоих случаях остаточное содержание металлов в стоках находится на уровне 0,1 мг/л). К преимуществам таких систем следует отнести хорошее перемешивание и высокие параметры массопереноса. При работе в трехфазной системе увеличивается взаимодействие «газ-жидкость» и скорость удаления газа по сравнению с неподвижным слоем, что является важной характеристикой при работе с живыми клетками.

Английская фирма ICIBIO-PRODUCTS не только предлагает для очистки сточных вод от цианидов новый коммерческий ферментный препарат Cusclear, но и разработала для этого препарата соответствующий реактор каскадной конструкции. В реакторе, через который проходит вода, с помощью механических мешалок поддерживаются во взвешенном состоянии гранулы из подсушенной биомассы гриба *Fusarium lateritium*,

несущие на себе фермент цианидгидратазу. Продолжительность процесса составляет от 4 до 6 часов. Оптимальная температура 25°C, рН находится в интервале 7,5...9,0. Изучение процесса обезвреживания цианида с помощью гранулированных препаратов показало, что скорость реакции лимитируется диффузионной стадией. Ясно, что чем меньше размер частиц, тем больше наблюдаемая активность. Вместе с тем, возникают трудности чисто технического характера - чем меньше размер частицы, тем больше проблем по удерживанию микрочастицы в реакторе. В настоящее время инженерами фирмы проводятся работы по решению этих технических проблем.

Разработана установка по очистке промышленных сточных вод от цианидов и тяжелых металлов, которая работает на руднике Homestake в Южной Дакоте (США) с 1985 года. Максимальная производительность установки составляет 21000 м³ в сутки. В основу положена способность мутагенных штаммов бактерий *Pseudomonas paucimobilis mudlock* разлагать цианиды и тиоцианаты. Способ заключается в бактериальном окислении цианида и тиоцианата до углекислоты, сульфата и аммиака в сочетании с одновременной адсорбцией никеля, меди, свинца, цинка и других тяжелых металлов бактериями. На второй стадии происходит бактериальное нитрофицирование аммиака до нитрата. На различных стадиях процесса вовлечены различные штаммы бактерий. Очистка осуществляется в 6 вращающихся биоконтакторах (RBC), на которых закреплена пленка бактерий, осуществляющих процессы разложения цианидов и нитрификации. Масса одного биоконтактора с биопленкой составляет около 8 т. Операцией удаления избытка биомассы автоматически управляют с помощью компьютера. Вся технологическая цепочка выстроена чрезвычайно изящно и хорошо продумана как с микробиологической, так и с химической точек зрения. Продукты разложения цианидов с помощью одного штамма микроорганизмов служат питанием для другого штамма. Упомянутые выше технологии и соответствующие установки являются наиболее проработанными в технологическом плане и

либо уже работают на очистных сооружениях, либо находятся в достаточно высокой степени технологической готовности.

По данным компании Gold Field Mining Corp., специализирующейся на утилизации цианидов, используемых при обогащении золота и серебра, стоимость химической обработки цианидосодержащих материалов составляет 0,95...2,95 долларов на тонну материала, в зависимости от степени регенерации цианидов. Микробиологический способ очистки снижает стоимость процесса до 0,3 долл/т. На руднике Homestake, где работают биологические очистные сооружения, стоимость очистки 1м³ сточной воды обходилась фирме в 0,1 долл. США. Строительство очистных сооружений обошлось фирме в 10 млн. долларов.

Анализ создания высокоинтенсивных биотехнологий обезвреживания цианидсодержащих сточных вод и особенно соответствующих очистных сооружений свидетельствует о том, что большинство современных биотехнологий являются комплексными. С целью обеспечения максимальной степени очистки и интенсификации процесса вводятся дополнительные стадии реагентной или физико-химической обработки. Капитальные затраты на строительство установок для биологической очистки на 30...40 % выше, чем для химической очистки, однако за счет низких эксплуатационных расходов эти затраты окупаются за 3...4 года.

Таким образом, анализ состояния научных и патентных исследований позволяет сделать вывод, что основными тенденциями в разработке способов очистки от цианидов являются: создание экологически безопасных производств, снижение затрат и повышение степени очистки сточных вод путем использования биологического способа разрушения цианидов. Из большого количества способов очистки сточных вод от цианидов, применяемых в настоящее время, биологические способы очистки являются наиболее перспективными.

В заключении необходимо отметить, что преимущество биологических способов обезвреживания цианидов перед другими, в ряде случаев весьма эффективными методами, связано с их

экологической безопасностью, с хорошими показателями при высоких и низких концентрациях загрязнений в стоках; практически полным отсутствием потребления энергии и низкой стоимостью.

Анализ состояния биологических способов очистки сточных вод от цианидов показывает, что ввиду сложности и разнообразия состава гомогенных и гетерогенных цианидсодержащих сточных вод, разработка эффективных методов их обезвреживания остается до настоящего времени актуальной задачей.

Одним из интересных технологических решений в настоящее время является внедрение на заводе Суздаль (Казахстан) технологии ASTER.

Технология ASTER™

Назначение: бактериальная очистка промышленных стоков от тиоцианатов (роданидов) и цианидов. Бактерии, используемые в процессе BIOX, чувствительны к цианидам и в еще большей степени к тиоцианатам, которые могут попасть в питание с флотационным концентратом или с технологической водой. Технологический процесс ASTER™ был разработан для обеспечения возможности повторного использования стоков цианирования на проектах, использующих технологию BIOX и имеющих ограниченный доступ к водным ресурсам.

Установка ASTER™ Суздаль (Nord Gold)

Первым промышленным применением технологии ASTER™ стала автономная установка, не подключенная непосредственно к установке BIOX®. Данная установка была построена на предприятии Нью Консофт компании Barberton Mines в ЮАР.

Вторая промышленная установка ASTER™ работает и обеспечивает водоснабжение для установки BIOX® на руднике Суздаль компании Nord Gold в Казахстане. Испытания, которые были начаты в 2011 году, показали, что достигается степень разрушения SCN- 99.99 % при непрерывной подаче питания с содержанием ~4400 мг/л. На основании результатов испытаний заказчик при-

нял решение о начале строительства промышленной установки ASTER™ во втором квартале 2013 года. Ниже приводится технологическая схема установки ASTER™ Суздаль (рис. 7.2.1).

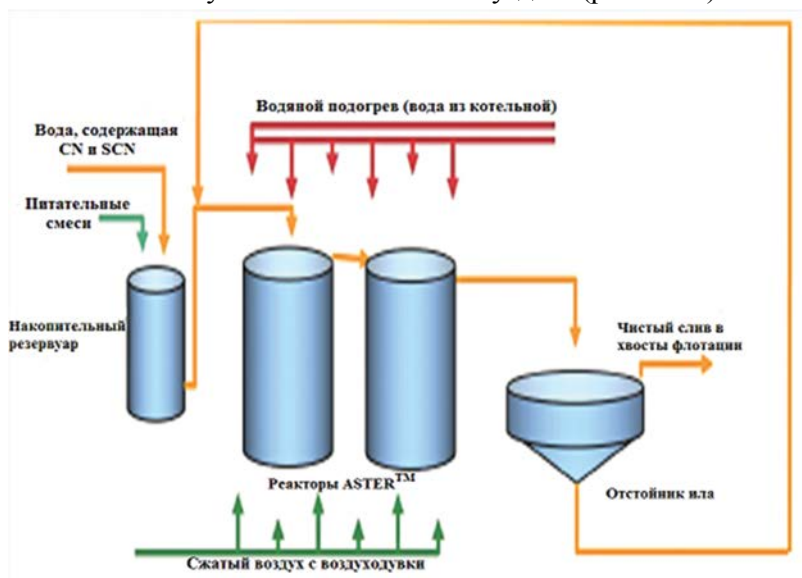


Рис. 7.2.1. Технологическая схема установки ASTER™ Суздаль.

Резервуары установки оборудованы нагревательными элементами и диспергаторными кольцами, установленными в основании резервуаров. Все работы по монтажу и строительству установки, за исключением нагревательных элементов, были выполнены собственными силами предприятия Суздальское. По типовому проекту предусмотрено использование оборотной воды системы охлаждения установки BIOX® для обогрева установки в холодное время года (температура в зимнее время — -35°C), но на предприятии Суздальское решили использовать излишки горячей воды с существующей котельной. Ниже приведены параметры производительности данной технологической установки.

Таблица 7.2.1.

Параметры установки ASTER™ Суздаль.

Параметр	Единицы измерения	Проектные значения	Фактические значения
Производительность установки	м ³ /сут	528	528÷900
Объем первичного реактора	м ³	290	290
Количество первичных реакторов	шт	1	1
Объем вторичного реактора	м ³	290	290
Количество вторичных реакторов	шт	1	1
Содержание SCN ⁻ в питании	мг/л	1200	400÷1500
Содержание CN ⁻ в питании	мг/л	30	≤10
Время удержания	ч	24	24-14
Уровень pH в хвостах		как есть	как есть (7÷9)
Уровень SCN ⁻ в сливах	мг/л	≤ 2	≤ 0,02
Уровень CN ⁻ в сливах	мг/л	≤ 0,5	≤ 0,10
Растворенный кислород	мг/л	≥ 6	3÷7
Температура	°С	24	12-30
Удаление (SCN ⁻ /CN ⁻) на первичной стадии	%	≥ 82,5	≥ 99,9
Удаление (SCN ⁻ /CN ⁻) на вторичной стадии	%	≥ 99,9	≥ 99,9
Питательные вещества: меласса	кг/м ³	0,15	0,15
Питательные вещества: фосфор	кг/м ³	0,15	0,15

Англоголд Ашанти – Рудник Обуаси (Гана)

Рудник существует с 1896 года и в настоящее время принадлежит компании Anglo Gold Ashanti с головным офисом в Йоханесбурге, ЮАР. Компания имеет 21 предприятие по всему миру и является крупнейшим производителем в мире. Большая часть её производства идёт из глубоких подземных разработок (40%) и открытых разработок (2%) в ЮАР, часть из других стран – Гана (11%), Мали (8%), Австралия (9%), Бразилия (8%), Танзания (6%), США (5%), Гвинея (7%), Аргентина (3%) и На-

мибия (1%). С 1947 по 2001 год на руднике велась переработка упорных графитовых сульфидных руд методом обжига.

С 1994 года по настоящее время переработка сульфидных руд ведется методом биоокисления. Наряду с этим в августе 2010 года введена в эксплуатацию установка по переработке хвостов.

Сульфидный завод разработан по стандартной схеме и состоит из участков дробления, измельчения и флотации, ВЮХ, нейтрализации и сорбции угольвпульпе СІL. Проектная производительность завода составляет 720 т/сут по концентрату, при содержании сульфидной серы 11,4% и 7,7% мышьяка. На участке биоокисления 4 модуля по 6 реакторов $V=896 \text{ м}^3$ (3 первичных/3 вторичных) и 25 реактор общий, в который поступает биокек со всех модулей. Окисление сульфидов достигнуто 91,4% (проектное – 95%). Контур ПТД состоит из 4-х сгустителей $\text{Ø}20 \text{ м}$ (рис.7.2.2).

На заводе Обуасы довольно интенсивно ведутся исследования для улучшения показателей работы производства. Изучалась зависимость степени окисления в процессе биоокисления от тоннажа подачи серы и крупности питания.

Велись работы по возможности снижения потерь золота со сливами ПТД. При фильтрации сливов и последующей сорбции достигнуто 15÷25% извлечение, при этом выявлена проблема резкого падения активности сорбента (уголь) в первый же час сорбции из-за его отравления мышьяком. Также обнаружено значительное количество природных сорбентов в кеке фильтрации сливов ПТД.

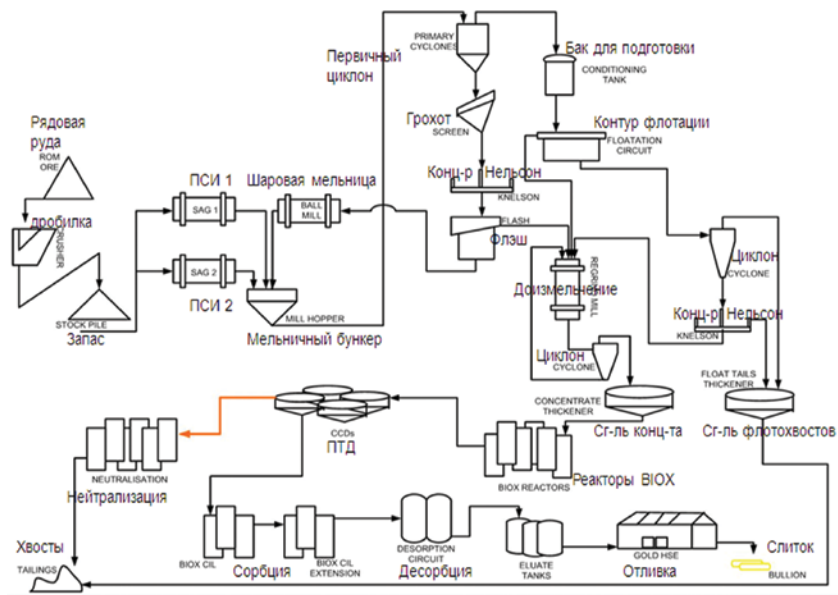


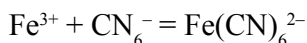
Рис. 7.2.2. Комплексная технологическая схема переработки золотосодержащих руд.

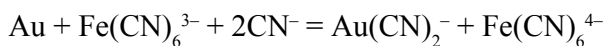
На основании результатов исследования рекомендовано увеличение модуля промывки до 1:3÷4, для снижения расхода извести и цианидов в контуре сорбции. В промышленности модуль промывки по факту составлял 1:2, при проектном 1:6 по причине отложения твердого налета в линиях стока ПТД (которое ограничило подачу отмывочной воды).

Проведены исследования по цианированию осадка нейтрализации. Во время нейтрализации 86,5% золота выпало в осадок, из них 74,2% растворились во время цианирования.

Указано на каталитический эффект Fe^{3+} на растворение золота во время процесса цианирования. Данный эффект объясняется тем, что присутствие феррицианидов каталитически повышали кинетику растворения золота.

Возможные реакции этого наблюдения следующие:





Реакция в полуэлементе между растворенными видами железа-цианида может быть выражена так:



По фактическим показателям работы завода доказана практически прямая зависимость между степенью окисления в процессе биоокисления и извлечением на сорбции.

На заводе также рассматривался вопрос сокращения расхода цианида путем предварительного окисления питания сорбции (запуском в эксплуатацию кислородной станции). Подсчитано, что внедрение в схему предварительного окисления позволит сэкономить 2,4 млн. \$ в год.

Установка биовыщелачивания Кокпатас (Узбекистан)

В 60-х годах прошлого столетия в Северо-Западном Узбекистане были открыты два крупных месторождения золота – Кокпатас и Даугызтау. Золотосодержащие руды месторождений были отнесены к разряду упорных (сложных для извлечения золота). Через двадцать лет был разработан проект строительства гидрометаллургического завода на базе данных месторождений. Проектом предусматривалось флотационное обогащение руды, обжиг флотоконцентрата с последующей щелочной обработкой огарка и сорбционным цианированием золота из отмытого от щёлочи огарка. Данная технология очень сложная и дорогостоящая, предусматривающая необходимость тщательной очистки отходящих газов от мышьяка.

В конце 90-х годов прошлого столетия начались работы по поиску оптимального варианта переработки упорных руд месторождений Кокпатас и Даугызтау.

Экспертная комиссия, в составе представителей Навоийского горно-металлургического комбината (НГМК), Госко-

митета по геологии и ряда правительственных организаций Республики Узбекистан, рассматривала три различных технологии для переработки упорных руд.

Технология BIOX® была определена как единственный процесс, который гарантировал связывание мышьяка в конечных отходах в виде устойчивого соединения, обеспечив высвобождение золота незагрязняющим и экологически чистым методом. Решение о применении технологии BIOX® в Узбекистане было принято в результате тщательного конкурсного отбора, проведенного в период с 1993 по 1995 гг.

В этот же период были проведены полупромышленные испытания на установке флотации и установке BIOX в Южной Африке, а также на базе лаборатории Госкомгеологии в Узбекистане, которые подтвердили положительные результаты, полученные в ходе предварительных лабораторных испытаний, и предоставили достаточную информацию для проектирования полномасштабной промышленной установки для переработки сульфидных руд.

В 1997 г. аналогичные испытания были выполнены компанией GENCOR Process Research в Южной Африке на валовой 15-тонной пробе сульфидной руды месторождения Кокпатас, которые дали хорошие результаты. В результате этих исследований было принято решение о внедрении новой технологии и разработан новый проект строительства гидromеталлургического завода на базе месторождений Кокпатас и Даугызтау. Согласно новой технологии BIOX, флотоконцентрат подвергался бактериальному окислению, окисленный продукт после обработки известью (защелачивание) направлялся на сорбционное цианирование золота.

Данный проект был не менее сложный, но в 2008 году был осуществлен запуск первой очереди проекта, в 2011 году запущена в эксплуатацию вторая очередь комплекса BIOX по стандартной схеме, с рабочим объемом реакторов $V=900\text{м}^3$. На

сегодняшний день установка ВЮХ в Узбекистане является самой крупной в мире, с проектной производительностью каждой очереди 1069 т/сут. по концентрату.

Месторождения Кокпатас и Даугызтау включают около 40 различных рудных тел, отличающихся вещественным составом. Последнее явилось основной причиной недостижения проектных показателей установки Кокпатас. В целях улучшения показателей интенсивно велись и ведутся опытно-промышленные работы по оптимизации технологических переделов. Налажена подготовка руды к флотации в измельчительном отделении, дополнительно построена опытно-промышленная линия межцикловой флотации, введен в эксплуатацию узел гидроциклонирования флотоконцентрата, с последующим доизмельчением.

Перечисленные работы положительно отразились на технологических показателях завода, однако к кардинальному повышению извлечения золота не привели.

Исходя из анализа существующей схемы переработки, можно определить основные объективные причины неудовлетворительных технологических показателей переработки золотомышьяковистых сульфидных руд в установке ВЮХК окпатас:

- несоответствие жестких требований (постоянство вещественного состава перерабатываемых руд) выбранной технологии бактериального окисления и реально существующего разнообразия руд месторождений Кокпатас и Даугызтау (40 различных рудных тел);
- наличие значительного количества (15...20%), в рудах месторождений Кокпатас и Даугызтау, углистого золота, которое не извлекается методом ВЮХ;
- высокое содержание во флотоконцентрате сульфидной серы.

Названные основные недостатки схемы ВЮХ влекут за собой целый ряд отрицательных факторов в технологическом процессе:

- из-за постоянно меняющегося вещественного состава флококцентрата систематически идет отмирание микроорганизмов, которое ведет к обильному пенообразованию в реакторах ВЮХ. Пенообразование продолжается и на последующих операциях – защелачивании продукта ВЮХ, и самое вредное влияние пенообразование оказывает на сорбционное цианирование золота из продукта ВЮХ;

- после бактериального окисления в продукте ВЮХ содержится значительное количество серосодержащих веществ (пирротин, сера элементарная, полисульфиды и т.д.), которые хорошо взаимодействуют с цианидами. В результате, во время сорбционного цианирования образуются продукты взаимодействия этих веществ и цианидов – роданистые соединения, которые препятствуют сорбции золота.

7.3. Совершенствование технологии противоточной декантационной отмывки биокека

В соответствии с проектом кек биоокисления отмывают от растворённых примесей – мышьяка и железа, методом противоточной декантационной отмывки. В процессе освоения технологии противоточной декантации (ПТД) были отмечены случаи ухудшения работы передела, выразившиеся в резком снижении скорости осаждения твёрдой фазы и появления мути в сливе сгустителей. Последнее влекло за собой увеличение безвозвратных потерь золота. Выполненными исследованиями установлено, что проектный флокулянт марки «Праестол 2500» не позволяет качественно обеспечить получение чистых сливов на ПТД. Это обстоятельство требовало проведения исследований по поиску оптимальных марок флокулянта «Праестол». Перечень и основные характеристики данных образцов представлены ниже (табл.7.3.1):

Таблица 7.3.1.

Характеристика разных марок флокулянта марки «Праестолл»

Первоначально с имеющимися образцами была поставлена серия экспресс-опытов по определе-

№№ п/п	Марка флокулянта	Состав	Характер заряда	Насыпная плотность, кг/м ³	Динамическая вязкость 0,1% раствора в дист. воде, мПа·с	рН (0,1%) в водопроводной воде	Диапазон применения по значению рН (согласно паспорту)	Минимальный срок заявленный срок годности		
								Гранулят в заводской упаковке, месяцев	0,5% раствор в водопроводной воде*, неделя	0,1% раствор в водопроводной воде*,сутки
1	2500	Высокомолекулярный, неионогенный полиэлектролит на основе полиакриламида	Неио- ноген- ный	650	≈50	≈7	1-7	12	2	3
2	2510	Высокомолекулярный, слабо анионный полиэлектролит на основе акриламида и акрилата натрия	Слабо анион- ный	700	≈25	≈7	1-12	12	4	7
3	2515TR		Слабо анион- ный	700	≈30	≈7	3-13	12	4	7
4	610BC	Высокомолекулярный, очень слабо катионный полиэлектролит на основе акриламида и катионного производного акриламида	Очень слабо анион- ный	650	≈35	≈7	1-14	12	2	3

№ п/п	Марка флокулянта	Состав	Характер заряда	Насыпная плотность, кг/м ³	Динамическая вязкость 0,1% раствора в дист. воде, мПа·с	рН (0,1%) в водопроводной воде	Диапазон применения по значению рН (согласно паспорту)	Минимальный заявленный срок годности		
								Ранулят в заводской упаковке, месяцев	0,5% раствор в водопроводной воде, недель	0,1% раствор в водопроводной воде, суток
5	650BC	Высокомолекулярный, средне катионный полиэлектролит на основе акриламида и катионного производного акриламида	Средне катионный	650	≈30	≈7	1-14	12	2	3
6	655BC-S	Высокомолекулярный, сильно катионный полиэлектролит на основе акриламида и катионного производного акриламида	Сильно катионный	650	≈30	≈7	1-14	12	1	1
7	658BC-S	Высокомолекулярный, средне катионный полиэлектролит на основе акриламида и катионного производного акриламида	Сильно катионный	650	≈25	≈7	1-10	12	1	1
8	852BC	Очень высокомолекулярный, средне катионный полиэлектролит на основе акриламида и катионного производного акриламида	Средне катионный	650	≈30	≈7	1-14	12	2	3

№.№ п/п	Марка флокулянта	Состав	Характер заряда	Насыщенная плотность, кг/м ³	Динамическая вязкость 0,1% раствора в дист. воде, МПа·с	pH (0,1%) в водопроводной воде	Диапазон применения по значению pH (согласно паспорту)	Минимальный заявленный срок годности		
								Гранулят в заводской упаковке, месяцев	0,5% раствор в водопроводной воде, недель	0,1% раствор в водопроводной воде, суток
9	853BC	Очень высокомолекулярный, сильно катионный полиэлектролит основе акриламида и катионного производного акриламида	Сильно катионный	650	≈30	≈7	1-14	12	2	3
10	854BC-S	Высокомолекулярный, сильно катионный полиэлектролит на основе акриламида и катионного производного акриламида	Сильно катионный	650	≈30	≈7	1-10	12	1	1
11	857BS	Очень высокомолекулярный, очень сильно катионный полиэлектролит основе акриламида и катионного производного акриловой кислоты	Сильно катионный	650	≈30	≈7	1-10	12	1	1
12	859BS		Очень сильно катионный	650	≈20	≈7	1-10	12	1	1

нию характера сгущения в зависимости от расхода флокулянта. Оценивались характеристики получаемой осветленной части (прозрачность, отсутствие взвесей, скорость осаждения).

Получаемые сливы характеризуются полным отсутствием взвешенных частиц при использовании флокулянтов «Праестол» марок 610-BC, 655-BC-S, 852-BC, 853-BC, 854-BC-S и 857-BS. По результатам данной серии опытов была составлена сравнительная табл. 7.3.2. оценки работы образцов флокулянтов различных марок в контуре ПТД цеха биоокисления.

Таблица 7.3.2.

Оценка работы флокулянтов различных марок в контуре ПТД

Сгуститель контур ПТД	Марка флокулянта «Праестол»										
	2500	2510	610-BC	650-BC	655-BC-S	658-BC-S	852-BC	853-BC	854-BC-S	857-BS	859-BS
Сгуститель-1	-	-	-	+	+	+	+	++	++	+	+
Сгуститель -2	-	-	+	+	-	+	+	+	+	+	-
Сгуститель -3	-	-	+	+	+	+	+	++	++	+	+
Итого:	0	0	2	4	4	4	4	5	5	3	3

* *Примечание:*

+ образцы с удовлетворительными характеристиками осветленного слоя (отсутствие взвесей);

++ образцы с наилучшими показателями по удельной производительности сгущаемости осветленного слоя (прозрачность, отсутствие взвесей);

– образец с не удовлетворительными характеристиками осветленного слоя (присутствие в сливе большого количества шламов).

Согласно полученным результатам к дальнейшим испытаниям допущены флокулянты «Праестол» марок: 2500 (исполь-

зубмый на производстве); 655-BC-S; 854-BC-S. В результате установлено, что наилучшими показателями обладает высокомолекулярный, сильно катионный флокулянт марки «Праестол 854-BC-S» и залповая его дозировка в начале процесса (на ПТД-1) даёт ощутимый положительный результат. При сравнении флокулянта марки «Праестол 854-BC-S» с маркой, используемой на производстве «Праестол 2500»:

-для 1 сгустителя при расходе в 90 г/т (проектный расход флокулянта «Праестол 2500» - 60 г/т) установлено увеличение скорости осаждения в 3,05 раза и удельной производительности сгущения в 2,4 раза. Достигаемое значение Т:Ж находится в диапазоне 1,6 – 1,9.

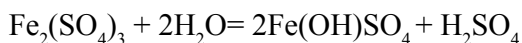
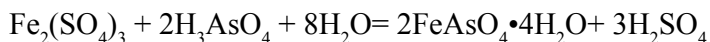
-для 2 сгустителя при расходе в 20 г/т (проектный расход флокулянта «Праестол 2500» - 50 г/т) установлено увеличение скорости осаждения в 2,0 раза и удельной производительности сгущения в 2,0 раза. Достигаемое значение Т:Ж находится и диапазоне от 1,7 до 1,9.

-для 3 сгустителя при расходе в 20 г/т (проектный расход флокулянта «Праестол 2500» - 50 г/т) установлено увеличение скорости осаждения в 1,9 раза и удельной производительности сгущения в 2,0 раза. Достигаемое значение Т:Ж конечное для обоих образцов находится в диапазоне от 1,6 до 1,9.

Таким образом, первоначальный расход для флокулянта марки «Праестол 854 BC-S» в контуре ПТД рекомендуется для сгустителей 1:2:3 соответственно в количестве 90:20:20 г/т продукта биоокисления. Следует отметить, что залповая подача флокулянта в голову процесса приводит к снижению его расхода и улучшению показателей.

Изучено влияние рН жидкой фазы пульпы на осветление слива сгустителя ПТД-1. В результате набора статистических данных методом пассивного эксперимента установлена прямая зависимость ухудшения осветления слива ПТД-1 с ростом рН жидкой фазы. Так, при повышении рН жидкой фазы во вторичных реакторах до значения 1,40-1,45, пульпа биокека, поступающая на отмывку, разбавляется промывной водой и рН жидкой

фазы возрастает до значений 1,80-1,86. При этом наблюдается резкое ухудшение осветления пульпы и образование мути в верхнем сливе ПТД-1. Причиной ухудшения осветления и образования мути явился гидролиз солей Fe^{+3} в жидкой фазе пульпы с образованием коллоидного раствора скородита-ярозита по уравнениям реакций:



В результате образования коллоидного раствора арсената и окси сульфата железа вязкость жидкой фазы возросла, что резко снизило скорость осаждения шламовой фракции кека биоокисления.

По результатам данных исследований разработана и внедрена в промышленном масштабе технология подкисления пульпы биокека, поступающая на противоточную декантацию, до $\text{pH} = 1,3 \div 1,4$ позволяющая

получать чистый верхний слив ПТД-1 и, как следствие, снизить безвозвратные потери золота. Сульфидные руды, поступающие в переработку, обладают неоднородным составом и сильно различаются физико-химическими свойствами, что приводит к ряду сложностей в достижении требуемых показателей в основных технологических переделах. Одна из таких проблем состояла в низкой производительности сгустителей продукта биоокисления в контуре ПТД. Аналогичная проблема наблюдалась на идентичных сгустителях флотоконцентрата. Было установлено влияние плотности пульпы флотоконцентрата на показатели сгущаемости.

Оптимальные показатели сгущаемости продуктов были получены при разбавлении пульпы до содержания твердого 15-20 % ($R = 4,0 \div 5,3$). При этом скорость сгущения увеличивается с 0,32 м/час до $0,9 \div 1,2$ м/час, удельная производительность сгущения с 4,29 до 6,5 т/м² в сутки (рис. 7.3.1).

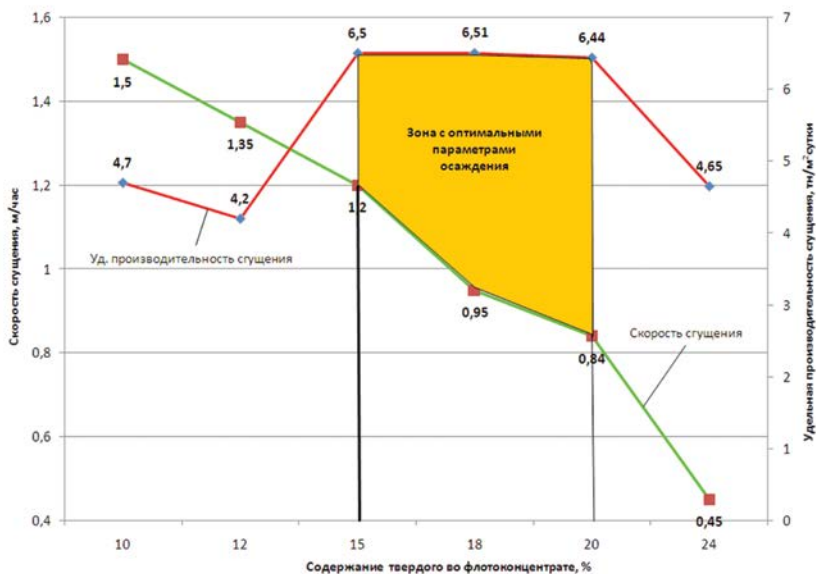
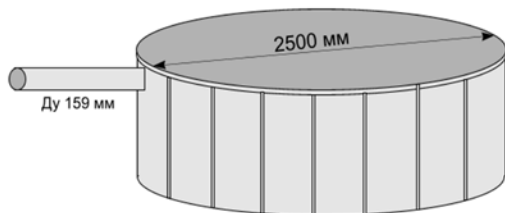


Рис. 7.3.1. Диаграмма оптимума сгущаемости флотоконцентрата в сгустителях в зависимости от рН.

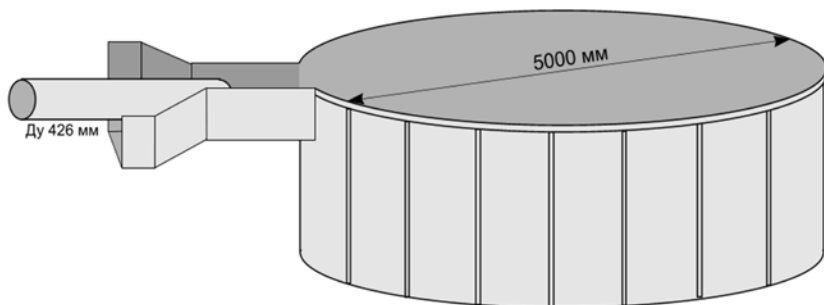
Установлено, что для оптимизации работы сгустителя флотоконцентрата целесообразно разубоживать пульпу в питании сгустителя до $R = 4,0 \div 5,3$, для чего разработана и рекомендована система авторазбавления пульпы.

Для внедрения системы авторазбавления пульпы – в питающих трубах сгустителей ПТД были сделаны горизонтальные прорезы на уровне зеркала воды, через которые осветленная вода поступала в трубы, разбавляя тем самым пульпу до её попадания в питающие колодцы сгустителей. Однако увеличение производительности сгустителей ПТД по твердому было не значительным, в связи с чем был разработан и рекомендован принципиально новый питающий узел сгустителя. Новый приемный узел сгустителя Ц-28 (рис. 7.3.2) состоит из питающего колодца, диаметр которого увеличен в 2 раза по отношению к проектному и составляет 5 м пи-

тающей трубы, диаметр которой увеличен в 3 раза, а также открытого приемного желоба, в которую заведена питающая труба и установленного таким образом, что осветленная вода в зеркале сгустителя попадает в желоб и разбавляет пульпу, поступающую с питающей трубы в колодец.



Проектный питающий колодец



Питающий колодец усовершенствованной конструкции

- увеличен диаметр колодца;
- увеличен диаметр питающего трубопровода;
- установлен желоб для авторазбавления.

Рис. 7.3.2. Конструкция питающего колодца сгустителя Ц-28.

Такие конструктивные решения позволили увеличить эффективность работы системы авторазбавления и времени контакта твердого материала с флокулянтom вследствие увеличения объема приемного колодца. Мониторинг показателей среднечасовой производительности сгустителей показывает,

что сгуститель с новой конструкцией питающего узла, работая со среднечасовой производительностью более чем вдвое превышающую производительность сгустителя с проектным питающим узлом, обеспечивает лучшие показатели сгущаемости и получение более чистого верхнего слива.

Согласно проекта, слив ПТД направляется в процесс нейтрализации для перевода мышьяка в нерастворимые формы. Затем нейтрализованный известняком продукт поступает на сгуститель контура оборотного водоснабжения (КОВ), откуда слив идёт на повторное использование, разгрузка сгустителя КОВ направляется на хвосты. Практика показала постоянное присутствие золота в пробах разгрузки сгустителя КОВ в среднем 0,6-0,8 г/т, которое относится к категории безвозвратных потерь. Выполнены исследования по извлечению золота из продукта КОВ методами фильтрации, центрифугирования, экстракции, соосаждения и др. Оптимальным определён метод сорбционного цианирования в режиме: исходная концентрация $\text{NaCN} = 200$ мг/л, $\text{pH} = 11,0$, загрузка смолы 0,5% (в голову процесса), время – 24ч.

Как видно из представленных в табл. 7.3.3. результатов, сорбционное извлечение золота из продукта КОВ составило 82,2%. Для уточнения режимов извлечения была снята кинетика цианирования продукта КОВ в режиме: $\text{T}:\text{Ж} = 1:2$, $\text{pH} = 10,8$, исходная концентрация NaCN равна 200 мг/л.

Исследования проведены на производственной пробе разгрузки КОВ с исходным содержанием золота 1,6 г/т. За 2 ч максимальное извлечение золота составило 85,63%. Кинетика сорбционного цианирования продукта КОВ повторно снята на пробе с исходным содержанием золота 0,42 г/т в режиме: исходная концентрация $\text{NaCN} = 200$ мг/л, $\text{pH} = 11,0$, загрузка смолы 0,5% (в голову процесса). Установлено, что время для извлечения золота методом сорбционного цианирования из продукта разгрузки сгустителя КОВ с минимальным содержанием также составляет 2 ч, при этом содержание золота в хвостах сорбции составило 0,1 г/т. Таким образом, установлена эффективность

метода сорбционного цианирования для извлечения золота из продукта разгрузки сгустителя КОВ.

Таблица 7.3.3.

Результаты по извлечению золота из продукта КОВ сорбционным цианированием

Наименование показателей	Единицы измерения	Значения
Содержание Au в исходной пробе	г/т	0,56
Содержание Au в хвостах сорбции	г/т	0,10
Извлечение золота	%	82,2
Расход NaCN	кг/т	0,4

Проведены исследования по совместному сгущению хвостов флотации и нижнего слива разгрузки сгустителя КОВ для оценки возможности их последующего сорбционного цианирования. Установлено, что совместное сгущение продуктов в различных пропорциях не приводит к ухудшению показателей сгущения. Положительные результаты исследований позволили разработать схему и внедрить технологию извлечения золота из продукта КОВ путём их сорбционного цианирования. Разработанная технология может являться защитной мерой и использоваться только при повышении содержания золота в продукте КОВ.

7.4. Образование роданидов в процессе цианидного сорбционного выщелачивания золота и пути снижения их воздействия на процесс

Известно, что образование роданидов на стадии цианирования руд, концентратов и продуктов биоокисления флотоконцентратов (биокеков) является основной причиной повышенного расхода цианида натрия, а их участие в конкурентной сорбции с цианидным комплексом золота приводит к снижению ёмкости смолы по золоту и к высокой остаточной концентрации золота в жидкой фазе хвостов сорбции. Выполнены исследования по кинетике цианидного выщелачивания двух проб биокека с различным исходным содержанием сульфидной серы. Условия цианирования (без введения анионита) обеих проб были аналогичными: $\text{pH}=10,5-11$; исходная концентрация NaCN равна 1000 мг/л ; $\text{T:Ж}= 1:2,4$. Повышение в пробе биокека недоокисленных форм серы (Ss) с $1,0$ до $1,4\%$ приводит к повышению расхода цианида натрия за 10 ч выщелачивания с $4,8$ до $6,9 \text{ кг/т}$. При этом концентрация роданидов в растворе возросла с 1457 до 2050 мг/л .

Таким образом, содержание недоокисленных форм серы в продуктах, поступающих на цианирование, пропорционально отражается на расходе цианида натрия и концентрации образующихся роданидов.

На рис. 7.4.1. представлена зависимость кинетики образования роданидов от исходной концентрации NaCN , из которой следует, что время практически полного образования роданидов не зависит от концентрации NaCN и составляет $10-12$ часов. При этом отмечено, что скорость цианидного выщелачивания золота выше, чем образование роданидов.

Изучено влияние концентрации роданидов на насыщение сорбентов. При концентрации роданидов в растворе, характерной для переработки окисленных руд ($9,8 \text{ мг/л}$), насыщение анионитов АМ-2Б и PuroGold золотом составило соответственно $6,2$ и $4,6 \text{ мг/г}$. При повышении концентрации роданидов, характерной для переработки биокека (4625 мг/л), насыще-

ние анионитов AM-2Б и PuroGold золотом снижается соответственно в 3 и 2 раза. Проводилась также сравнительная оценка сорбционных свойств анионита и угля при сорбции золота из растворов, полученных при цианировании биокека: исходная концентрация NaCN – 1000 мг/л; pH = 11,04; T:Ж = 1:3; $V_{см} : V_{р-ра} = 1:1000$. Установлено, что влияние концентрации роданидов меньше сказывается при сорбции золота с использованием активированного угля. Так, за время сорбционного цианирования 48 ч насыщение анионита Д-301G составило 4,3 мг/г, а угля 6,7 мг/г.

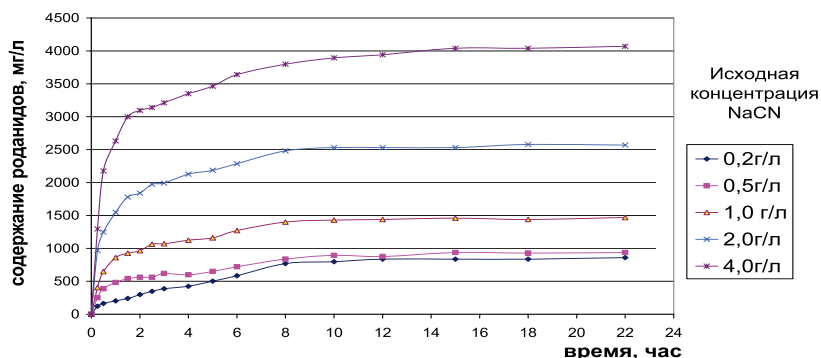


Рис. 7.4.1. Кинетика образования роданидов.

Выполнены исследования по кондиционированию сырья (снижение в нём содержания недоокисленных форм серы и, как следствие, уменьшение концентрации роданидов) обжигом, перед цианированием. В опытах использовали биокек с высоким содержанием сульфидной серы, который отмывали до pH = 4 и фильтровали до влажности W=50%. Обжиг вели в противнях, которые помещали в печи Carbolite CF -24. Вес исходной навески составлял 1кг в пересчёте на сухое вещество. Перемешивание осуществляли вручную через каждые 10-15 мин. обжига. После двух часов обжига пробы направили на сорбционное цианирование в режиме: pH=10,5÷11,5; NaCN=500 мг/л; загрузка смолы 0,5% (в голову процесса); время сорбционного цианирования 16 ч, Ж:Т=2:1.

Установлено, что предварительный обжиг биокека при 600°C в течение двух часов и последующее сорбционное цианирование

нирование огарка обеспечивает: снижение Ss с 6,1 до 0,08%, а Сорг с 1,5 до 0,2%; снижение концентрации CNS^- в растворе с 934 до 1,3 мг/л; повышение извлечения золота на 15,1%, при снижении концентрации золота в жидкой фазе хвостов сорбции с 1,07 до 0,04 мг/л; снижение расхода цианида натрия в 4 раза и извести в 2 раза.

Выполнены исследования по кондиционированию сырья окислительной обработкой в щелочной среде. Показано, что предварительная обработка пульпы кислородом при поддержании его концентрации в жидкой фазе на уровне 20 мг/л в течение 13 часов приводит к снижению расхода цианида натрия на образование роданидов. Извлечение золота на стадии сорбционного выщелачивания практически не меняется.

Для снижения концентрации роданидов проведены работы по кондиционированию водной фазы пульпы путём введения окислителя.

В исследованиях в качестве окислителя использовали персульфат калия. Установлено, что при расходе $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 8 кг/м³ пульпы концентрация роданидов в жидкой фазе пульпы снизилась с 1199 до 9 мг/л, концентрация золота в жидкой фазе хвостовой пульпы уменьшилась с 0,16 до 0,07 мг/л. Учитывая высокую стоимость окислителей и большие объёмы пульп, поступающих на сорбцию, этот метод кондиционирования в производственных условиях малопримемлем.

Совершенствование технологии сорбционного цианирования продукта биоокисления.

На основании исследований по изучению образования роданидов и их участие в конкурентной сорбции выполнено усовершенствование технологии сорбционного цианирования продукта бактериального выщелачивания. Были проведены сначала лабораторные исследования, затем полупромышленные испытания.

Полупромышленные испытания проведены с использованием установки, моделирующей промышленный процесс

противоточного сорбционного выщелачивания продуктов в непрерывном режиме работы. Исходные режимные параметры процесса были приняты по результатам предшествующих лабораторных исследований, выполненных на этих же продуктах полученных при переработке руд месторождений Кокпатас и Даугызтау. Были изучены технологические свойства продуктов биоокисления, испытаны угольные сорбенты от различных производителей, сделан выбор марки угля, рекомендованный для использования в процессе сорбционного выщелачивания продукта биоокисления, определены основные режимные параметры и ожидаемые показатели переработки продукта биоокисления по СІЛ технологии.

Были проведены испытания на продукте питания КЕМИКС текущей добычи с остаточным содержанием сульфидной серы 1,94%. В установившемся режиме получено извлечение Au на уголь 84,6% при удельном расходе NaCN 15 кг/т в расчете на продукт ПТД. Таким образом, можно констатировать, что применение угольно-сорбционной технологии без проведения дополнительных мероприятий по десульфидизации биокеков позволит повысить извлечение Au на 8÷10%. Этот эффект получен за счет оптимизации режимных условий выщелачивания и исключения потерь Au с жидкой фазой хвостов сорбции. По результатам данных работ узел сорбционного цианирования продукта биоокисления, работающий по схеме «Смола в пульпе» переведён на схему «уголь в пульпе».

7.5. Условия обжига и состав продукта биоокисления

Упорные руды месторождений Кокпатас и Даугызтау отнесены к сульфидным рудам. Золото в данных рудах находится в тесной ассоциации с сульфидными минералами (арсенопиритом и пиритом), и для вскрытия такого золота принята технология бактериального окисления сульфидов, при которой золото должно освобождаться и быть доступным для цианистых растворов.

В 2000 году институтом АО «ИРГИРЕДМЕТ» (Россия) были проведены исследования сульфидных руд месторождения Кокпатас. Согласно исследованиям, после окисления сульфидов в продукте ВЮХ остается до 14% неизвлекаемого золота, из которых 12% составляет углистое золото.

Анализ, проведенный специалистами НГМК, показал наличие в рудах месторождений Кокпатас и Даугызтау углистого золота до 15% от общего.

В таблице 7.5.1. представлено содержание углистого золота в рудах месторождений Кокпатас и Даугызтау.

Таблица 7.5.1.

Доля углистого золота в месторождениях Кокпатас и Даугызтау

Месторождение (№ пробы)	Содержание золота в руде, г/т	Доля углистого золота во флотоконцентрате, %
Даугызтау (№117)	3,3	23,4
Кокпатас (№118)	3,2	25,9

Таким образом, можно сделать вывод, что одной из причин низкого извлечения золота является наличие в рудах месторождений Кокпатас и Даугызтау углистого золота неизвлекаемого методом бактериального окисления. Углистое золото можно извлекать с помощью окислительного обжига. Данный фактор при проведении исследований компанией BIOMIN и при проектировании технологии для установки ВЮХ Кокпатас не учитывался.

Исходя из вышесказанного, следует, что для нормализации переработки сульфидных руд в условиях установки Кокпатас необходим универсальный метод окисления флотоконцентрата, который стабильно работает при любых изменениях вещественного состава исходной руды, в т.ч. вскрывает углистое золото.

Анализ данных научно–технической и патентной информации позволил сделать вывод о том, что таким универсальным способом окисления сульфидных концентратов, содержащих углистые вещества, является окислительный обжиг.

Окислительный обжиг флотоконцентрата позволяет исключить все перечисленные недостатки бактериального окисления, однако у него тоже есть недостатки:

- значительное количество отходов в виде трехокси мышьяка;
- образование значительного количества сернистого газа и высокого пылевыноса.

Учитывая положительную роль процесса ВЮХ, связанную с выводом значительной части мышьяка из продукта биоокисления, специалистами НГМК было принято решение о комбинированном варианте окисления сульфидных руд месторождений Кокпатас и Даугызтау. На начальном этапе окисление флотоконцентрата осуществляется по схеме ВЮХ, при котором вскрывается сульфидное золото, значительная часть мышьяка растворяется и затем переводится в твердое состояние в виде нерастворимого скородита (FeAsO_4). Затем продукт ВЮХ с низким содержанием мышьяка подвергается окислительному обжигу, при котором вскрывается углистое золото, окисляется оставшаяся сульфидная сера, уничтожаются продукты метаболизма микроорганизмов. Продукт окислительного обжига направляется на сорбционное цианирование золота из огарка.

Сведений об окислительном обжиге продукта ВЮХ перед сорбционным цианированием не найдено. Поэтому были проведены лабораторные исследования по обжигу биокека и последующему сорбционному цианированию золота из огарков.

Выполнена предварительная оценка эффективности технологии обжига продукта биоокисления. В результате исследований по обжигу продукта биоокисления установлено:

- обжиг продукта биоокисления, полученного из шихты руд месторождений Кокпатас и Даугызтау в соотношении 60 : 40, при температуре 600⁰С в течение 2 часов и последующее сорбционное цианирование огарка обеспечивает повышение передельного извлечения золота с 73,3 до 82,5%; снижение расхода цианида натрия в 2,5 раза; снижение концентрации роданидов в жидкой фазе пульпы с 5000 до 16 мг/л.

В результате проведения промышленных испытаний по обжигу продукта биоокисления и последующему сорбционному цианированию огарков установлено, что определяющее значение на извлечение золота оказывает температура обжига. Наилучшие показатели по извлечению золота из огарка (85-88%) получены при температуре обжига 570-600°C. Для промышленного освоения технологии окислительного обжига продукта биоокисления разработана схема, включающая следующие основные технологические операции: фильтрацию и обжиг биокека в одной обжиговой печи и сорбционное цианирование продуктов обжига. В результате промышленного освоения технологии окислительного обжига продукта биоокисления установлена необходимость предварительной сушки продукта биоокисления перед направлением его в обжиговую печь. Рекомендована сушилка, которая снизила влажность в продукте биоокисления с 35 – 40% до требуемой влажности 12-16%.

Установлено, что приемлемые показатели по извлечению золота из огарка ($E = 83-91\%$) достигаются при питании обжига 5,5 – 7,5 т/ч. При этих нагрузках получаемый в результате обжига огарок содержал $S_s = 0,03-0,1\%$ и $C_{орг} = 0,1-0,3\%$, а хвосты сорбционного цианирования составили 4,4-6,1 г/т. Основной технологической проблемой промышленной установки обжига явился большой пылевынос, составивший 30-40%. Извлечение золота из продуктов пылевыноса значительно меньше, чем из огарка и составляло 50-70 %. При совместном сорбционном цианировании всех продуктов обжига (огарка, пылей циклонов и продукта мокрой очистки барботёра) хвосты сорбционного цианирования возрастали до 8-12 г/т.

Гравитационное выделение недоокисленных сульфидов из продукта биоокисления.

Для снижения содержания остаточной сульфидной серы в продукте биоокисления предложено производить его гидроциклонирование перед сорбционным цианированием, что позволит отделить песковую фракцию, содержащую основную часть недоокисленных форм серы и снизить её негативное влияние на

показатели извлечения в сорбционном процессе. Работы проводились в несколько этапов.

На первом этапе изучался химический и гранулометрический состав продукта биоокисления, распределение Au, $S_{\text{общ.}}$, S_s , As, $C_{\text{орг.}}$, Fe по классам крупности. Установлено, что основная масса Au сконцентрирована в классе – 0,074 мм (97,85%, из них 85,7% в классе – 0,044 мм), 12% S_s находится во фракции +0,074 мм. На втором этапе определялись технологические показатели обогащения на гидроциклонной установке. Продукт биоокисления плотностью 1200 г/л подвергался репульсации с доведением плотности пульпы до 1130 – 1140 г/л, с последующим защелачиванием продукта известковым молоком до pH=6,0. Определялись выход продуктов, содержание в них Au, $S_{\text{общ.}}$, S_s , $C_{\text{орг.}}$, рассчитывалось извлечение Au, $S_{\text{общ.}}$, S_s , $C_{\text{орг.}}$. Гидроциклонированию подвергались две пробы продукта биоокисления с различным содержанием серы сульфидной. Выход продуктов гидроциклонирования – песков и слива составил 42-46% и 53-58% соответственно. При этом извлечение Au в слив гидроциклонов составило 77-83%. Распределение S_s по продуктам гидроциклонирования зависит от его содержания в исходной пробе. Массовая доля S_s в сливе гидроциклона снижается в 1,3 и 2,6 раза соответственно, для проб с исходным содержанием S_s 2,48 и 1,6%. На третьем этапе определялись технологические показатели по фильтрации, обжигу и сорбционному цианированию продуктов гидроциклонирования. Опыты проводили на лабораторной воронке с площадью фильтрации 0,0176 м², при вакууме - 0,3 атм, с использованием полиакрилонитриловой ткани. Перед фильтрованием пульпу подщелачивали известью до заданных значений pH. Постоянные условия: температура 20°C, объём пульпы 1 дм³, исходная плотность пульпы песков 1300 г/л. Установлено, что пески фильтруются с достаточно высокой удельной производительностью, которая возрастает с ростом pH жидкой фазы пульпы.

Обжигу подвергали пески гидроциклона. Обжиг проводили на гранулированном продукте с различной крупностью и с до-

бавками СаО в качестве связующего, в лабораторной вращающейся печи с параметрами: $S=78,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$; $D = 5 \text{ см}$; объём камеры обжига, $V = 1 \text{ л}$. Режим обжига: температура 650°C , время 2,5 -4 ч, расход воздуха 5 л/мин ($20 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{-ч}$).

Сорбционное цианирование огарка проводили в режиме: Т:Ж=1:2, загрузка смолы 3%, время сорбционного цианирования -18 час, исходная концентрация NaCN = 500 мг/л, рН=11. Для сравнения проводили сорбционное цианирование исходного продукта биоокисления, слива гидроциклона, песков гидроциклона без доизмельчения и с доизмельчением до класса $-0,044 \text{ мм}$. Установлено, что основная часть золота и органического углерода переходит при гидроциклонировании в слив. Сорбционное цианирование слива при исходной концентрации NaCN 1000 мг/л и равновесной 700 мг/л обеспечивает извлечение золота на уровне 80% с содержанием золота в хвостах цианирования 6 г/т. Сорбционное цианирование исходных песков (без доизмельчения) при исходной концентрации NaCN 1000 мг/л и равновесной 400 мг/л обеспечивает извлечение золота на уровне 61% с содержанием золота в хвостах цианирования 3,7 г/т. Доизмельчение песков перед цианированием до класса $-0,044 \text{ мм}$ приводит к повышению извлечения золота до 73,7% с содержанием золота в хвостах 2,5 г/т. Обжиг гранулированных песков и последующее измельчение огарка до класса $-0,044 \text{ мм}$ приводит к повышению извлечения золота из огарка до 84÷88% с содержанием золота в хвостах цианирования 1,2÷1,6 г/т.

Установлено, что наибольший прирост в извлечении золота обеспечивает схема с обжигом части песков гидроциклонирования (160 т/сут с получением 136 т/сут огарка при производительности печи обжига 6-8 т/час) и с доизмельчением оставшейся части песков и гранул огарка до класса $-0,044 \text{ мм}$.

7.6. Пенообразование в реакторах биоокисления и их ликвидация

Периодическое пенообразование является проблемой для большинства установок биоокисления в мировой практике, которая также имеет место для установки биоокисления Кокпатас. Пенообразование, при аэрации пульпы, вызвано сочетанием ряда факторов, таких как снижение активности бактерий, изменения в минералогии концентрата, высокая дозировка флотационных реагентов, низкая плотность разгрузки сгустителя флотационного концентрата и т.д.

Опыт, полученный во время эксплуатации установок биоокисления, продемонстрировал возможность применения пеногасителя, подача которого осуществляется через соответствующие системы дозировки на реактора биоокисления.

В то же время химикаты пеногашения дорогостоящи и должны использоваться экономно, насколько это возможно. На проекте Фостервиль (Австралия) установлена система разбрызгивателей, в которой разбавленный пеногаситель может подаваться посредством ряда распылительных сопел на поверхность реактора. Такой метод оказался достаточно эффективным для контроля пенообразования, однако, дополнительная вода от распыскивателей влияла на плотность пульпы в реакторах. Альтернативная система, разработанная и исполь-зуемая на установке биоокисленияФейрвью (ЮАР) представляет собой дозированную подачу пеногасителя в индивидуальные делители потока и конкретные реакторы, в которых происходит избыточное пенообразование. Все эти системы пенногашения эффективны только отчасти и проблему пенообразования в реакторах биоокисления полностью не снимают.

Повышение уровня пены снижает полезный рабочий объём реакторов, что приводит к снижению времени биоокисления и

повышению остаточной серы в биокеке. Усиление пенообразования приводит к выведению металла из процесса за счет флотации его в пенный продукт и накоплению его в поддоне реакторов биоокисления. Возвращение продукта с поддона в процесс биоокисления приводит к увеличению потока пульпы через реакторы, дополнительно уменьшая тем самым время биоокисления, и вызывая повышенный вынос культуры бактерий из реакторов, что также приводит к увеличению остаточной сульфидной серы.

Подача материала поддона реакторов биоокисления по существующей схеме на отмывку в ПТД и сорбцию Кемикс приводит к нарушению работы ПТД (которое в последующем длительное время восстанавливается) и снижению извлечения золота на Кемикс из-за увеличения содержания сульфидной серы и органического углерода в питании Кемикс (пенный продукт обогащен S_s и $C_{орг.}$). Вышеуказанные факторы подтверждают целесообразность пути вывода и отдельной переработки пены с реакторов биоокисления. В данном направлении проводились работы. Нижеприведены результаты испытаний схемы биоокисления флотоконцентрата со съемом пенного продукта и его отдельной переработки (рис.7.6.1.).

Ожидается, что при съеме пенного продукта во время процесса биоокисления происходит концентрирование в нём основной массы $C_{орг.}$, тем самым улучшаются характеристики биокека для дальнейшего сорбционного выщелачивания.

Раздельная переработка пенного продукта по предлагаемой схеме, с высокими показателями, в итоге обеспечивает повышение извлечения золота из флотоконцентрата в целом.

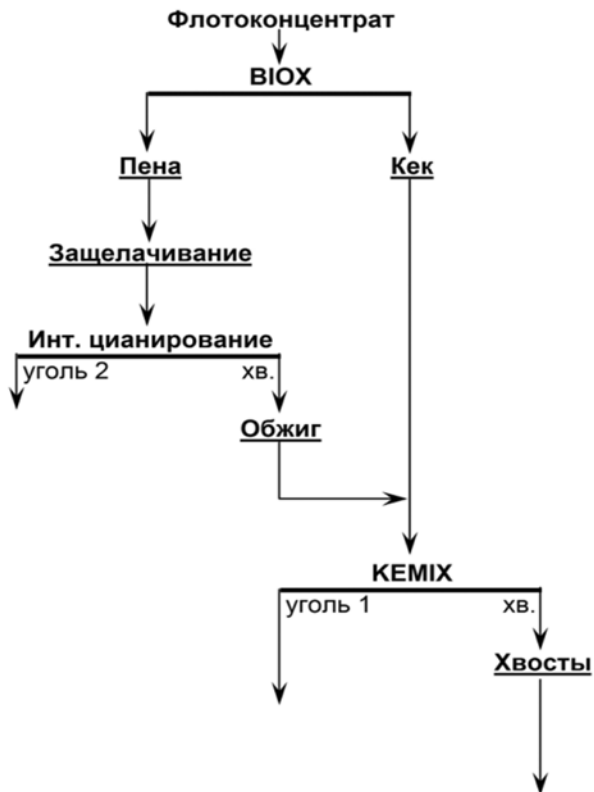


Рисунок 7.6.1. Технологическая схема биоокисления флотоконцентрата со съемом пенного продукта.

1 этап. Имитация схемы в лабораторных условиях.

В лабораторных условиях проведены исследования с полной имитацией схемы, включающей процесс биоокисления со съемом пены и отдельную переработку получаемых при этом продуктов (пенный продукт и биокек). Для этого из реактора первичного окисления была отобрана пульпа в количестве 65 литров и залита в бак «А» (бак биоокисления V=120 л). Произведено моделирование условий биоокисления пульпы. По достижению отсутствия ионов Fe^{2+} в жидкой фазе пульпы в баке «А» начато внесение флотоконцентрата и питательной смеси. Имитируя производственные условия

биоокисления, ежедневно вносили флотоконцентрат в биореактор по 1 литру в течении 48 часов. По истечении 48 часов (первичное окисление) подача флотоконцентрата приостановлена и процесс биоокисления продолжался без внесения флотоконцентрата ещё 48 часов (вторичное окисление). В течении протекания первичного и вторичного циклов окисления интенсивно отбирали пену. Определяли содержание Au и 4-х элементов ($S_{\text{общ.}}$, S_s , $C_{\text{общ.}}$, $C_{\text{орг.}}$) во вводимом флотоконцентрате и исходной пульпе (табл. 8.6.1). По окончании опыта (96 часов) определяли содержание Au и 4-х элементов в продуктах биоокисления (биокек и пенный продукт).

При этом задачей являлось:

1) Изучение показателей биоокисления со съёмом пены с определением характеристик получаемых продуктов (пенный продукт и биокек);

2) Разработка схемы отдельной переработки пенного продукта, для наиболее полного извлечения золота;

3) Изучение показателей сорбционного цианирования отмытого биокека, полученного в процессе биоокисления со съёмом пены;

Таблица 8.6.1.

Исходные данные продуктов биоокисления со съёмом пены

Наименование компонентов	Кол-во, литр	Плотность, г/л	Масса твёрдого		Au г/т	S _s , %	S _{общ.} , %	C _{орг.} , %	C _{общ.} , %
			г/л	все-го, кг					
Пульпа с реактора ТК-12 II очереди	65	1185	124	8,1	14,8	3,8	6,15	1,5	1,72
Питание биореактора, флотоконцентрат	48	1165	252,5	12,1	17,2	13,2	14,3	1,4	1,99
Пена, после 96ч.	5,1	1244	270	1,4	108,4	11,3	14,65	7,92	8,47
Биокек, после 96ч.	97	1206	168,5	16,3	11,6	1,1	7,21	1,1	1,48

При биоокислении со съёмом пены получены следующие продукты:

Пульпа пены: выход 7,8%, Au – 108,45 г/т., Ss – 11,37%, $C_{\text{орг.}}$ – 7,92%;

Биокек: выход 92,2%, Au – 11,64 г/т., Ss – 1,12%, $C_{\text{орг.}}$ – 1,08%;

На пульпе пенного продукта, полученного с бака «А», провели интенсивное сорбционное цианирование.

Условия интенсивного сорбционного цианирования пенного продукта:

C_{NaCN} – 20 000 мг/л, с поддержанием С;

Т:Ж = 1:2,4; рН – 10,5-11,0;

10% угля от объёма пульпы;

Время сорбции – τ = 32 ч.

Хвосты интенсивного сорбционного цианирования обожгли при температуре $T=550\div 650$ °С, $\tau=2$ ч, огарок подвергли цианированию в условиях КЕМИКС.

Условия сорбционного цианирования огарка хвостов интенсивного цианирования:

C_{NaCN} – 3000 мг/л, с поддержанием в течении 4 часов;

Т:Ж = 1:2,1; рН – 10,5÷11,0;

6% угля от объёма пульпы;

Время сорбции – τ = 16 ч.

Биокек бака «А», после съёма пены, также подвергли сорбционному цианированию. Результаты представлены в таблице 8.6.2.

Для сравнения, неоднократные опыты по биоокислению флотоконцентрата в баке «А» без съёма пены, в разные периоды времени показали следующие результаты: Ss=2,0÷3,0%, $C_{\text{орг.}}$ =1,5÷2,5%, хвосты цианирования на сорбцию = 4,0÷5,0г/т.

Анализируя биокек, полученный при биоокислении со съёмом пены, в сравнении с биокеком без съёма пены, можно сделать вывод об улучшении его характеристик для сорбции, за счёт снижения содержания Ss и $C_{\text{орг.}}$ в биокеке.

Таблица 8.6.2.

Результаты цианирования продуктов биоокисления со съёмом пены

№ п/п	Наименование пробы	Содержание эл-в в исх. пробе			Аи в твердой фазе хвостов, г/т	Аи в ж. фазе хвостов, мг/л	Е извл., %	Примечание
		Аи, г/т	Ss, %	C _{опт.} , %				
1	Пена после 96ч. (после зашелачивания)	80,6	6,3	5,7	12,64	0,058	84,3	Расход СаО=364,7кг/т, NaCN=77,9кг/т.
2	Огарок хвостов интенсивного цианирования	15,1	0,2	0,1	3,84	0,067	74,5	рН при распульповкеогарга =11,5, NaCN=4,2кг/т.
3	Биоек после 96ч.	11,6	1,1	1,1	1,64	0,077	85,9	Расход СаО=11,3кг/т, NaCN=11,2кг/т.

Повышенное содержание Ss и $C_{орг.}$ в пульпе пены принуждает к применению более жёстких условий цианирования (C_{NaCN} – 20 г/л, продолжительность процесса – более 30 ч.). При этом степень извлечения золота достигает 84,3%. Тем не менее, высокое содержание золота в пенном продукте не позволяет добиться чистых сбросных хвостов интенсивного цианирования за одну операцию (табл. 8.6.1). Требуется проведение обжига хвостов интенсивного цианирования для удаления Ss и $C_{орг.}$ и последующего направления обожжённого продукта на сорбцию КЕМИКС, при этом степень извлечения из огарка достигает 74,5%. Извлечение из пенного продукта за две операции – более 90,0%.

Таким образом:

- 1) Съём пены с биореакторов улучшает показатели сорбции биокека за счёт снижения в нём содержания Ss и $C_{орг.}$, что приводит к снижению содержания золота в хвостах сорбции биокека;
- 2) Раздельная переработка пенного продукта при условии обжига хвостов интенсивного цианирования обеспечивает наиболее полное извлечение золота, которое достигает более 90%.

II этап. Работа с пенным продуктом из промышленных реакторов биовыщелачивания.

Для изучения характеристик пенного продукта и испытания предлагаемой схемы его переработки было отобрано 200 литров пульпы пенного продукта из первичных реакторов I очереди (с 8-ми первичных реакторов усреднённая проба).

Изучение плотности пульпы пенного продукта.

Отбор пробы пены из биореакторов производился пластмассовыми вёдрами $V=10$ л. Ведро на верёвке опускали в пенную зону реактора, при этом малый вес тары предотвращал захват пульпы из-под слоя пены. Наполненное доверху пеной ведро с силой ударяли дном об поверхность деревянной отметки (пола) участка биоокисления, при этом пена разрушалась, уменьшаясь в объеме примерно в 10 раз. Оставшаяся в ведре пульпа содер-

жала многочисленные мелкие пузырьки воздуха, окончательное разрушение которых производилось при перемешивании с добавлением пеногасителя трибутилфосфат.

Таким образом, было отобрано 200 литров пульпы пены. Плотность пульпы определяли в каждом ведре, от 1200 до 1280 г/л, средняя $\rho = 1235$ г/л.

Исходные данные усреднённой пробы пульпы представлены ниже:

Плотность пульпы – 1235 г/л, масса твёрдой фазы – 247 г/л, жидкой фазы – 818 г/л, объём жидкой фазы – 735 мл/л, плотность жидкой фазы – 1112 г/л, удельный вес твёрдой фазы = 2,3 кг/дм³.

Крупность твёрдой фазы пенного продукта составила 98,7% класса минус 0,044 мм. Полученную пульпу защелачивали известковым молоком Т:Ж=1:1, после защелачивания плотность пульпы получилась $\rho = 1270$ г/л.

В результате изучения плотности пульпы пены и плотности пульпы после защелачивания можно сделать вывод об отсутствии необходимости сгущения пульпы пенного продукта. Пульпу пенного продукта, после защелачивания можно напрямую направить на интенсивное цианирование без сгущения.

Изучение химического состава твёрдой фазы пенного продукта.

В результате спектрального, химического и масс-спектрометрического анализов данной пробы было установлено, что продукт относится к гетерогенной, по химическому составу, золото – алюмосиликатно – сульфидно – силикатно – углеродисто - карбонатной геохимической системе. В данной геохимической системе содержатся уникальные концентрации золота и серебра. По данным и пробирного и масс-спектрометрического анализов установлено золото от 98 до 150 г/т, в среднем 121,7 г/т, серебра от 211,8 до 240,0 г/т, в среднем 230,0 г/т. Кроме этого в этих продуктах установлены высокие кларковые содержания В, Ni, Си, Zn, Se, Мо, Cd, In, Те, Re, Тl,

Bi, U, Th. Сумма редкоземельных элементов составляет 320 г/т. Содержание серы сульфидной составляет 13,07%, $C_{орг.}$ - 12,95%.

Матрица данного продукта представлена гидрослюда-каолинит-хлорит-антраксолит-кальцит-доломит-пирит-арсенопиритовой минеральной системой. В основном это уникальная глинисто-углеродистая минеральная система, где содержание суммы флотоактивных глин достигает 90%. $C_{орг.}$ - 12,95% (табл. 7.6.3).

Таблица 7.6.3.
Минеральный состав пенного продукта

№	Минерал	Содержание в %
1.	Кварц	9,2
2.	Калишпат	6,1
3.	Плагиоклаз	4,2
4.	Монтмориллонит	4,3
5.	Гидрослюда	80,0
6.	Каолинит	15,7
7.	Хлорит	1,8
8.	Сумма глинистых минералов	90,7

Матрица пенного продукта является ультра тонкодисперсной микро, наносистемой, которая и объясняет данный феномен, как нового техногенного минерального сырья. Общеизвестно, что в процессе деструкции вещества микронные минералы и наночастицы стремятся к амортизированному состоянию, меняются их физико-химические свойства, которые напрямую зависят от размера частиц. Причина изменчивости свойств микро и нанообъектов полностью зависит от поверхностных свойств неупорядоченных или специфически упорядоченных состояний химических связей на границе зерна и во всем их объеме.

Необходимо отметить, что образование пенного продукта связано с быстро протекающими процессами, что очень важно при формировании данного феномена.

Изучение выхода пенного продукта.

Для изучения данного вопроса проводилось опробование одного первичного реактора биоокисления.

По периметру бортов реакторов были установлены желоба для сбора пены с последующим направлением продукта в специальный контейнер для дальнейшей работы с ней. Желоба были изготовлены из легких кислотостойких материалов — тонколистовая нержавеющая сталь. Уровень бортов желобов выполнен выше уровня бортов реакторов. Предусмотрена подача воды в желоба, для гашения пены.

Суточный выход пены составляет $15,5 \text{ м}^3/\text{сут}$ с одного первичного реактора. Содержание твёрдого в пульпе пены 134 г/л . Вес твёрдой фазы пены: $P=15,5 \text{ м}^3/\text{сут} * 0,134 \text{ т/м}^3 = 2,1 \text{ т/сут}$ (твёрдого).

В период опробования установлена плохая фильтруемость пенного продукта. При этом проблемы с плохой фильтруемостью пены можно снять за счёт защелачивания известковым молоком.

Фильтрацию пены проводили на воронке Бюхнера, с использованием фильтровальной ткани «бельтинг», под вакуумом - $0,5 \text{ атм}$. Диаметр фильтровальной воронки $16,5 \text{ см}$, площадь фильтрации $S = 21,4 * 10^{-3} \text{ м}^2$. Объём пульпы пены, подаваемой на фильтрацию, составлял 1 л ($1 * 10^{-3} \text{ м}^3$). Результаты опытов по фильтрации представлены ниже (табл.7.6.4):

Таблица 7.6.4.

Результаты опытов по фильтрации пены

Фильтруемый продукт	Время фильтрации, час	Производительность фильтрации.	
		$\text{м}^3/\text{м}^2 * \text{ч}$	$\text{г} / \text{м}^2 * \text{ч}$
Исходная пена (pH=1,2)	3,2	$1,5 * 10^{-2}$	$1,6 * 10^{-2}$
Защелоченная пена (pH= 7,5)	0,5	$9,6 * 10^{-2}$	$1,7 * 10^{-2}$

Как видно из результатов защелачивание пенного продукта до рН - 7,5 приводит к повышению производительности фильтрования примерно в 10 раз.

На пробе пенного продукта с реактора биоокисления проведён сокращенный рациональный анализ на формы нахождения золота. При этом установлено, что цианируемого золота в нем 52,2%, тонковкрапленного в породу (практически нецианируемое) 13,7%, а остальное количество золота можно извлечь с применением специальных методов обработки - обжиг; цианирование в жестких условиях и т.п.

Для полноты исследований был изучен вариант прямого обжига пенного продукта. Пенный продукт защелоченный до рН = 7,5 после сушки подвергали окислительному обжигу в режиме: время - 2ч, температура 600°C, перемешивание в противнях. Сорбционное цианирование полученных огарков проводили в режиме: $[\text{NaCN}] = 500$ мг/л; рН=11; загрузка сорбента 10%; время - 20 ч. Сорбционное цианирование огарка после окислительного обжига защелоченного пенного продукта обеспечивает извлечение золота. $E = 83,4\%$.

Таким образом, проблему пенообразования в реакторах биоокисления можно решить путём вывода пенного продукта и его отдельной переработкой. При этом, предлагаемая схема требует решения ряда технических вопросов, после чего она может иметь практическое значение.

ГЛАВА VIII.

ЗАРУБЕЖНЫЙ ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ БИОВЫШЕЛАЧИВАНИЯ

8.1. Современное состояние по созданию промышленных технологических линий бактериального окисления сульфидов

Технологический процесс BIOX, в котором происходит предварительная обработка упорных сульфидных золотосодержащих руд, был разработан с целью увеличения экономической эффективности и степени извлечения золота в металлургическом процессе. Золото в сульфидных рудах заключено в сульфидных минералах, которые препятствуют выщелачиванию золота цианидом. Технологический процесс BIOX разрушает сульфидные минералы и высвобождает золото для последующего цианирования, увеличивая, таким образом, степень его извлечения.

Права на технологический процесс, который применяется в промышленных масштабах уже более 30 лет, принадлежат компании Biomin Technologies SA, дочерней компании Gold Fields Ltd. Однако, первоначальные исследования и разработка технологического процесса были осуществлены компанией Gencor Process Research (в настоящее время BHP Billiton), в ее технологическом центре в Йоханнесбурге.

Технология BIOX начиналась с полупромышленной установки производительностью 10 т в сутки концентрата, работающей параллельно с обжигowymi печами Эдвардса на предприятии Фейрвью в Южной Африке. Впоследствии технология BIOX, продемонстрировав свою надежность в эксплуатации, вытеснила обжиговые печи Эдвардса. Сегодня завод Фейрвью работает с использованием только технологии BIOX и является экспериментальной базой компании BiominTechnologies SA.

В настоящее время эксплуатируются десятки установок BIOX – в Южной Африке, Гане, Китае, Австралии, Казахстане, Узбекистане и других странах.

В данной главе приведена информация о работе заводов осуществляющих переработку упорных руд с использованием технологии ВЮХ. Информация включает в себя сведения о наименовании, местонахождении и принадлежности предприятия, масштабах производства и характеристике перерабатываемого сырья.

Приведена используемая технологическая схема и аппаратное оформление, характерные особенности отдельных предприятий и проблемы возникшие при эксплуатации, пути их решения.

Наряду с зарубежными предприятиями описана работа завода пользователя технологии ВЮХ в Узбекистане. С целью получения более полного представления о возможных проблемах переработки упорных руд, на примере проекта Кокпатас, приведена подробная информация о работах проведенных для улучшения показателей завода.

Завод «Фостервиль» (Австралия)

Золотой рудник Фостервиль, расположен в 20 км к востоку от г. Бендиго в штате Виктория (Австралия), принадлежит компании «Northgate Minerals Corporation». Первоначально завод перерабатывал окисленные руды, а с 2001 г. акцент был сделан на переработку сульфидных руд.

В настоящее время на заводе перерабатывают сульфидные руды, применяя технологию ВЮХ, производительность составляет 211 т/сутки по концентрату (рис. 8.1.1). В рудах этого месторождения золото встречается в ассоциации с сульфидами, которые представлены арсенопиритом (80%) и пиритом (20%), характерной особенностью этих руд является наличие сурьмы – в форме крупнозернистого стибнита (Sb_2S_3). Также в рудах присутствует углистый черный сланец в виде вкраплений, по причине которого при металлургической переработке возникает большая проблема, такая как прег-роббинг на сорбции СІЛ (уголь-в-пульпе).

Схема рудоподготовки включает дробление на щековой дробилке с одной подвижной щекой (80% <150 мм), измельчение руды с производительностью по питанию цикла измельчения

100÷120 т/час (диаметр шаров 125 мм) и последующее разделение на гидроциклонах (80% кл. 80 мкм).

Обогащение производится по флотационной схеме, включающей 2 флотомашины -основной, 4-контрольной V=75м³ и 5х4,3м³ камеры перечистой флотации. Выход флотоконцентрата составляет 8÷10%. Концентрат перечистой и основной флотации подается в питание BIOX через сгуститель, в котором сгущается до 45÷50% по твёрдому.

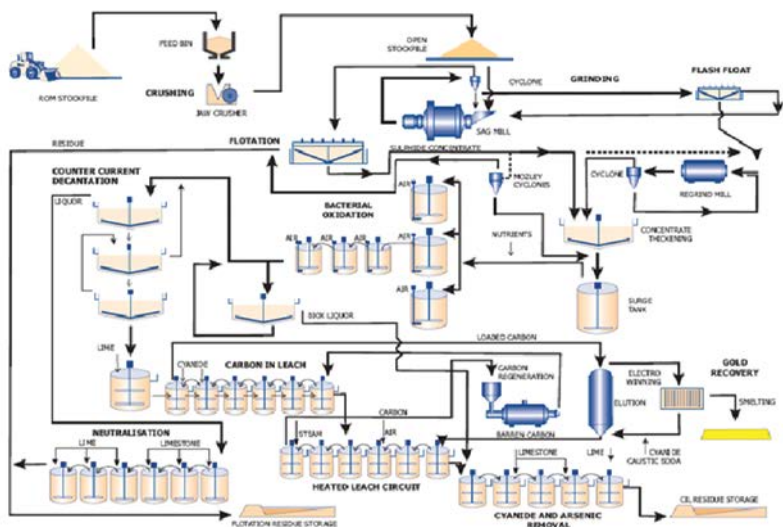


Рис. 8.1.1. – Технологическая схема завода Фостервиль.

Процесс биоокисления включает 3 первичных (параллельно) и 3 вторичных (последовательно) реактора с нормой подачи питания 8,8 т/ч, при содержании сульфидов 20%. В реакторах BIOX (900 м³) при продолжительности обработки 4,8 дней достигается 95% окисления, при этом потеря массы составляет до 15%. Рабочая температура в первичных реакторах – 43 °С.

Продукт биоокисления подвергается противоточной декантации (ПТД) последовательно в 3-х сгустителях диаметром 9 м. Отмытый биокок после сгустителя ПТД подается на сорбцию в количестве 6÷8 т/ч, с содержанием потвердому 28÷36%. Концентрация растворенного Fe снижается с 20÷50 г/л до 0,5÷2,0 г/л.

Верхний слив после декантации направляется на нейтрализацию в 6 баках по 105м³, куда подается известняковая пульпа до рН-4. После нейтрализации продукт смешивается с хвостами флотации и затем складировается в хвостохранилище.

Сорбция производится по технологии СІЛ (уголь в пульпе), растворение золота происходит при расходе NaCN 15,5 кг/т питания БИОКС. Насыщенный уголь после сорбции поступает в узел десорбции, электролиза и реактивации угля. Хвосты сорбции, после обезвреживания, складировются в хвостохранилище.

На заводе Фостервиль реализован ряд технологических приемов, которые представляют интерес для других заводов пользователей технологией биоокисления:

1. При нейтрализации верхнего продукта сгустителей ПТД отмывки биокека, для экономии известняка (гашеной извести), используют хвосты флотации с высоким рН.

2. Завод Фостервиль столкнулся с проблемой высокого содержания стибнита (свыше 14%) во флотоконцентрате, который подавался в контур ВІОХ. Повышенная концентрация стибнита привело к обильному пенообразованию в реакторах и «вымыванию» бактерий, для восстановления активности которых потребовалось длительное время. После проведения мониторинга процесса было установлено, что завод Фостервиль способен перерабатывать до 9% стибнита в питании ВІОХ при проектной норме подачи и с обеспечением 95% степени окисления.

3. Тонкое золото, освобождаемое при окислении в био-реакторах идет через верхний слив ПТД на нейтрализацию и сброс, что приводит к общим потерям золота до 2÷4%. На заводе эту проблему решили добавлением на узле ПТД танина квебрахо*, который наподобие гидрооксида железа является коллектором свободного золота и снизил первоначальные потери золота на 40÷70%. Кроме того, для дополнительного извле-

* *quebracho* - 1) квебрахо, квебраховое дерево (вид южноамериканских деревьев с очень твердой древесиной); 2) дубильный экстракт из коры квебрахо.

чения вымытого тонкого золота, идущего на нейтрализацию, используется метод физического гравитационного обогащения (центрифуга AlfaLaval 15000 G при 6770 об/мин.), который повышает извлечение золота, идущего на нейтрализацию до 95%.

4. Рудное тело рудника Фостервиль содержит природный уголь, который попадает во флотационный концентрат. Природный уголь адсорбирует растворимое цианидами золото в контуре СІЛ посредством прег-роббинга – проявление характеристик сорбционной активности. Для снижения влияния природных сорбентов на заводе используют циклоны Мозли. При этом 60% угля содержащегося во флотоконцентрате переходит в верхний продукт циклона Мозли для механического удаления угля из флотационного концентрата, до подачи в установку ВЮХ. Несмотря на то, что потери золота со сливом циклона составляют 2÷4%, данный процесс внедрен в производство, так как за счет снижения содержания угля извлечение на сорбции СІЛ увеличивается на 30%.

5. Процесс биоокисления максимально разрушает сульфидные минералы, но не позволяет подавить сорбционную активность природного угля. Вследствии попадания продукта биоокисления с высоким содержанием природного органического угля в процесс сорбционного выщелачивания (СІЛ), потери золота с хвостами сорбции достигали 30%. В 2009 году на заводе Фостервиль введен в эксплуатацию процесс горячего выщелачивания хвостов сорбции, который позволил доизвлекать из хвостов СІЛ до 40% золота. Впоследствии данный процесс получил название HiTeCC (High Temperature Caustic Conditioning – обработка щелоком высокой температуры). Данный процесс обеспечивает доизвлечение золота из хвостов цианирования при переработке продуктов содержащих природный органический уголь (за счет десорбции золота из органического угля при горячей щелочной обработке).

Золоторудные месторождения Богосо/Престеа (Гана)

Золоторудное месторождение Богосо расположено немногим более 6 км от одноименного города, в 200 км от столицы Ганы г. Аккра и принадлежит компании Golden Star (Bogoso/Prestea) Ltd являющейся дочерней компанией фирмы Golden Star Resources. Запасы золотых руд добываемых открытой разработкой рудников Богосо и Престеа на конец 2006 года составляли около 42 млн. т, при среднем содержании 2,74 г/т. Эти запасы на 80% состоят из упорных сульфидных руд, представленных такими сульфидными минералами как пирит, арсенопирит и мышьяковистый пирит (пирит с мышьяком в твердом растворе).

Переработка сульфидных руд была начата в феврале 1991 года по схеме флотации и обжига флотоконцентрата, с последующим выщелачиванием в контуре CIL (уголь в пульпе). В январе 1994 года переработка сульфидных руд прекращена в основном из-за выхода из строя обжиговой печи, а также экологических проблем, связанных с захоронением мышьяка и низкого коэффициента извлечения из флотоконцентрата по схеме прямого цианирования. Впоследствии завод перерабатывал окисленные и руды переходной зоны до марта 2007 года, когда была запущена схема биоокисления с одновременным расширением завода для переработки сульфидной руды

Первые испытания на пригодность концентрата Богосо к биоокислению были проведены в 1996 г., результаты которых были положительными. А в 1998 г. проведены непрерывные испытания на полупромышленной установке BIOX, в лаборатории SGS – Lakefield Research Africa на двух валовых пробах концентрата с месторождений Богосо/Престеа.

В июне 2005 г. началось строительство завода по переработке сульфидных руд (3,5 млн. т/год). Через год начались работы по выращиванию инокулянта и пусконаладке установки BIOX, а в середине 2007 г. был получен первый слиток, полученный в результате переработки на установке BIOX.

Описание схемы завода:

Руда крупностью до 500 мм фронтальным погрузчиком подается на конусную дробилку 60"х89" Fuller Traylog производительностью 2000 т/ч. Дроблёный продукт, крупностью 80%-120мм складировается в бункер ($V=25$ тыс.т.) и далее посредством вибропитателя подается в мельницу полусамоизмельчения 22"х26" ($P=5,5$ МВт).

Мельница полусамоизмельчения работает в открытом цикле, в то время как мельница второй стадии измельчения работает в замкнутом цикле с батареей гидроциклонов. Пески гидроциклонов направляются на флеш-флотацию, хвосты которой возвращаются на доизмельчение. Верхний слив гидроциклонов, через грохот – щепоуловитель, после смешивания с флотореагентами в контактных чанах, разделяется на два потока и самотёком направляется в процесс флотации. Каждая цепочка флотации состоит из 2-х камер основной флотации и 4-х контрольной флотации. Концентрат контрольной флотации из обоих потоков подается на 5-ти камерную перечистную флотацию. Концентрат с флэш-флотации, основной и перечистой флотации классифицируется на гидроциклонной установке, и нижний продукт подается на доизмельчение. Верхний слив гидроциклонов и доизмельченный флотокон-центрат (80% 45мкм) сгущается до 50% твердого и поступает в уравнивательный бак сырья (УПС) $V=1130\text{м}^3$ для участка ВЮХ.

Участок биоокисления состоит из двух модулей по семь реакторов каждый. Конфигурация реакторов в каждом модуле: четыре первичных (параллельно) и три вторичных (последовательно), при этом четвертый первичный реактор соединён по гибкой схеме и может использоваться в качестве вторичного. На заводе Богосо установлены самые большие реакторы биоокисления $V=1500\text{м}^3$.

Концентрат подается на два модуля ВЮХ посредством регулируемых насосов, оснащенных системой автоматического разбавления. Пульпа высокой плотности из УПС разбавляется до 20% твердого путем впрыскивания технологической воды в приемную линию насоса и подается в распределитель пульпы, находящийся наверху реакторов ВЮХ. Делитель потока равномерно делит подаваемую пульпу между 4 первичными реакто-

рами. Питательная смесь подается вместе с концентратом, поступающим в первичные. Верхний продукт из первичных идет во вторичные реакторы, работающие последовательно.

Температура культуры BIOX регулируется автоматически около 40°C температурными регулирующими клапанами установленными на трубопроводе подачи воды охлаждения на змеевики, а тепло удаляется через теплообменники в градирнях.

Продукт биоокисления из последнего вторичного реактора обоих модулей промывается последовательно в трех сгустителях (Outokumpu Ø14 m) противоточной декантации (ПТД). Кислый раствор верхнего продукта ПТД нейтрализуется в контуре нейтрализации до уровня pH 7,0. Нейтрализованные стоки сгущаются и обрабатываются в сгустителе контура оборотной воды (КОВ) для повторного использования на заводе. Нижний продукт ПТД доводится до уровня pH 10,5 известковым молоком и затем подается в контур сорбции СП (уголь-в-пульпе) (рис.8.1.2.).

Проектная производительность завода составляет 822 т/сут, питание BIOX содержит до 20,6% сульфидной серы и 2,6% мышьяка (36,5% пирит и 5,7% арсенопирит) (табл. 8.1.1).

Продолжительность обработки 5 дней с достижением общего окисления сульфидной серы до 93%.

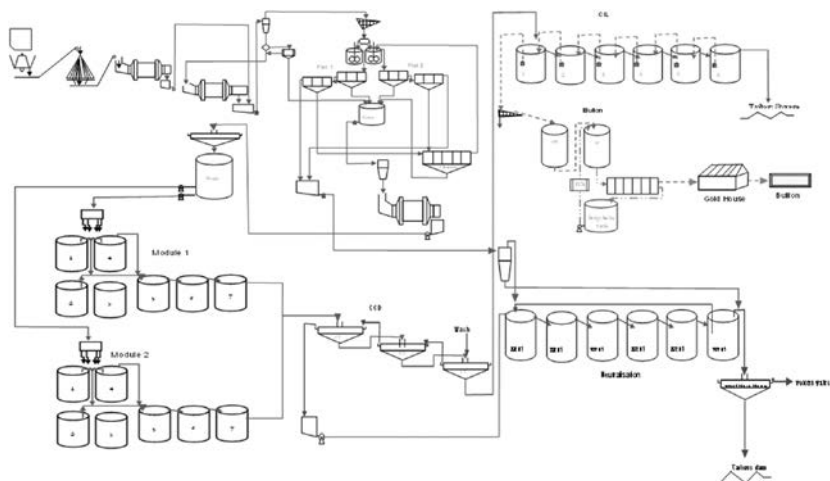


Рисунок 8.1.2. Технологическая схема завода Богосо.

Завод Богосо при работе столкнулся со значительными проблемами, вследствие чего редко достигал проектной мощности.

Таблица 8.1.1.
Основные показатели работы завода Богосо

Параметр	2011 среднее значение	
	Проектный	Фактический
ВIOX тоннаж концентрата в питании (т/сут)	822	419
ВIOX окисление сульфидов (%)	93.0	85.3
ВIOX извлечение на сорбции CIL/CIP (%)	88.0	87.8

Проблемы заключались, как на многих аналогичных заводах очень уязвимого характера, в следующем:

- Колебания качества подаваемого материала на биоокисление из-за разнообразия состава измельчаемой руды;
- Механические повреждения редуктора и вала мешалки (оборудования биоокисления);
- Перебои с энергоснабжением, значительно влияющие на работу реакторов;
- Чрезмерное пенообразование – закачивание пены прямо в контур ПТД;
- Размер частиц концентрата в УПС крупнее проектного.

Применив принципы шихтования руды, добились увеличения извлечения на флотации с 70% до 88%, и увеличение сквозного извлечения по заводу с 60% до 75%. Этому так же способствовало обнаружение положительной корреляции между окислением сульфидов и извлечением на сорбции CIL. Для повышения степени окисления сульфидной серы на Богосо ведутся работы над улучшением гран.состава флото-

концентрата в питании ВЮХ в сторону увеличения класса минус 44 мкм.

Наряду с этим специалисты Богосо нашли интересные решения для экономии реагентов. А именно применили двухстадийную схему нейтрализации кислых растворов ПТД, на первой стадии хвостами флотации, на второй стадии доводили рН до уровня 7,0 известковым молоком. Хвосты флотации при этом классифицируются на гидроциклонах, нижний слив которого идёт на хвостохранилище, а верхний слив на нейтрализацию ПТД.

Также, для снижения потерь золота со сливами ПТД, запланировано применение таннин в качестве коагулянта при сгущении.

Обращает на себя внимание установка резервного электрообеспечения – дизельная электростанция GENSER (10 МВт), обеспечивающая эксплуатацию 2-3 воздуходувок во время перебоев с электроэнергией.

Wiluna Gold Mine, рудник Вилуна (Австралия)

Золотоизвлекательный завод Вилуна расположен примерно в 1000 км к северо-востоку от г. Перт, шт. Западная Австралия. Добыча сульфидной руды ведется из Восточного карьера, известного своими историческими подземными работами (шахтная добыча золота).

Завод ВЮХ проекта Вилуна (рис. 8.1.3), производительностью 158 т/сут концентрата, запущенный в эксплуатацию в 1993 году, был законсервирован и повторно запущен в эксплуатацию в 2009 году. Причиной было истощение запасов доступного рудного сырья Восточного карьера East Pit. В конце мая 2009 года было создано новое устье для доступа к рудному телу East Lode North.

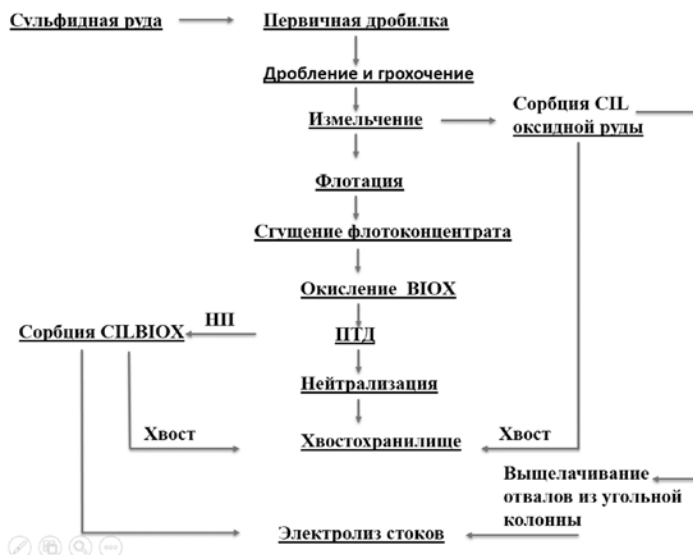


Рис. 8.1.3. Технологическая схема бактериального окисления Вилуна.

Руда подается фронтальными погрузчиками в питательный бункер. Дробление производится в три стадии, до крупности – 13 мм. На I стадии установлена щековая дробилка, на II и III стадиях конусные дробилки. Дроблёная руда разделяется на два шихто-вочных склада, при формировании одной, со второго склада руда вывозится на измельчение другим фронтальным погрузчиком.

Цикл измельчения состоит из двух шаровых и одной стержневой мельницы. При этом одну из шаровых мельниц можно использовать в замкнутом цикле с гидроциклонами (6x250 мм циклонов Warman) в случае необходимости отдельной переработки окисленной руды (в течении определенного времени завод перерабатывал старые хвосты ВЮХ в качестве окисленного материала).

Блок из шаровой и стержневой мельницы работают с гидроциклонной установкой из 8-ми циклонов Ø 250 мм. Содержание класса – 75 мкм в сливе поддерживается на уровне 72÷80%, который через грохот-щепоуловитель с ячейками 1 мм, поступает

в бак для доведения рН до 8,35 при помощи гашеной извести. Далее пульпа самотеком подается в первую камеру флотомашин WEMCO 120 (8,5 м³), пена из которой поступает в сгуститель, как конечный концентрат, а камерный продукт поступает на 2-ю основную флотацию (2 камеры) и затем на контрольную операцию (6 камер). Концентрат контрольной операции является питанием перечистных флотомашин AGITAIR 48 (4x1,15 м³). Камерный продукт перечистой направляется в питание основной флотации, а камерный продукт после контрольной флотации (хвост) является питанием сорбции окисленной схемы. Концентрат основной и перечистой флотации поступает в сгуститель флотоконцентрата.

Сгущенный флотоконцентрат плотностью 1500÷1600 г/л подается в уравнительные резервуары узла подачи сырья (УПС) ВЮХ. Проектная производительность установки ВЮХ составляет 158 т/сут, при норме подачи сульфидов – 32 т/сут. С уравнительных резервуаров пульпа подается в делитель потока ВЮХ, куда же и выпрыскиваются питательные вещества (NPK – азот, фосфор и калий – 2,01:0,5:4). С делителя потока пульпа равномерно распределяется по пяти первичным реакторам. Из первичных реакторов пульпа эрлифтом перекачивается в первый из четырех вторичных реакторов, соединённых последовательно. Общее время окисления составляет 5 суток, степень окисления 94%. Все реакторы практически идентичны, рабочий объём их составляет 471 м³, в первичных реакторах установлено по восемь пучков змеевиков охлаждения, в первых двух вторичных – по шесть и в последних двух четыре пучка. Рабочая температура пульпы в реакторах 44°С. Рабочий уровень рН в первичных реакторах составляет 1,2-1,4, а во вторичных – 0,8-1,0. Первичные реактора выполнены из обычной стали с резиновой гуммировкой, вторичные из стали марки SAF2205.

Из последнего реактора продукт биоокисления (биокек) поступает во второй сгуститель противоточной декантации (ПТД), первый при этом используется как осветлитель. Всего в контуре ПТД четыре сгустителя Ø10,5 м мощностью приво-

да 0,18 кВт. Верхний слив первого сгустителя направляется в контур нейтрализации, а нижний слив последнего – на сорбцию (уголь-в-пульпе) сульфидной схемы.

Контур нейтрализации состоит из шести баков $V=104,5 \text{ м}^3$, с мешалками. Нейтрализация производится известняком до рН не менее 5,5.

Участок сорбции разделен на две линии – сульфидная и окисленная.

Окисленная сорбционная схема рассчитана на работу с хвостами флотации. Контур состоит из 8 пачуков $V=700 \text{ м}^3$, два первых используются для предварительного цианирования, с подачей известкового молока для поддержания рН на уровне 10,0. Последующие шесть сорбционных пачуков работают по противоточной схеме. Посредством эрлифтов и межстадийных грохотов (по два в каждом пачуке) уголь перемещается от последнего к первому пачуку. Насыщенный уголь из первого сорбционного пачука эрлифтом подается в грохот для насыщенного угля.

Сульфидная сорбционная схема состоит из шести открытых реакторов $V=250 \text{ м}^3$, с импеллерной мешалкой. Реакторы расположены ступенчато, каждый последующий ниже предыдущего на 0,7 м. Первый реактор используется для защелачивания, с доведением рН до 10,5 известковым молоком. После защелачивания пульпа самотёком поступает во второй реактор, куда подается раствор цианида, для поддержания необходимой концентрации раствора цианида подаётся и в третий реактор. Свежий (отрегенерированный) уголь подается в последний реактор и посредством эрлифта и межстадийного грохота перекачивается противотоком пульпе до второго реактора. Из второго реактора насыщенный уголь эрлифтом подается в грохот на промывку, работающий попеременно на угле из сульфидной и окисленной схем сорбции. Растворы после промывки угля так же попеременно поступают в «голову» сульфидной или окисленной схем.

Отмытый от пульпы насыщенный уголь поступает в узел десорбции и электролиза, после чего регенерируется при $650\div 750^\circ\text{C}$ в регенерационной печи и возвращается назад на сорбцию.

Гуйчжоу, завод Джинфень (Китай)

Месторождение Джинфень, принадлежащее Австралийской компании Sino Gold Ltd., расположено на юго-западе Китая, в уезде Чжэньфын провинции Гуйчжоу и оно одно из самых крупных в Китае. Данное месторождение является крупным представителем (с запасами золота более 100 т) экономически важного геолого-промышленного типа пластовых и субпластовых месторождений джаспероидных руд в породах терригенно-карбонатных (и карбонатных) формаций. По данным ИАЦ «Минерал», а также компании Sino Gold Ltd., месторождение локализовано в расланцованных известняках, чередующихся с алевролитами. Приурочено оно к структурной «связке парных разломов» (tolink two majorth rustfaults), на важное рудовмещающее значение которых в своё время обращал внимание большой знаток золоторудных месторождений Н.И. Бородаевский (1948). Крутопадающие рудные тела локализованы в зоне дробления двух сближенных секущих разломов. На значительной глубине (в интервале 400÷750 м от современной поверхности) от них отделяется серия пластовых рудных залежей. В структурной «связке» рудовмещающих разломов заключено 81% руды, в пластовых залежах — 19%.

Протяженность зоны оруденения по простиранию составляет более 1,3 км, разведанная глубина – более 1 км. Золотая минерализация связана с зонами сульфидной вкрапленности. Золото, тонкодисперсное, рассеяно в пирите и арсенопирите; из рудных минералов присутствуют также стибнит, реальгар, галенит, сфалерит и др. Рудные тела имеют пластообразную форму и залегают согласно с вмещающими породами.

Отработка месторождения ведется комбинированным способом. Коммерческая добыча золота на месторождении Джинфень началась в 2007 г. Так как золото в значительной своей части тонкодисперсное и связано с пиритом завод использует технологию флотационного обогащения руды, с последующим биовыщелачиванием флотоконцентрата по технологии BIOX, и последующего сорбционного выщелачивания биокека.

Описание технологической схемы завода Джинфень:

Рядовая руда подается на дробление в щековую дробилку (1200x1500 мм) с одной подвижной щекой. Дробленый материал поступает в мельницу полусамозмельчения 5,08x6,26 м, P=2,3 МВт, работающую в открытом цикле. Пульпа разгрузки мельницы первой стадии измельчения является питанием гидроциклонной установки WarmanCavex 400. Пески гидроциклонов поступают на доизмельчение в шаровую мельницу второй стадии измельчения 5,08x6,26 м., работающую в замкнутом цикле с данными гидроциклонами. Слив гидроциклонов (80% <75 мкм) самотеком направляется на предварительную (2 камеры KYF-50) и затем на I основную флотацию (4 камеры KYF-50), концентрат которых подается в сгуститель флотоконцентрата. Камерный продукт (хвосты) I основной флотации перекачивается в зумпф мельницы доизмельчения 3,96x6,67м, P=1,25 МВт, работающую в замкнутом цикле с гидроциклонами Warman Cavex 250. Слив гидроциклонов (80% <38 мкм) поступает на II основную флотацию (3 камеры KYF-100), концентрат которой также подается в сгуститель флотоконцентрата. Камерный продукт II основной флотации поступает на контрольную флотацию (6 камер KYF-100), хвосты которой являются отвальными, а концентрат направляется на перечистную флотацию (6 камер KYF-40). Концентрат перечистой флотации, в свою очередь, подаётся в сгуститель флотоконцентрата, а камерный продукт, объединяясь с хвостами I основной флотации, подаётся на доизмельчение.

Сгущённый флотоконцентрат подаётся в контур BIOX, состоящий из двух модулей. В каждом модуле по одному уравнительному резервуару (УПС) и 8 биореакторов V=1035 м³. Проектная производительность контура составляет 790 т/сут по концентрату. Из УПС флотоконцентрат, через делитель потока, равномерно, распределяется по четырем первичным реакторам. С первичных реакторов перетекает в первый из четырех вторичных реакторов, соединённых последовательно. Общее время процесса биоокисления равно 4-м суткам, при этом достигается степень окисления сульфидов равная 94%. Продукт

биоокисления проходит трёхступенчатый процесс отмывки на сгустителях ПТД Ø15 м. Нейтрализация растворов производится в шести баках $V=380 \text{ м}^3$, в две стадии – на первой сгущенными хвостами флотации, на второй – известковым молоком. Нейтрализованный продукт объединяется с хвостами флотации при подаче на сгуститель.

Нижний слив сгустителя ПТД-3, после защелачивания, подается на сорбцию СИЛ (6 реакторов $V\approx 450 \text{ м}^3$), каждый из которых для удобства оборудован стационарной талью. Степень извлечения на сорбции достигнута значения около 95%. Насыщенный уголь направляется в узел десорбции, электролиза и реактивации, где получают сплав «Доре». После процесса сорбции пульпа проходит детоксикацию (обезвреживание цианидов) в четырех баках $V\approx 80 \text{ м}^3$ (рис.8.1.4).

Особенностью завода Джинфень является сухое складирование хвостов сорбции СИЛ, которые после обезвреживания фильтруются на двух рамных пресс-фильтрах ХМЗ 1060 м^2 , а кек вывозится на складирование автотранспортом.

Для обеспечения процесса ВЮХ воздухом, в случае перебоев с электроэнергией, имеется одна дизельная воздуходувка (резервная).

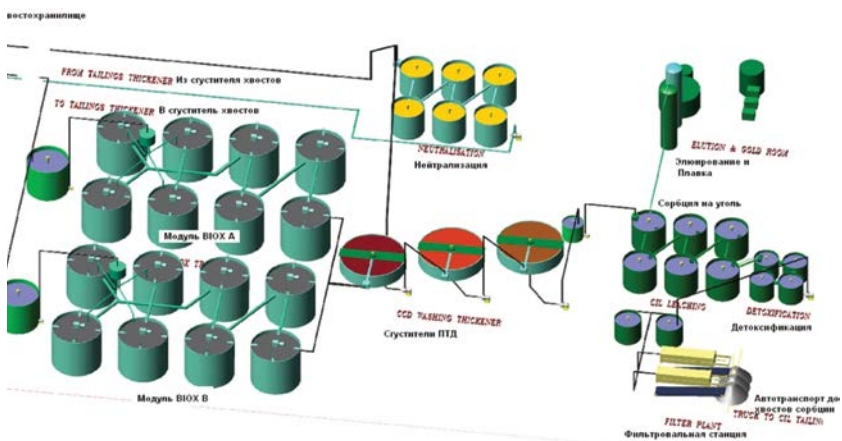


Рисунок 8.1.4. Аппаратурная схема переработки флотоконцентрата. Завод Джинфень.

Завод Джинфень сталкивался с известными при эксплуатации установки ВЮХ проблемами, не позволившими выйти на проектную производительность:

1. Механические поломки валов мешалок и редукторов;
2. Засорение и выход из строя распылительных воздушных колец;
3. Снижение эффективности охлаждения змеевиков из-за отложений твердого налета;
4. Засорение трубопровода верхнего продукта ПТД из-за образования твердых минеральных отложений, что ограничило поступление промывочной воды и повлияло на эффективность промывки;
5. Недостаток подачи воздуха при повышенной подаче питания ВЮХ и повышенном содержании серы.

Благоприятные для процесса флотации условия (однородность руды) позволили достичь извлечения на уровне 92-93%. При этом, низкое содержание сульфидной серы в питании ВЮХ (9-10%) дало возможность изменить конфигурацию реакторов биоокисления, перейдя на 5 первичных и 3 вторичных реактора, не ухудшая показателей окисления.

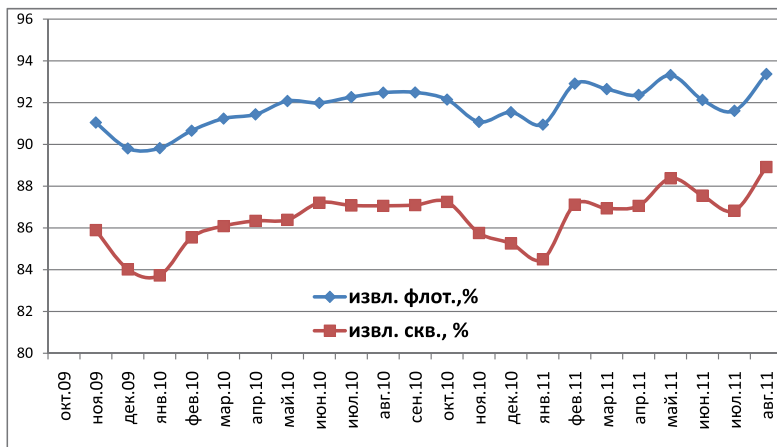


Рис. 8.1.5. Зависимость выхода флотоконцентрата и сквозного извлечения золота.

Начальный период работы завода Джинфень показал, что сквозное извлечение находится почти в прямой зависимости от работы контура флотации (рис.8.1.5):

Высокие эксплуатационные характеристики контура сорбции ($\epsilon \approx 95\%$) также дали возможность поддерживать показатели по сквозному извлечению на уровне 86-88%.

Несмотря на это на заводе Джинфень ведутся работы, направленные на улучшение показателей, а именно:

- Улучшить работу контура флотации для получения оптимального содержания S во флотоконцентрат, в целях уменьшения расхода серной кислоты и извести.
- Строительство 1000 м³ хранилища для концентрата в целях увеличения емкости УПС ВЮХ для стабильного питания контура ВЮХ, что снизит расход химреагентов и улучшит его рабочие характеристики
- Установить полномасштабную установку для удаления тиоцианатов с помощью процесса активной био-пульпы.

Золоторудное месторождение Суздаль (Казахстан)

Суздальский золотой рудник расположен в 75 км на юго-западе от Семипалатинска в восточной части Республики Казахстан. Климат региона резко континентальный со значительными колебаниями сезонных и суточных температур. Средняя годовая температура +3,5 °С. Минимальная температура зимой -50 °С, а максимальная летняя температура +45 °С. Ввиду экстремальных климатических условий проект Суздальский весьма интересный.

При проектировании пришлось учитывать условия жаркого и влажного лета для работы градирни, уделялось особое внимание для работы завода с учетом суровых зимних условий. В связи с этим основная часть установки размещена в помещении, снаружи установлены только реакторы ВЮХ и градирни. Были проведены работы с моделированием условий, чтобы убедиться в достаточности тепла, генерируемой

процессом, для поддержания температуры в реакторах BIOX, даже в самых холодных условиях. Результаты моделирования показали, что процесс биоокисления является экзотермическим, и даже в самых холодных условиях необходимо охлаждать реакторы.

Сульфидные руды локализованы в зонах гидротермальных изменений и сульфидной минерализации. Они представлены раздробленным и трещиноватым известняком, песчаником и известковисто-угленосным алевролитом. Основные руды принадлежат к низкосульфидному упорномузолото-мышьяковому типу.

Количество сульфидов варьируется от 0,5 до 5÷10%. Основными минералами руды являются пирит, арсенопирит, а пирротин, халькопирит, антимонит и сфалерит менее распространены. Завод BIOX для переработки упорных сульфидных руд был запущен в 2005 г. Схема биоокисления представлена в стандартном виде – 3-мя параллельными первичными реакторами и 3-мя вторичными, соединёнными последовательно. Противоточная декантация, нейтрализация стоков и направление продукта биоокисления на сорбцию СІІ.

Руда представлена относительно низким содержанием сульфидов, при высоком содержании золота, что характерно для руд подземной добычи. Данный фактор благоприятно влияет на показатели процесса биоокисления. Степень окисления составляет не менее 95%, соответственно в процессе сорбции биокека извлечение от 85 до 88%.

В 2010 г. на проекте Суздальский был запущен второй модуль. При этом производительная мощность возросла с 196 т/сут концентрата до 520 т/сут. Также для обеспечения достаточного времени пребывания материала в реакторах BIOX увеличена концентрация твердой фазы в подаче.

В 2011 г. на стенках змеевиков охлаждения второй очереди BIOX появились отверстия, что привело к уменьшению плотности внутри реакторов и высоким потерям технической

воды в градирнях второй очереди, соответственно к увеличению температуры до 49 °С. А турбулентность пульпы вызвала падение распылительного кольца на дно первичного реактора. Появились протечки в реакторах ВЮХ из-за коррозии стальных листов. По мнению специалистов, основная причина коррозии стали является активность и увеличение популяции бактерий, т.к. в продуктах ржавления (вызванных нарушением сварочного процесса) были соединения серы. Также причинами коррозии являются электрохимическая коррозия в результате неоднородности выбранной марки стали и повышенным содержанием хлоридов – до 3500 мг/л в технологической воде.

Установка ВЮХ проекта Суздальский доказала, что является экономически эффективной технологией при работе в климатических условиях ниже нуля и имеет преимущества перед другими технологиями, которые заключаются в том, что при отключении нескольких реакторов, оставшаяся часть установки может работать в нормальном режиме. Для других технологий остановка какого-нибудь контура приводит к остановке остальных участков обогатительной установки, что в условиях температур ниже нуля может привести к очень большим проблемам.

8.2. Опыт создания технологии бактериального выщелачивания упорных золотомышьяковых концентратов

Несмотря на многообразие схем процесса бактериального выщелачивания золотомышьяковых концентратов, все они включают следующие основные циклы (рис. 8.2.1): подготовка исходного продукта к выщелачиванию; подготовка пульпы; собственно бактериальное выщелачивание; разделение продуктов выщелачивания на твердую и жидкую фазы; обработка кека бактериального выщелачивания; обработка бактериальных растворов (выделения металлов).



Рис. 8.2.1. Основные циклы процесса бактериального окисления сульфидных минералов.

Подготовка продукта к выщелачиванию начинается на стадии его получения из исходной руды путем ее обогащения с целью получения продукта определенного вещественного и минерального состава, обеспечивающего наибольшую эффективность его выщелачивания. Почти все упорные золотосодержащие концентраты выделяются из исходной руды методами гравитации и флотации. Получаемые гравитационные концентраты имеют крупность 1-2 мм, а иногда и более, у флотационных же 80...90% класса $-0,074$ мм. В то же время гравитационные концентраты по содержанию золота более богатые, как правило, отличаются повышенным содержанием мышьяка. Чаще всего после доизмельчения эти концентраты смешиваются с флотационными.

Очень большое влияние на процесс бактериального окисления и выщелачивания арсенопирита, находящегося в указанных концентратах, оказывает присутствие других сульфидных минералов. Если в присутствии пирита и при отношении его к арсенопириту 4:1 или 2:1 скорость окисления арсенопирита значительно повышается, а время выщелачивания снижается, то в

присутствии пирротина, более легко окисляемого, арсенопирит начинает выщелачиваться после того, как выщелачивается основная масса пирротина. Время этого процесса может возрасти в 1,5-2 раза. Кроме того, при выщелачивании пирротинсодержащих концентратов в пульпе появляется большое количество железа (III), подавляющего активность биомассы, и элементарной серы, которая чрезвычайно негативно влияет на последующее цианирование. Поэтому при подготовке такой пирротинсодержащей руды к бактериальному выщелачиванию необходимо решить вопрос о выделении пирротина в отдельный продукт.

Руды, содержащие углистые сорбционно-активные вещества, желателно выделить в самостоятельный продукт с минимальными потерями золота до начала процесса бактериального выщелачивания. Для этого, как правило, используется флотационный метод, причем реагентный режим флотации углистых веществ будет зависеть от их состава и свойств. Иногда они хорошо флотируются одним аполярным собирателем и вспенивателем. Сами углистые вещества не влияют на процесс бактериального выщелачивания и их сорбционная активность в это время значительно снижается. Однако если их не выделять до бактериального выщелачивания, процесс цианирования приходится проводить в присутствии более активного сорбента, т.е. применять вариант сорбционного цианирования. Иногда углистые вещества можно выделить из кеков бактериального выщелачивания также методом флотации.

Известно, что в процессе бактериального выщелачивания поверхность сульфидных минералов окисляется и они теряют флотационную активность, а углерод сохраняет свою гидрофобность. Это явление использовано в способе десульфуризации высокосернистых углей, когда после бактериальной обработки в течение 10 мин осуществляется флотация угля, и содержание серы в угольном концентрате снижается с 4 до 1% и менее. Кеки бактериального выщелачивания могут также подвергаться окислительному обжигу для окисления углистых веществ. Например, после окислительного обжига концентрата

тов Бакырчикского месторождения, содержащих до 15% углерода, извлечение золота цианированием повышается на 30% по сравнению с цианированием кеков бактериального выщелачивания без обжига.

При подготовке пульпы измельченные концентраты смешиваются с регенерированным бактериальным (оборотным) раствором в определенном соотношении Т:Ж. Для осуществления этого цикла биомассе необходимы питательные соли, определенный температурный режим, кислотность и заданная производительность, а также воздух для перемешивания и аэрации.

Цикл собственно бактериального выщелачивания осуществляется с определенной скоростью протекания пульпы, обеспечивающей воспроизводство активной биомассы. В аппаратах этого цикла поддерживается необходимая для роста биомассы кислотность, особенно в начале процесса, температура, степень аэрации и обеспечивается хорошее перемешивание. В цикле может быть одна или две стадии выщелачивания, может быть одно- или двухпоточным в зависимости от применяемой технологии.

Переработка продуктов бактериального выщелачивания включает цикл разделения фаз (сгущение и фильтрование) и последующие циклы переработки твердой фазы и растворов. Твердая фаза в зависимости от требований, предъявляемых к получаемым после выщелачивания продуктам, может подвергаться, например, химическому выщелачиванию для удаления переосевших вредных примесей, нейтрализации с последующим цианированием, плавке, флотации, гравитационному обогащению, которые проводятся с целью получения товарной продукции. При переработке растворов, из них прежде всего удаляются вредные примеси, например, железо, мышьяк, а затем после регенерации или без ее проведения растворы направляются на приготовление пульпы.

При выщелачивании арсенопиритных концентратов возврат биомассы может быть осуществлен с жидкой фазой пульпы, так как концентрация мышьяка и железа в растворе определяется только величиной рН пульпы.

Необходимо отметить, что схемы переработки остатков бактериального выщелачивания и регенерации растворов могут быть объединены: например, для промывки остатка выщелачивания могут быть использованы растворы из цикла регенерации, в которых происходит осаждение металлов.

Схемы процесса чанового бактериального выщелачивания зависят от минерального состава исходного продукта, и, прежде всего, от содержания арсенопирита, его структурных и генетических особенностей, количества сульфидной серы, представленной пиритом, пирротинном и другими сульфидными минералами, количеством железа, также связанного с сульфидными минералами. При выборе схемы учитывается распределение золота по минералам и классам крупности, наличие карбонатов, углистых веществ, первичных и вторичных шламов. Большое значение при выборе схемы имеют экономические факторы, такие как расход реагентов, расход электроэнергии, требуемая производительность, качество получаемых продуктов и особенности процесса их дальнейшей переработки.

Разработка технологии бактериального выщелачивания золотомышьяковых концентратов включает несколько этапов общей продолжительностью 4-6 лет: лабораторные исследования в различных режимах и пилотные исследования, которые используются при проектировании и эксплуатации установок большой производительности. Многие исследователи считают, что процессы бактериального выщелачивания хорошо масштабируются.

Первым этапом исследования технологии бактериального выщелачивания является получение культуры бактерий, активно окисляющей сульфидные минералы, входящие в состав выщелачиваемого концентрата. На этом этапе осуществляется адаптация бактерий и получение необходимого количества адаптированной культуры для проведения лабораторных исследований. При подготовке культуры для выщелачивания не рекомендуется адаптировать бактерии к отдельным минералам или элементам, входящим в состав данного сульфидного концентрата.

Для процесса выщелачивания могут быть использованы штаммы бактерий, выделенных из природных микробных ценозов на месторождении сульфидных руд, продукты переработки которых намечены для выщелачивания, или штаммы бактерий, ранее изолированные на месторождении и культивируемые в среде 9 К или в средах, содержащих различные сульфидные минералы. Длительность процесса адаптации бактерий, культивируемых в среде с Fe^{2+} , к намеченному для выщелачивания сульфидному концентрату в зависимости от его состава может достигать 6-8 недель. Это связано с тем, что при культивировании бактерий в синтетической среде с железом (II) они теряют адаптивные свойства к среде, содержащей сульфидные минералы. Поэтому первые этапы адаптации рекомендуется проводить на периодической культуре при плотности пульпы 2-3% твердого. Рост и окислительная активность культуры при адаптации контролируется по изменению рН, Eh, Fe^{2+} и Fe^{3+} и количеству биомассы, а также концентрации выщелачиваемых элементов, например мышьяка. Пересевы на свежую пульпу активных бактерий осуществляются при увеличении количества твердого до 5-7% и т.д. Адаптация проводится в колбах Эрленмейера на качалке, в ферментерах, делительных воронках и других емкостях, обеспечивающих перемешивание, аэрацию и обогрев. В зависимости от поставленных задач процессы чанового выщелачивания могут проводиться как в периодическом, так и проточном режиме культивирования микроорганизмов. При выщелачивании в периодическом режиме отсутствует отвод продуктов выщелачивания и метаболизма. В проточном режиме культура бактерий постепенно адаптируется к условиям выщелачивания, оценивается кинетика и степень извлечения металлов в жидкую фазу пульпы, определяется ионный состав жидкой фазы, максимальная скорость протока и т.д. Кроме того, при проточном режиме проводятся модельные исследования, имитирующие реальный технологический процесс, отрабатывается схема выщелачивания, включающая регенерацию растворов и переработку твердых остатков. Плавная регули-

ровка скорости подачи пульпы на протоке позволяет осуществлять селекцию бактерий с высокой удельной скоростью роста по стадиям выщелачивания при увеличении концентрации выщелачиваемых металлов. В результате сокращается время выщелачивания. При исследованиях процесса в непрерывном режиме осуществляется полный цикл переработки концентратов, включая регенерацию растворов после выщелачивания, цианирование остатков выщелачивания и т.д.

Полупромышленные или пилотные испытания проводятся в непрерывном режиме культивирования бактерий, когда создаются наиболее благоприятные условия для их жизнедеятельности. Во время пилотных испытаний на установке перерабатывается не менее 2 т концентрата, при этом определяется максимальная скорость протока, скорость роста бактерий на различных стадиях выщелачивания, расход реагентов и воздуха, определяется способ регенерации выщелачивающих растворов и способ их использования, отрабатываются методы выделения металлов и, наконец, оценивается применимость процесса в промышленном масштабе. Пример полупромышленной установки – сооруженная впервые в мировой практике в ТулНИГП (бывшем Тульском филиале ЦНИГРИ). Эта установка оборудована пачуками объемом 0,2 м³, расположенными каскадно двумя параллельными рядами (3 и 6) (рис. 8.2.2).

В зависимости от времени выщелачивания, определяемого характером перерабатываемого концентрата, используются оба ряда пачуков, работающих последовательно (время выщелачивания 120-140 часов), или один ряд (время выщелачивания 60-70 часов). Последний пачук в одном ряду (10) не соединен с остальными и служит для регенерации биомассы, подаваемой в голову процесса через чан 2. В этот же чан подается измельченный концентрат, который перемешивается с раствором при определенном значении рН и температуре. В пачуках температура поддерживается автоматически циркуляцией горячей воды в рубашках.

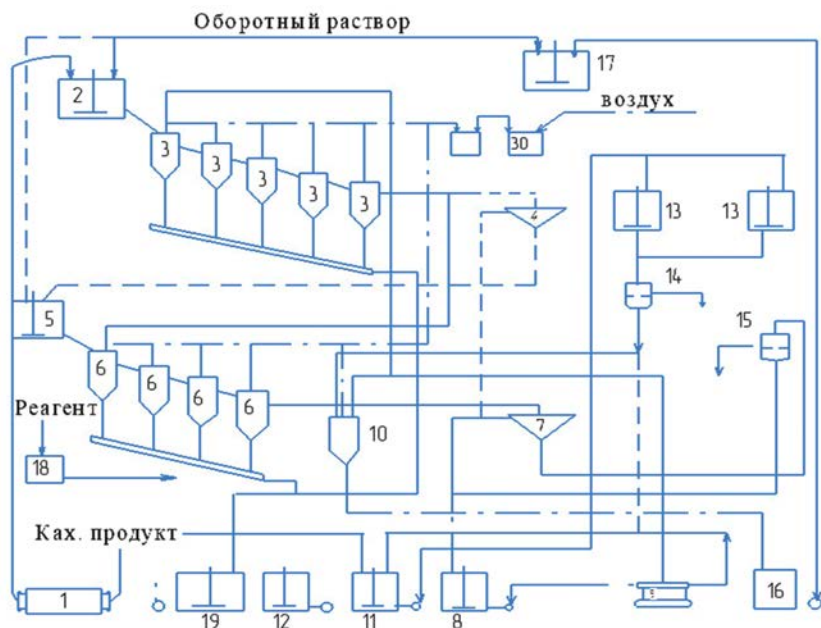


Рис. 8.2.2. Схема цепи аппаратов полупромышленной установки бактериального выщелачивания.

Пульпа по пачукам движется самотеком через сливные патрубки. Перемешивание пульпы и ее аэрация осуществляются воздухом, подаваемым в аэраторы воздуходувкой 20.

Исходный концентрат перед выщелачиванием измельчается в мельнице 1, откуда вместе с оборотными растворами из сборника 10 закачивается насосом в контактный чан 2. Значение pH в этом чане поддерживается на уровне 2...2,2. Для обеспечения непрерывного и равномерного питания пачуков в контактном чане поддерживается 1,5-2-суточный запас пульпы. Из контактного чана емкостью 0,9 м³ пульпа аэролифтом непрерывно подается в первый пачук, откуда самотеком во все остальные в этом ряду. Если времени выщелачивания в пяти пачуках достаточно, то из последнего пачука она поступает на сгущение

в конус, откуда сгущенный продукт идет на фильтрование, а слив конуса и фильтрат – на операцию осаждения мышьяка и железа, регенерацию бактериальных растворов или сразу в оборот. При необходимости более длительного выщелачивания пульпа из пятого пачука аэролифтом подается в первый пачук второго ряда.

Пульпа из последнего пачука этого ряда поступает на сгущение в обезвоживающий конус 4 или 7, сгущенный продукт которого перекачивается в нутч-фильтр 15. Кек после фильтрования направляется на нейтрализацию и цианирование. Фильтрат соединяется со сливом конуса и направляется в чан 8, а затем, при необходимости, в чан 11 или 12, где осуществляется очистка растворов от мышьяка и железа путем подачи известкового молока, которое готовится в перемешивателе 18 до pH 3.3,1. Пульпа с осадком перекачивается в чаны-отстойники 13, откуда раствор декантируется, а осадок фильтруется в нутч-фильтре 14 и сбрасывается в отвал.

Раствор после сгущения вместе с фильтратом поступает в пачук 10 для регенерации, если это необходимо, и последующего использования в процессе выщелачивания. Регенерированный бактериальный раствор из пачука 10 подается в чаны для оборотных растворов 16 и 17, а из них – в контактный чан 2 для приготовления пульпы. Для выделения биомассы на установке предусмотрен сепаратор 9, в который направляются бактериальные растворы перед выделением металлов. Это позволяет сохранить высокую активность биомассы перед ее возвратом в процесс. Раствор из сепаратора направляется на осаждение металлов.

Для разгрузки установки пульпу из пачуков выпускают в чан 19 для нейтрализации. На установке предусмотрена возможность ведения процесса в две стадии с выделением готового по крупности продукта и заменой выщелачивающих растворов, для чего пульпу из пачука 3 подают в конус 4 или гидроциклон. Сгущенный продукт направляется в чан 5, откуда после подачи бактериального раствора – на вторую стадию выщелачивания. На установке автоматически поддерживается температура

пульпы, определяется значение рН, плотность пульпы, концентрация клеток и их активность, содержание железа (II) и (III), а также мышьяка. Особо контролируются производительность установки и крупность измельченного концентрата. Подобные установки с применением процесса бактериального выщелачивания использовались в качестве пилотных при разработке технологии бактериального выщелачивания.

Выбор схемы бактериального выщелачивания, как уже отмечалось выше, определяется рядом факторов и требований как к исходному продукту, так и к продуктам выщелачивания.

Принципиальная схема переработки золотомышьякового концентрата с использованием процесса бактериального вскрытия приведена на рис. 8.2.3. Эта схема самая распространенная в промышленной практике. Содержание мышьяка в концентратах, перерабатываемых по этой схеме, составляет обычно от 3 до 8%, иногда до 10%. Время выщелачивания такого концентрата колеблется от 72 до 100 часов. Например, золотомышьяковый концентрат, выделенный из руды Зодского месторождения (Армения).

В концентрате содержится не более 3-4% мышьяка в виде арсенопирита и до 30% пирита. По одностадийной схеме выщелачивания при Т:Ж = 1:5, рН 2,1...1,7 за 90 часов содержание мышьяка снижается до 0,1-0,2%, при извлечении его в раствор – более 92%. При этом извлечение золота из остатков бактериального выщелачивания достигает 93%.

Двустадийные схемы выщелачивания могут применяться при переработке концентратов, содержащих 8% и более мышьяка. Эти схемы могут быть в нескольких вариантах. Во-первых, высокое содержание мышьяка в исходном концентрате приводит к повышению его содержания в жидкой фазе пульпы (более 10 г/л), что, естественно, ингибирует деятельность микроорганизмов, снижает их активность, а следовательно, увеличивает время выщелачивания и содержание мышьяка в конечном продукте.

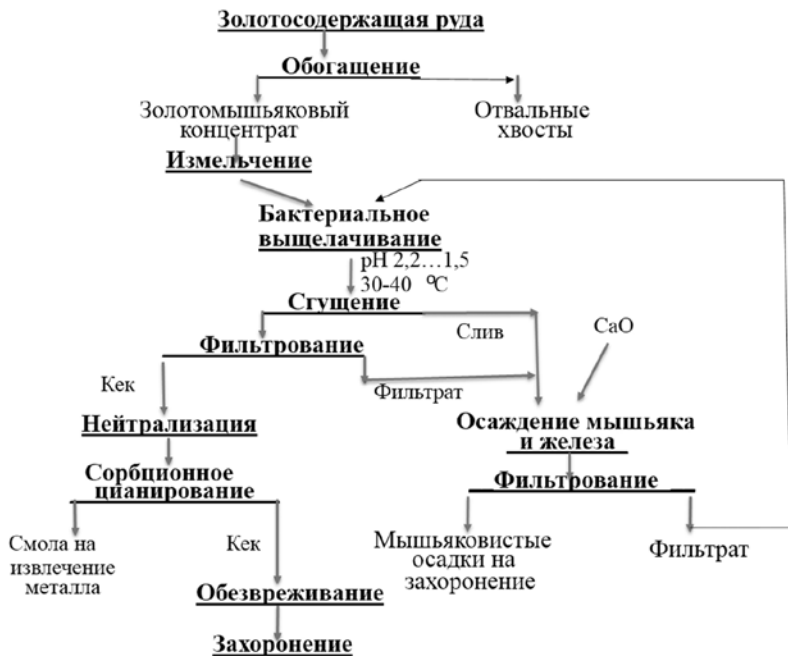


Рис. 8.2.3. Принципиальная схема переработки золотомышьяковой руды с применением процесса бактериального выщелачивания.

Для того, чтобы выделить из жидкой фазы мышьяк, после первой стадии выщелачивания (24-48 ч.) пульпа подвергается сгущению, и выделенный при этом слив направляется на осаждение мышьяка и железа, а сгущенный продукт после репульсации оборотными растворами идет на вторую стадию (рис. 8.2.4). Это позволяет снять эффект ингибирования и активизировать деятельность микроорганизмов. Однако на второй стадии может произойти снижение скорости выщелачивания из-за увеличения лаг-фазы у бактерий, находящихся в оборотных растворах.



Рис. 8.2.4. Технологическая схема двухстадийного бактериального выщелачивания золотомышьякового концентрата.

Процесс обновления жидкой фазы можно совместить с выделением уже выщелоченного продукта крупностью $-0,044$ мм, в котором содержится, в основном, вскрытое золото. Выход этого продукта может составлять до 60%, а цианированием из него извлекается до 90-92% золота. По такой схеме из пульпы после первой стадии выщелачивания гидроциклонированием выделяется материал крупностью $-0,044$ мм, направляемый на цианирование после операций сгущения и фильтрования, а пески после распульповки оборотными растворами идут на II стадию. Таким образом, на II стадию направляется уже 40-50% от исходного продукта, что значительно снижает объем выщелачивающих аппаратов и расходы на аэрацию и перемешивание. При организации процесса чанового выщелачивания необходимо учитывать скорость удельного роста бактерий и ее соотношение со скоростью притока, т.е. с производительностью установки по потоку. Организация процесса осуществляется согласно принципам хеостатного культивирования по одно- или двухпоточной схеме (рис. 8.2.5 и 8.2.6).

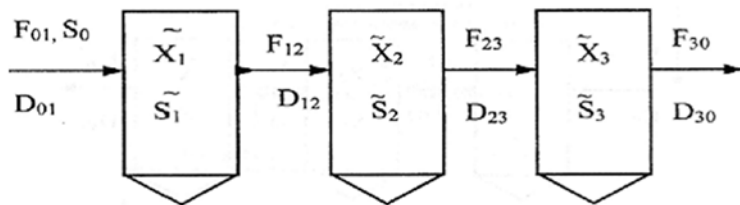


Рис. 8.2.5. Схема однопоточного режима окисления: F -скорость потока, концентрация; S -субстрата; X -клеток; D -скорость разбавления.

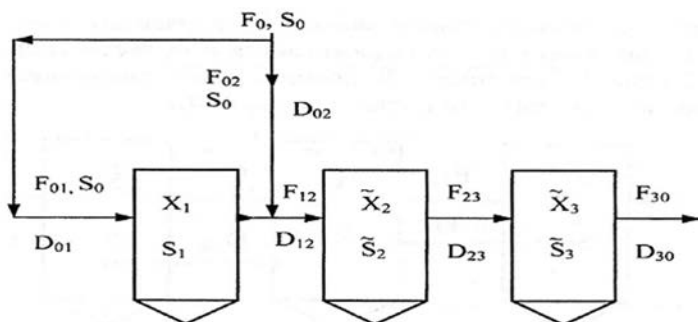


Рис. 8.2.6. Схема двухпоточного режима разбавления.

При однопоточной схеме выщелачиваемая пульпа в соответствии с определенной скоростью потока проходит последовательно по всем выщелачивающим аппаратам. Изучение устойчивости процесса бактериального выщелачивания в однопоточном режиме показало, что производительность цикла ограничена максимальной удельной скоростью роста бактерий, т.е. пребывание пульпы в каждой емкости каскада не должно превышать времени удвоения биомассы. Максимальная производительность установки в однопоточном режиме достигается при скорости разбавления, близкой к критической, которая при выщелачивании золотомышьякового концентрата составила около $0,1 \text{ ч}^{-1}$.

Повышение устойчивости работы установки при однопоточной схеме может быть достигнуто за счет возврата в начало

процесса биомассы, выделенной из оборотных растворов. Другим способом, позволяющим увеличить устойчивость процесса и интенсифицировать его, является непосредственный возврат в начало процесса оборотных растворов, содержащих биомассу. Возврат этих растворов без осаждения из них мышьяка и железа позволяет полностью исключить потери золота, растворенного в процессе бактериального выщелачивания.

Устойчивая и стабильная работа установки чанового выщелачивания возможна по двухпоточной схеме (рис. 8.2.6), основанной на раедоточении подачи питания по аппаратам. Первый аппарат должен работать в докритическом режиме, оптимальном для роста биомассы. Концентрированная активная биомасса из него поступает в основной цикл выщелачивания. В последующих аппаратах концентрация биомассы не снижается до нулевых значений даже при значительном увеличении скорости разбавления, что позволяет увеличить производительность установки на 15-20% по сравнению с однопоточным режимом при сохранении степени окисления сульфидных минералов.

Как отмечалось выше, в технологии бактериального выщелачивания золотомышьяковых концентратов важно использование оборотных растворов, в большинстве случаев после осаждения железа и мышьяка и последующей регенерации направляемых на выщелачивание. Однако при осаждении металлов известью при pH 3...3,1 происходит уменьшение количества биомассы до $10^2 \dots 10^3$ кл/мл и снижение ее окислительной активности. Получаемые при этом мышьяковистые осадки содержат 8-10% мышьяка. Для сохранения активной биомассы возможны следующие варианты использования оборотных растворов:

- выделение биомассы из растворов сепарированием или центрифугированием (рис. 9.2.7);
- частичная очистка оборотных растворов;
- подача в процесс оборотных растворов без очистки.



Рис. 8.2.7. Технологическая схема бактериального выщелачивания золотомышьякового концентрата с сепарированием биомассы.

При частичной очистке оборотных растворов для предотвращения постепенного возрастания в них содержания железа и мышьяка часть раствора, количество которого определяется экспериментально в зависимости от содержания мышьяка в исходном продукте и растворе, направляется на их осаждение, остальная – в процесс без осаждения металлов (рис. 8.2.8). Иногда целесообразно весь раствор направлять на осаждение. При такой частичной очистке растворов, содержание железа в жидкой фазе, например, при выщелачивании Нежданнинского концентрата, составляло от 10 до 16 г/л, мышьяка 4,5, 5,5 г/л, количество биомассы от 1,8 до 4,3 г/л при ее активности 2,5, 4 г/л·ч. В этих условиях значение рН снижалось с 1,9 до 1,7, а ОВП повышалось с 0,7 до 0,74 В. В оборотных растворах, имеющих рН 2,4, содержание железа 8,0 г/л, мышьяка 3-3,5 г/л. В этих условиях за первые 25 часов выщелачивается около 75% арсенопирита и только 30% пирита. За 100 часов выщелачивается 95-96% арсенопирита и 85-87% пирита.

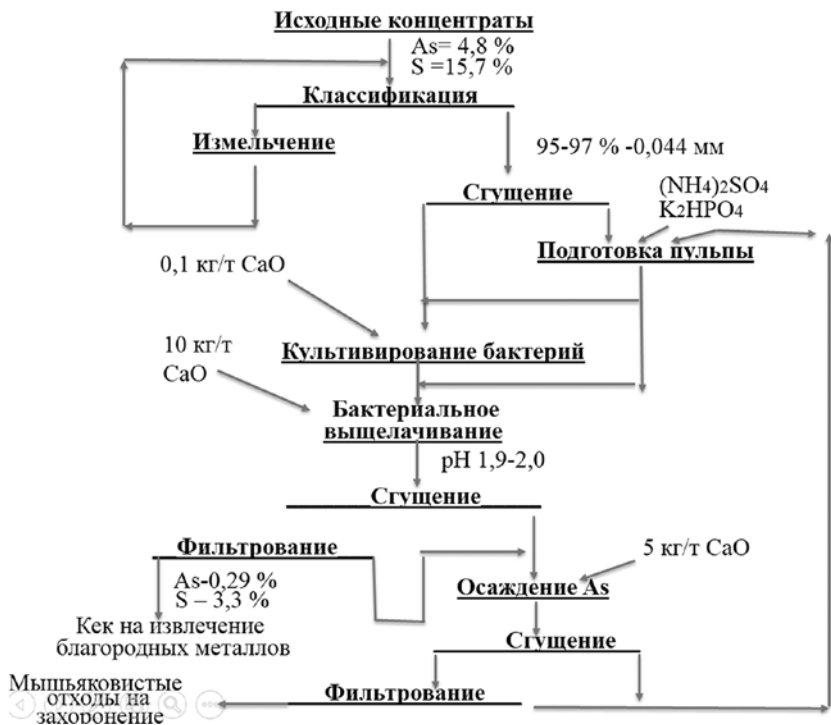


Рис. 8.2.8. Технологическая схема бактериального выщелачивания концентратов Нежданинского месторождения с частичной очисткой оборотных растворов.

Схема без очистки оборотных бактериальных растворов (рис. 8.2.9) отличается отсутствием цикла регенерации, включающего осаждение, сгущение, фильтрацию и захоронение мышьяковистого осадка. По ней растворы, выделяемые после выщелачивания сгущением и фильтрованием, направляются на приготовление пульпы. Растворы имеют показания pH $1,2 \dots 1,3$. В них содержится до $8 \dots 9 \text{ г/л}$ мышьяка, до 1 г/л биомассы, имеющей активность всего $1 \text{ г/л} \cdot \text{ч}$. При полном обороте выщелачивающих растворов плотность жидкой фазы пульпы изменяется с $1,04$ до $1,09 \text{ г/см}^3$, концентрация оксидного железа достигает $25 \dots 26 \text{ г/л}$, а мышьяка 8 г/л .



Рис. 8.2.9. Технологическая схема процесса чанового выщелачивания без очистки оборотных растворов.

Значение ОВП повысилось с 0,65 до 0,75 В. Нейтрализация этих оборотных растворов производилась в процессе подготовки исходной пульпы, где значение рН поддерживалось на уровне 2...2,2. Около 75% железа и мышьяка осаждалось в виде труднорастворимых соединений и, пройдя все аппараты совместно с кеком бактериального выщелачивания, поступало на цианирование. Поэтому по мере выщелачивания мышьяк поступает в жидкую фазу как из сульфидов, так и из переосажденных арсенатов. Таким образом, мышьяк и железо, перешедшие при выщелачивании в раствор, полностью возвращаются в процесс, где происходит их переосаждение и стабилизируется их содержание в жидкой фазе. Количество биомассы в выщелачиваемой пульпе повышается до 9 г/л при максимальной удельной скорости роста около 0,038 ч⁻¹. Причем 75% биомассы ассоциировано с несulfидной частью твердой фазы. Определение

удельной скорости роста биомассы свидетельствует о том, что в процессе бактериального выщелачивания в экстремальных условиях происходит не только отмирание популяции клеток, но и селективный отбор штаммов бактерий, резистентных к указанным условиям. Это позволяет получать в начале процесса концентрированную биомассу, обладающую достаточно высокой дыхательной и окислительной активностью. Несмотря на то, что железо и, тем более, мышьяк – сильные ингибиторы жизнедеятельности бактерий, значение эффективной константы ингибирования с течением времени снижается, а удельное количество биомассы, отнесенное к единице массы сульфидов, возрастает с 0,21 до 1,32. Поэтому эффект ингибирования при использовании концентрированной биомассы не сказывается отрицательно на процессе выщелачивания.

Эффективность применения бактериального выщелачивания для вскрытия тонковкрапленного золота показана при переработке особо упорных концентратов Бакырчикского и Нежданинского месторождений. Упорность этих концентратов объясняется высоким содержанием в них мышьяка в виде арсенопирита, чрезвычайно тонкой вкрапленностью золота, в основном, в арсенопирите, и большим содержанием углистых сланцев.

Золотомышьяковые концентраты, выделяемые при обогащении руд Бакырчикского месторождения (табл. 8.2.1), отличаются содержанием не только золота и мышьяка, но и углерода, который, в основном, связан с пиритной фракцией.

Таблица 8.2.1.

Химический состав Бакырчикских концентратов

Концентрат	As, %	Au, %	Ag, %	C, %
Гравитационный	26	286	12	0,1
Пиритный	1,85	22	5	20
Мышьяковистый	14,6	172	16	1

Выщелачиванию подвергали смеси концентратов в соответствии с предполагаемой технологией их выделения из руды.

Так, из концентратов, содержащих 10% мышьяка, за 120 ч. без использования концентрированной биомассы получен продукт с остаточным содержанием мышьяка около 1,8-2%. При выщелачивании высокомышьяковистых концентратов с содержанием мышьяка до 20% с использованием биомассы, выделенной из оборотных растворов сепарированием, концентрация биомассы в выщелачивающем растворе повышается до 1...2 г/л при активности бактерий 1...3 г/л·ч. Такая концентрация активной биомассы позволила за 80 ч снизить содержание мышьяка с 20 до 4% и повысить содержание золота с 140 до 200 г/т.

Впервые изучена возможность применения оборотных бактериальных растворов без предварительного удаления из них биомассы, мышьяка и железа. Для этого жидкая фаза после выщелачивания отделялась от твердой в сгустителе и сразу направлялась на приготовление исходной пульпы. Такая схема (рис. 8.2.10) исключает необходимость выделения мышьяка и железа из растворов осаждением с последующим сгущением, фильтрованием и захоронением мышьяксодержащих осадков. В таком варианте схемы продуктом бактериального выщелачивания является только кек, в котором мышьяк и значительная часть железа находятся в окисленной форме, а жидкая фаза полностью используется в виде оборотного раствора.

Среднее содержание сульфидного мышьяка в кеке выщелачивания снижается за 58-60 ч до 1,4%, а за 87-96 ч до 0,9% при извлечении мышьяка в раствор 82-85%. За это же время содержание сульфидного железа снизилось с 13,8 до 8,38, т.е. всего на 39%. Значение pH на всех стадиях поддерживалось на уровне 1,98...1,84, а значение ОВП увеличивалось с 0,49 до 0,54 В. Содержание биомассы в жидкой фазе пульпы возрастает с 1,85 до 4,2 г/л, активность – с 2,4 до 3,5 г/л·ч.

Однако, удельная активность снижается с 1,96 до 1,06, что, вероятно, связано с уменьшением содержания субстрата – сульфидных минералов. Это подтверждается тем, что если бактери-

альный раствор последней стадии выщелачивания направить в первую, то содержание биомассы снижается с 4,1 до 1,95 г/л, а удельная активность возрастает до 1,96 г/л·ч, т.е. почти в 2 раза.

Содержание мышьяка в жидкой фазе пульпы при выщелачивании с оборотным раствором возрастает с 3,5 до 6 г/л, а пятивалентного мышьяка – с 39 до 48%. Содержание железа возрастает незначительно (с 7,9 до 9,4 г/л), причем на 98% оно трехвалентное.

Подача оборотного раствора в процесс выщелачивания почти не влияет на удельную окислительную активность бактериальных растворов, которая снижается только на 8% отн., вероятно, из-за накопления солей в этих растворах. Так, содержание сульфат-ионов постепенно увеличивается с 28 до 82 г/л, но железа не превышает 11...13 г/л, а мышьяка – 8,7 г/л.

В кеке после бактериального выщелачивания содержание сульфидного мышьяка не выше 0,4% (0,8% арсенопирита), а железа – 2,5% (5,2% пирита).

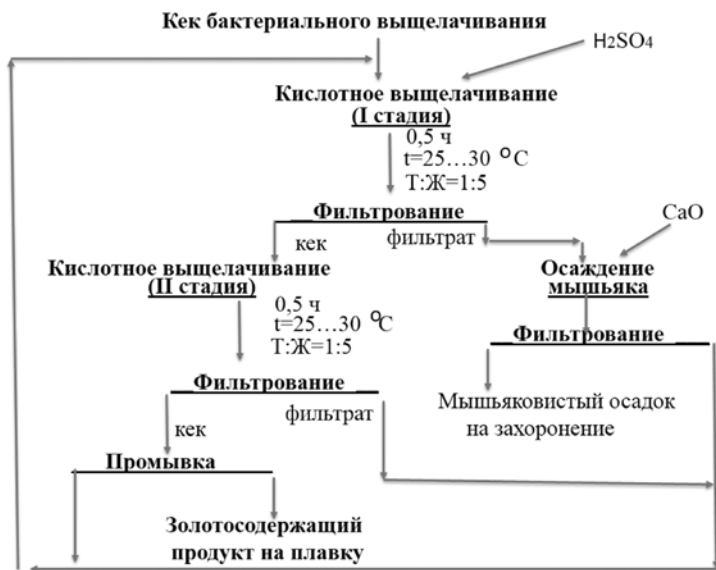


Рис. 8.2.10. Технологическая схема кислотного выщелачивания кека бактериального выщелачивания и осаждения мышьяка.

Таким образом, извлечение мышьяка достигает 90%, серы – 80%. Если кек бактериального выщелачивания направляется на плавку, то он должен подвергаться кислотному выщелачиванию для удаления из него окисленных соединений мышьяка и железа. Принципиальная технологическая схема двустадийного противоточного сернокислотного выщелачивания представлена на рис. 8.2.4.

Кек бактериального выщелачивания обрабатывается серной кислотой при соотношении Т:Ж = 1:5 и расходе ее 40 кг/т. Температура выщелачивания 20...25°C, продолжительность каждой стадии не более 1 часа. Выход кека кислотного выщелачивания – 60% от веса концентрата. Кислотное выщелачивание завершается, в основном, после первой стадии, когда содержание мышьяка в кеке снижается до 1,06%, а после второй – до 0,93%. Полученные растворы после первой стадии содержат 12 г/л мышьяка, 15 г/л железа, после второй – 7,6 г/л мышьяка и 11 г/л железа. Содержание золота не превышает 0,01 мг/л. В процессе кислотного выщелачивания мышьяк на 93-94% переходит в раствор, а из него на 80% – в мышьяковистый кек.

Представляет интерес безреагентное осаждение мышьяка и железа из выщелачивающих растворов, которые подвергаются нагреванию до 90°C в течение одного часа. При этом получается мышьяковистый осадок, содержащий более 23% мышьяка и 25% железа. Выход этого осадка в 2 раза меньше по сравнению с осадком, выделяемым при известковом методе, содержание в нем мышьяка повышается в 2-2,5 раза. При этом извлечение мышьяка в осадок достигает 89-90%, а железа 78%.

По схеме с частичной очисткой оборотных растворов доизмельченный до крупности 95-97% класса -0,074 мм концентрат сгущается в обезвоживающем конусе. Сгущенный продукт распulповывается в контактном чане до Т:Ж = 1:4 оборотными растворами, содержащими 3...4 г/л мышьяка, 6...8 г/л железа, 0,6 г/л биомассы. Окислительная активность этих растворов 0,2...0,5 г/л·ч при рН 2,3...2,4. В контактный чан подаются также биогенные элементы – сульфат аммония (2 кг/т) и двузаме-

щенный фосфат калия (1 кг/т). Через пачук, в котором осуществляется культивирование бактерий, проходило около 20-30% пульпы от общего потока. Значение рН при выщелачивании поддерживалось только в первые 70 ч выщелачивания на уровне 1,9-2,0, затем оно снижалось до 1,6. Такой режим приводит к усилению коррозионного взаимодействия между арсенопиритом и пиритом. Так, в первые 25 ч выщелачивается около 75% арсенопирита и только 30% пирита. За 100 часов арсенопирит разрушается на 95-96%, а пирит на 85-87%. Содержание мышьяка в жидкой фазе пульпы увеличивается с 4,4 до 5,7 г/л, железа – с 10 до 17 г/л, а количество биомассы – с 1,8 до 4 г/л при ее окислительной активности 3,9...2,6 г/л·ч.

Осаждение мышьяка и железа производилось из слива ступенчатого и фильтрата известковым молоком (5 кг/т) при рН 2,3...2,5. После этого осаждения растворы направлялись на приготовление пульпы.

По схеме бактериального выщелачивания без очистки оборотных растворов (см. рис. 8.2.9) значение рН на уровне 2...2,2 поддерживалось первые 46 ч, что необходимо для роста бактерий. В дальнейшем кислотность среды не регулировалась и к концу процесса выщелачивания снизилась до 1,2...1,25. В этих условиях характерна кинетика выщелачивания. Так, максимальная скорость выщелачивания мышьяка отмечается в первые 10 ч и составляет 0,7...1 г/л·ч, скорость выщелачивания железа из пирита 0,05...0,1 г/л·ч. После 50 ч выщелачивания, когда практически весь арсенопирит уже разрушился, скорость выщелачивания железа из пирита достигает 0,4 г/л·ч.

Подача оборотных растворов без удаления железа и мышьяка в начало процесса повлияла не только на изменение рН, но и на рост и развитие культуры, а также на изменение состава жидкой фазы пульпы. Так, количество биомассы по мере выщелачивания снизилось с 9,8 до 4,5 г/л, а ее активность упала с 4,0 до 2,5 г/л·ч, что было вызвано повышением концентрации железа до 27 г/л, а мышьяка до 8 г/л. Однако это не оказало сильного влияния на окисление арсенопирита и пирита. За 100

ч. выщелачивания арсенопирит окислился на 98%, а пирит на 89%. При последующем цианировании золото из остатков выщелачивания извлекается на 92-94%, в то время как без бактериального вскрытия – только на 38-40%.

При бактериальном выщелачивании концентрата Майского месторождения, содержащего 5,7% мышьяка, 1,4% сурьмы, 19,8% железа, 18,3% серы и 60,8 г/т золота, степень окисления арсенопирита составила 96,2%, пирита – 69,9%. Содержание мышьяка в кеке бактериального выщелачивания было снижено до 0,24%. При сорбционном цианировании остатков бактериального выщелачивания извлечение золота достигло 94,6%, в то время как из исходного концентрата золота цианированием извлекалось не более 10%.

Наиболее сложным объектом для бактериального выщелачивания оказались золотомышьяковые концентраты, получаемые при флотационном обогащении первичных руд Олимпиадинского месторождения (табл. 8.2.2. и 8.2.3). Они отличаются высоким содержанием пирротина (более 20%) и антимонита (7%), что, несомненно, отрицательно влияет как на процесс бактериального окисления арсенопирита, так и на цианирование золота. Флотационный концентрат, получаемый при флотации руды, на 70% состоит из сульфидных минералов, причем содержание арсенопирита и пирротина составляет 55% при их соотношении 1:1 и пирита 15%.

Таблица 8.2.2.

Химический состав концентратов
Олимпиадинского месторождения

Элемент	Содержание, %
Золото, г/т	88
Мышьяк общий	7,82
Мышьяк сульфидный	7,45
Сурьма общая	5,75
Сурьма сульфидная	4,6
Сера общая	23,9

Сера сульфидная	22,1
Сера элементная	1,63
Железо общее	30,9
Железо сульфидное	25,98
Кальций	4,0
углерод	2,09

Содержание золота во флотационном концентрате от 80 до 105 г/т. Свободного золота в этом концентрате 60%, 25% его связано с нерудными минералами, 8% с кварцем и арсенопиритом, 2,5-5% с пиритом и пирротинном. 50...60% золота цианируемое, 42% связано с сульфидами и 7% – с нерудными минералами.

Таблица 8.2.3.

Минералогический состав флотационного концентрата
Олимпиадинского месторождения

Минерал	Содержание, %
Пирротин	31-36,5
Пирит	5-6
Арсенопирит	9,1-10
Антимонит	0,5-1,5
Кварц, алюмосиликаты и др.	47-53

Содержание мышьяка в концентрате 4,5...7,5%, сульфидной сурьмы 4,5...8%, железа – 17...26%, кальция – 4...6% и углерода 2...3%. Если в питании флотации соотношение пирротина, арсенопирита и пирита 4:2:1, то во флотационном концентрате уже 11:12:1. Такое соотношение определяет кинетику бактериального выщелачивания, когда в начале процесса происходит выщелачивание, прежде всего пирротина, наиболее легко окисляемого сульфидного минерала.

Содержание сульфидного железа во флотационном концентрате от 28 до 30%, а сульфидной сурьмы – от 3,3 до 7,5%.

Получаемый флотационный концентрат по своему вещественному составу и соотношению в нем сульфидных ми-

нералов является упорным по отношению к процессу бактериального окисления, что и подтверждается результатами выщелачивания.

В кеке после бактериального выщелачивания содержание мышьяка снижается до 0,7...0,8%, общей серы до 14...125%, сурьмы до 3,6...5%, сульфидного железа до 2,5...3,3%. Содержание элементарной серы 5,5...6%, а сульфидной 2,2...2,8%, практически не остается пирротина, содержание арсенопирита всего 1%, в то время как пирита 11,0%.

Кроме того, в кеке содержится до 50% скородита FeAsO_4 и симплезита, а также 35% кварца. Золото на 42% представлено свободным и на 43...52% в сростках с минералами сурьмы (12,5%), пиритом (менее 0,5%) и нерудными (<5%). Степень раскрытия кварца и карбонатов составляет 85...90%.

Флотационный концентрат после сгущения направляется в распульповочный чан объемом 100 м³, куда подается свежая вода до Т:Ж=1:7 и питательные соли (рис. 8.2.11). Подготовленная пульпа при плотности 10...12% твердого через пульподелители направляется на выщелачивание, которое проводится в чанах емкостью 450 м³, скомпонованных в пяти линиях по 6 чанов в каждой линии.

Температура пульпы во всех чанах поддерживается на уровне 38,541°C, так как процесс биоокисления осуществляется в присутствии умеренно-термофильных бактерий. Кислотность среды в первых аппаратах 2,08-2,05, в последних снижается до 1,85...1,86. ОВП, характеризующий также активность биомассы, 0,6...0,7 В.

Аэрация пульпы проводится до остаточной концентрации кислорода 2...6 мг/л при расходе воздуха до 0,6 м³ на 1 м³ пульпы в минуту, что вполне достаточно для поддержания активности биомассы.

В процессе бактериального окисления и выщелачивания участвует ассоциация микроорганизмов, основными из которых являются *Sulfobacillus olimpiadicussp.nov.* (штамм S-5), *Ferroplasma acidiphilus* (штаммы Y-9, Y-10), *Leptospirillum*

ferrooxidans (штамм L-5) и даже *Aspergillus niger* (штамм A-5), а также *Археи*.

Количество микроорганизмов в пульпе $5 \dots 8 \cdot 10^9$ кл/мл, из которых *Sulfobacillus olimpiadicus* – 60...80%, *Ferroplasma acidiphilus* – 10...17% и *Leptospirillum ferrooxidans* – 10...20%. Все эти микроорганизмы являются умеренными термофилами, для которых оптимальная температура 38...42°C.

Поэтому, вероятно, при повышении температуры от окисления пирротина произошел естественный отбор устойчивых к повышенной температуре микроорганизмов.

Археи способны участвовать в процессах окисления Fe^{2+} , S^0 и сульфидных минералов, они принадлежат к порядку *Sulfolobales* (р. *Sulfolobus*, *Acidianus*, *Sulfurococcus*, *Sulfurisphaera* и *Metallosphaera*), а также к порядку *Thermoplasmatales* (род *Ferroplasma*).

Представители этих родов, за исключением рода *Ferroplasma*, являются облигатными термофилами.

Таким образом, при бактериальном выщелачивании процесс бактериального окисления происходит довольно эффективно (рис. 8.2.11). Наиболее полно выщелачиваются пирротин и арсенопирит, в то время как пирит практически не выщелачивается, плохо выщелачиваются минералы сурьмы. Выщелоченный мышьяк находится в биокеке в виде железо-мышьяковистых соединений скородита, симплезита и феррисимплезита, сурьма – в виде сервантита и сенармонтита, железо – в виде гётита, гидрогётита и лимонита.

Золото присутствует в самородном состоянии и в виде ауристобнита. Присутствуют остатки сульфидов арсенопирита и пирротина и минералов сурьмы, а также частично окисленный пирит.

Расход воздуха на аэрацию пульпы составил $0,6 \text{ м}^3/\text{м}^3$ мин, расход реагентов: сульфата аммония 5 кг/т, двухзамещенного фосфата калия 1 кг/т, хлорида калия 0,2 кг/т, нитрата кальция 0,02 кг/т.

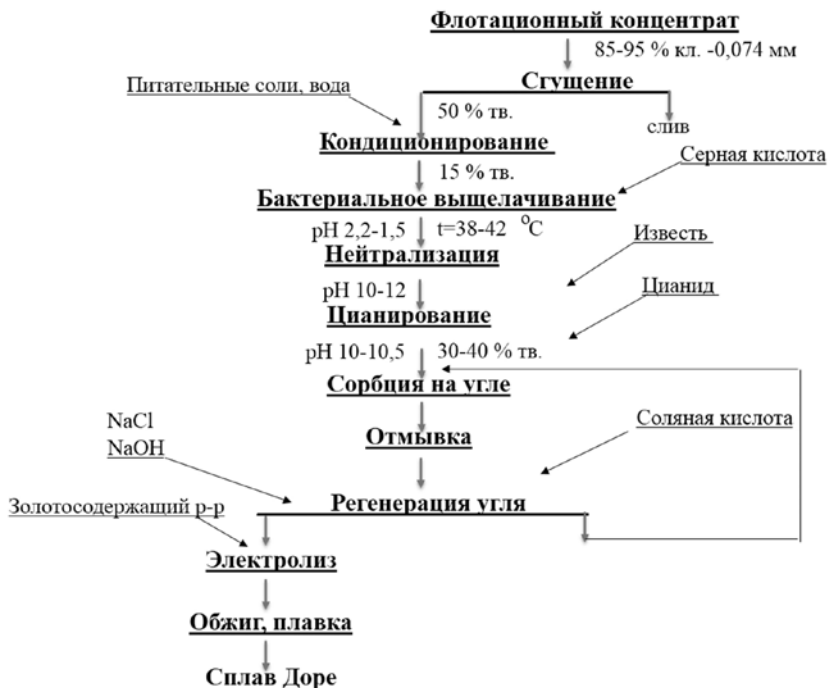


Рис. 8.2.11. Технологическая схема бактериального выщелачивания золотомышьяковых концентратов на Олимпиадинской ЗИФ.

При цианировании остатков выщелачивания после нейтрализации до pH 10,5 извлечение золота составило 97-98% при его содержании в кеках цианирования 1,3...1,8 г/т.

8.3. Предварительный экономический расчет рентабельности биовыщелачивания меди из хвостов флотации МОФ

По предварительным расчетам, проведенным по результатам полупромышленных испытаний на массе 50 тонн хвостов флотации, экономическая эффективность составляет 4920 долларов США при получении 1 тонны меди без учета экологических преимуществ биотехнологии.

Данные по предварительному экономическому расчету, проведенному по результатам полупромышленных испытаний на куче массой 50 тонн в 2005 году, представлены в таблицах 8.3.1 и 8.3.2.

Таблица 8.3.1.

Удельные расходы электроэнергии при переработке 1 тонны хвостов флотации кучным биовыщелачиванием.

Наименование использ. оборудования.	Произ- водит. (м ³ /час)	Мощн. обо- рудов. (кВт/ час)	Кол-во пере- качен. р-ра, (м ³)	Время выполн. (сутки)	Кол- во пере- качек	Потреб- лен. электр. энергия, (кВт)
Насос для закисления кучи	160,0	27	0,18	30	2	1,84
Насос для орошения кучи	160,0	27	0,09	140	3	1,84
Компрессор для ферментера	10,0	2	0,09	3	1	1,3

ИТОГО: 4,98

Примечание: для упрощения расчетов, количество потребляемой электроэнергии рассчитано на один насос и перекачка 1 м³ потребляет около 0,17 кВт.час; на 1 м³ ферментера потребляется 4,8 кВт. в сутки.

Таблица 8.3.2.

Удельные расходы реактивов при переработке 1 тонны хвостов флотации кучным биовыщелачиванием

Наименование реактивов	Расход реактивов на 1т хвостов, кг.	Стоимость 1 кг реактива, сум	Всего
Серная кислота (техническая – отход производства АГМК)	30	5	150
Сульфат аммония	0,27	1000	270
Железный скрап	2,1	50	105,0
ИТОГО: 525,0			

Неучтенные материалы, 5% 26,75

Транспортные и другие расходы, 25% 131,25

ВСЕГО: 683,0

Для дальнейших расчётов принят курс доллара США, равный 1285 сум. Стоимость 1 квт.час определена, равной 0,05 доллара.

Общие затраты на технологию составляют:

4,98 квт.ч. x 0,05 доллара (расходы на электроэнергию) – 0,25 + 0,54 доллара (расходы на реактивы) = 0,79 доллара США.

При условии, что:

а). Стоимость транспортировки материала для загрузки и разгрузки кучи будет составлять 100 % общих расходов;

б). Стоимость передела черновой меди в электродную также составит 100 % общих расходов;

в). Заработная плата – 10% общих расходов;

$0,79\$ + 0,79\$ + 0.079\$ = 2,45\$$

Стоимость выщелоченной меди, исходя из стоимости 1 тонны меди в 8000\$, процента выщелачивания меди, равного 60% и количества выщелоченной меди из 1 тонны, равного 0,96 кг составит:

$$8,0 \times 0,96 = 7,68\$.$$

Таким образом, чистая прибыль при переработке 1 тонны хвостов по выщелачиванию меди составит:

$$7,68 + 2,45 = 5,23\$$$

Предварительный экономический расчёт показывает, что оценочная чистая прибыль составляет 5,23\$ при 60% извлечении меди из 1 тонны хвостов, исходя из содержания ее 0,16%. Чистая прибыль при получении 1 тонны меди методом бактериального выщелачивания составит 5448,0\$ из расчета стоимости ее 8000\$.

Дополнительную прибыль могут дать:

- извлечение золота и серебра тиосульфатным выщелачиванием;

- получение железоокисных пигментов из осадка в осадителе после промывки осадка, сушка (охра) и обжига (сурик); выход пигментов по охре 3-4 кг из тонны хвостов, стоимость пигментов по охре 1,5\$ за 1 кг.

- получение пестроцветных каолинов после отбивки тонокой фракции при разгрузке кучи на классификаторе: выход ее из 1 тонны хвостов приблизительно 100 кг, стоимость 1 кг около 2,5\$.

Таким образом, проведение кучного бактериального выщелачивания меди из хвостов флотации АГМК представляет большой практический интерес, позволяющий получить медь дешевле, чем при получении ее в основном процессе пирометаллургии.

Мировая практика биовыщелачивания меди из отвальных руд показывает, что экономическая эффективность зависит в большей степени от массы перерабатываемой руды – чем больше масса руды, заложенной в кучу, тем выше экономические показатели процесса в целом.

Примечание: в расчетах экономической эффективности не учитываются экологические и социальные преимущества биотехнологического метода при переработке хвостов флотации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии представлены данные об истории развития представлений по микробиологическому выщелачиванию минеральных соединений исседения, приведшие к промышленному использованию микроорганизмов в производственном процессе. Даны общие представления о микроорганизмах и их систематике, представлены данные по морфологическому строению, типам микроорганизмов, условиях жизнедеятельности и особенностях обмена веществ. Приведены подробные сведения по влиянию важнейших параметров среды обитания на жизнедеятельность микроорганизмов, которые в производственном процессе могут стать условиями определения их активности при окислении минералов при выполнении специальных физико-химических измерений. К таким параметрам измерения активности микроорганизмов могут быть отнесены измерения количества поглощаемых в пульпе газов, уменьшении или увеличении валентных форм катионных элементов и др. Важнейшими условиями количественного учета является измерение количества и биомассы микроорганизмов, по которым можно судить об интенсивности прохождения окислительно-восстановительных процессов в минеральной среде. Поэтому, сведения, приведенные в монографии, являются очень важными при использовании полученных сведений в области микробиологии для практической деятельности специалистов горнометаллургической отрасли.

Залог успешного развития заключается не только в привлечении комплекса специалистов, но и в овладении ведущими специалистами отрасли (горняками, геологами, гидрогеологами) комплексом необходимых знаний, в том числе и микробиологических. При проведении комплексных работ, принципиально различный подход специалистов к одному тому же объекту исследований заключается в формировании единого мировоззрения микробиолога и горняка. Поэтому необходима «биологизация» производства и микробиологическая техноло-

гия должна стать обычной в области горнометаллургического производства. Во многих отраслях уже начата подготовка специалистов именно по биотехнологии.

Для развития и внедрения геотехнологических методов в Навоийском государственном горном институте рекомендуется вести подготовку специалистов-геотехнологов, владеющих не только науками горно-геологического, физико-химического цикла, но и применения микробиологических методов в геотехнологии. Для этого, специалисты должны обладать и определенными микробиологическими знаниями.

Рассмотренные в монографии теоретические основы кинетики и механизма бактериального окисления сульфидных минералов могут послужить стимулом к разработке и применению интенсификации процессов выщелачивания благородных металлов. Развитию этих методов поможет изучение взаимодействия в системе микроорганизм-среда-минерал. Поэтому, принципы микробиологического вскрытия золота из упорных золотомышьяковых концентратов являются до сих пор большой проблемой для горняков. Дополнительно к этому, во многих производственных процессах отмечается растворение золота в начале процесса, на стадии бактериального выщелачивания сульфидных минералов. Причиной этого являются не только образовавшиеся в сернокислой среде тиосульфаты, но и органические соединения в виде аминокислот, три из которых – цистеин, аргинин и треонин оказались устойчивыми в сернокислой среде и соединившись с золотом, образовывали хелатные соединения, которые также могут не сорбироваться на ионообменные смолах. Поэтому важным является извлечение золота и из подобных хелатов. Приведены интересные сведения об образовании новых минералов при бактериальном выщелачивании, многие из которых, имея название, не имеют химических формул. Какова их роль в дальнейших процессах, является открытым вопросом.

Если в производственном процессе используются тионовые ацидофильные микроорганизмы, нормально развивающиеся в агрессивных сернокислых средах, то в монографии приведены

примеры применения гетеротрофных микроорганизмов в нейтральных средах. Именно нейтрофильные виды микроорганизмов способны деструктировать цианиды, сбрасываемые в хвостохранилища, а применение гетеротрофов может разрешить вопросы охраны окружающей среды. Применению гетеротрофов при доизвлечении остаточных количеств металлов из хвостохранилищ, отвалов и забалансовых руд посвящено большое количество разработок и внедрений.

Рассмотренные теоретические и практические методы применения микроорганизмов при кучном, подземном и чановом выщелачивании не только сульфидных, но и других типов руд поможет горнякам использовать приведенные разнообразные технологические схемы в производственном процессе.

На основании разработанных укрупненных-лабораторных и полупромышленных испытаний с созданием технологических регламентов по извлечению меди, золота, серебра и других редких металлов в НГМК и АГМК налажено практическое извлечение металлов кучным способом. Именно методом кучного выщелачивания бедных отходов, отвалов и забалансовых руд с применением микроорганизмов удастся снизить себестоимость получаемых в настоящее время металлов. Приведены сведения по технико-экономическому обоснованию процессов бактериального выщелачивания, при котором отмечается значительное снижение себестоимости получаемой продукции.

Значительное место уделено вопросам охраны окружающей среды, так как микроорганизмы, органично вписываясь в окружающее минеральное пространство, своей деятельностью способствуют появлению не только месторождений полезных ископаемых, но и помогают обезвреживать токсичные отходы производства.

Таким образом, приведенные примеры применения биотехнологических методов в различных технологических процессах горно-металлургической отрасли являются полноценным основанием для позитивного заключения о перспективности продолжения биотехнологических исследований при комплексном выщелачивании не только благородных, но и редких металлов.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голомзик А.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд Москва. Наука. 1972. 248 с.
2. Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов М. Недра. 1982. 288 с.
3. Биоготехнология металлов. Практическое руководство. Москва. ГКНТ. 1989. 375 с.
4. Сагдиева М.Г. Микроорганизмы золоторудных месторождений и их роль в извлечении благородных и цветных металлов. Ташкент. Автореферат доктора биологических наук. 1997. 38 с.
5. Санакулов К. Разработка биокolloидной технологии обезвреживания цианидов в хвостовых пульпах золотоизвлекательных фабрик. Ташкент. Автореферат кандидата технических наук. 2001. 27 с.
6. Совмен В.К., Гуськов В.Н., Белый А.В., Кузина З.П., Дроздов С.В., Савушкина С.И., Майеров А.М., Закревский М.П. Переработка золотоносных руд с применением бактериального окисления в условиях Крайнего Севера. Новосибирск. Наука. 2007. 144 с.
7. Адамов Э.В., Панин В.В. Биотехнология металлов Курс лекций. Москва Издательский Дом МИСИС. 2008. 150 с.
8. Санакулов К. Научно-технические основы переработки отходов горно- металлургического производства. Ташкент, «Фан». 2009. 404 с.
9. Санакулов К. Обоснование и разработка технологии переработки отходов горно-металлургических производств. Ташкент. Автореферат доктора технических наук. 2009. 35 с.

10. К.С. Санакулов, У.А. Эргашев Теория и практика освоения переработки золотосодержащих упорных руд Кызылкумов. Ташкент. ГП «НИИМР». 2014. 297 с.
11. Кондратьева Т.Ф., Булаев А.Г. Муравьев М.И. Микроорганизмы в биогeотeхнологиях переработки сульфидных руд. Москва. Наука. 2015.212 с.
12. Зайнитдинова Л.И. Микробные технологии фильтрационного выщелачивания бедных сульфидных руд месторождений Западного Узбекистана. Ташкент. Автореферат доктора биологических наук. 2016. 98 с.
13. Сатаров Г.С., Абдурахмонов Э., Тагаев И.А., Мардонов У.М., Дониеров Н.А. «Биогeотeхнологические способы переработки минерального сырья». Учебно-методическое пособие для бакалавров. Разрешено к печати решением ученого совета НГГИ за № 6. 2013 г. 243 с.
14. Санакулов К.С., Эргашев У.А., Теория и практика освоения переработки золотосодержащих упорных руд Кызылкумов, ГП «НИИМР», Ташкент 2014, С.297.
15. Ян ван Никерк, Совершенствование технологии ВЮХ®, Горный вестник Узбекистана, №3, 2009, С. 69-76.
16. Некрасов Е., О прогнозе развития мировой золотодобывающей отрасли, «Драгоценные металлы, драгоценные камни», 2001, №12, С.44-55;
17. Бородаевский Н.И., Материалы по методам изучения структур и геологической перспективной оценки месторождений золота, «Металлы Евразии», 2005, №3, С. 56-59
18. Ян ван Никерк, Йохан Вальдемар Оливер и др., «Технологии компании Biomin для оптимизации извлечения золота из упорных золотых руд», Золото и технологии, №3, 2014, С.112-120.
19. Питер В.А., Рашидов И.Ш., Оливер Й.В., Эргашев У.А. «Установка ВЮХ Кокпатас», Горный вестник Узбекистана, №3 2008, С. 12-14.
20. Каравайко Г.И. Микроорганизмы и их роль в биогeотeхнологии металлов. В «Биогeотeхнология металлов». Москва, 1989.

21. Польшкин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В.. Технология бактериальной выщелачивания цветных и редких металлов –М.: Недра, 1982. – 287.С.
22. P.C. van Aswegen, Bio-Oxidation of refractory gold Ores-The GENMIN Experience, in: BIOMINE, 93, Application of Biotechnology to the Minerals Industry, Australian Mineral Foundation, Adelaide, 1993, chapter 15.
23. Аслануков Р.Я., Сидельников Г.В., Пивоварова Т.А., Каравайко Г.И., Воронина О.Б., Макаров С.Б.. Биогидрометаллургическая технология переработки золото-пиритного концентрата. Цв. Металлы, № 4, 1992, С.27-28.
24. Process for Youanmi Mine, in: BIOMINE, 94, Applications of Biotechnology to the Minerals Industry, Australian Mineral Foundation, Adelaide, 1994, chapter 5.
25. S.J.Ellis, Bacterial Copper Head Leach Followed by heap Leach Recovery of Gold at Mt. Leyshon Gold Mine, in: BIOMINE, 94, Application of biotechnology to the Minerals Industry, Australian Mineral Foundation, Adelaide, 1994, chapter 8.
26. C.Johansson, V.Shrader, J.Suissa, K.Adutwum and W.Kohr. Use of the GEOCOATTM Process for the Recovery of Copper from Chalcopyrite, in: R.Amils and A.Ballester (eds.), Biohydrometallurgy and the environment Toward the Mining of the 21st Century, Elsevier, Amsterdam, 1999, 569.p
27. Уильям Дж. Кор (US) КрисДжоханссон (US), ДжонШилд (US), ВэндиШрейдер (US). Способкучногобиоокисления. Патент № 2151208 от 25.10.97.
28. Санакулов К.С. Научно-технические основы переработки отходов горно-металлургического производства. – Ташкент: «Фан». 2009 г.
29. Санакулов К.С., Эргашев У.А., Современное состояние и направления развития технологии биоокисления для переработки сульфидных руд на ГМЗ-3, Горный вестник Узбекистана, №1, 2012, с.48-54.

30. Sanakulov K.S. Mustakimov O.M. Ahatov N.A. Hasanov A.S. Ergashev U.A. Improving technology countercurrent decanter washing BIOX slurry in NMMC, European applied sciences. – 2015, № 9, PP.32-37, ORT Publishing, – Stuttgart, Germany.
31. Санакулов К.С., Кольцов В.Н., Эргашев У.А. и др., Патент РУз № IAP 04489 Способ извлечения золота из упорных сульфидных золотомышьяковых руд, 23.02.2010г.
32. Санакулов К.С., Шеметов П.А., Мустакимов О.М. и др., Патент РУз. IAP 04611, Радиальный густитель. 30.11.2012г. UZ.
33. Санакулов К.С., Ахатов Н.А., Эргашев У.А., Усовершенствование технологии сорбционного цианирования продуктов биоокисления на ГМЗ-3, Горный вестник Узбекистана. – Навои, 2013, - №3, С.20-25.
34. Санакулов К.С., Мустакимов О.М., Ахатов Н.А., Эргашев У.А., О целесообразности применения комбинированных технологий для переработки особо упорных золотосульфидных руд, Цветные металлы. – Москва, 2016. - №2, С.9-14.
35. Санакулов К.С., Мустакимов О.М., Эргашев У.А., и др., Патент РУз № IAP 05134. Способ извлечения золота из упорных сульфидных золотомышьяковых руд, 17.11.2015г.
36. Седельникова Г.В. Биоготехнологии извлечения золота из нетрадиционного минерального сырья. Автореферат дисс. На соискание уч.степ.докт.техн.наук. 1999 г. 24 с.
37. Золотарёв Ф.П. Разработка комбинированных методов переработки золотосодержащих сульфидных концентратов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. С-Петербург 2016. 126 с.
38. Санакулов К.С., Эргашев У.А. Теория и практика освоения переработки золотосодержащих упорных руд Кызылкумов. Ташкент. НИИМР, 2014, 297 с.
39. Методы общей бактериологии (под ред. Ф. Герхардта). М.: Мир, 1983. 229 с.

40. Племенков В.В. Введение в химию природных соединений. Казань 2001. 368 с.
41. Родыгина В. Г. Курс геохимии. Томский Гос. университет. 2006. 294 с.
42. Лобанов Д. З., Верникова Л.М. Микробиологическое выщелачивание металлов. Московский геологоразведочный институт. 2005. 192.С.
43. Толстов Е.А., Куканова С.И., Эргашев У.А., Митраков О.Е. Лабораторные исследования по биоокислению сульфидных руд месторождения Кокпатас перколяционным способом.// Горный Вестник Узбекистана, №2, 2005, С. 25-27.
44. Зинько Н.А., Морозов М.П., Митраков О.Е., Эргашев У.А., Куканова С.И. Полупромышленные испытания бактериального окисления сульфидных золотосодержащих руд кучным способом. //Горный журнал, №8, 2008, С. 79-82.
45. Веклов В.А., Митраков О.Е., Зайниддинова Л.И., Куканова С.И., Лильбок Л.А., Эргашев У.А.. Лабораторные исследования по биоокислению сульфидной руды перколяционным способом в шихте с флотоконцентратом. //Горный Вестник Узбекистана, №3, 2006, С. 50-52.
46. Шамин В.Ю., Морозов М.П., Митраков О.Е., Эргашев У.А. Бактериальное окисление золотосодержащего флотоконцентрата перколяционным способом//Горный журнал, №8, 2008, С. 68-70.
47. Адамов Э.В., Панин В.В. Биотехнология металлов, Курс лекций; Москва, «Учёба», 2003, С.146.
48. Ян Ванн Никерк, Совершенствование технологии BIOX.// Горный вестник Узбекистана, 2009 г.– №3, С. 69–76;
49. Питер В.А. Рашидов И.Ш., Оливер И.В., Эргашев У.А., Установка BIOX Кокпатаса.// Горный Вестник Узбекистана, 2008 г. №3, С. 12–14.
50. Питер К. Ванн Асвеген, Янван Никерк, Вальдемар Оливер, The BIOX™ Process for the Treatment of Refractory. Biomining (ed. By Douglas E. Rawlings and D. Barrie Johnson) © Springer – Verlag Berlin Heidelberg 2007. PP. 1–33.

51. Шамин В.Ю., Куканова С.И., Крюков Ю.М., Кормин А.В., Чановое биоокисление золото-сульфидо-мышьяковистого флотоконцентрата ассоциацией тионовых бактерий в непрерывном режиме // Горный вестник Узбекистана, 2005 г. №2, С. 45–49.
52. Минеев Г.Г. Биометаллургия золота. – М. Metallurgia. 1989, 160 с.
53. Отчёт ИРГИРЕДМЕТ о НИР «Проведение испытаний технологии переработки кеков бактериального выщелачивания смешанных Кокпатасских и Даугызтауских руд по технологиям «Смола в пульпе» и «Уголь в пульпе» с оценкой вариантов совместной и раздельной переработки хвостов флотации и кеков биовыщелачивания», 2003г., С. 84–99.
54. Сообщение ЦНИЛ «Поиск и разработка экспрессных методов анализа качества обжига флотоконцентратов и совершенствование технологии переработки золотосодержащих руд месторождений Кокпатас и Даугызтау».
55. Петухов О.Ф., Мустакимов О.М., Кольцов В.Н., Эргашев У.А. и др. Совершенствование технологии противоточной декантационной отмывки кека ВЮХ // Горный Вестник Узбекистана, 2010, №2, С. 79-83.
56. Санакулов К.С., Эргашев У.А., Ахатов Н.А. Усовершенствование технологии сорбционного цианирования продуктов биоокисления на ГМЗ-3. // Горный вестник Узбекистана, №3, 2012, с. 36-41.
57. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – М.: Химия, 1973, том 1.- С. 497-527.
58. Совмен В.К., Гуськов В.Н., Майоров А.М. и др. Переработка золотоносных руд с применением бактериального окисления в условиях Крайнего Севера. – Новосибирск: Наука, 2007. – С. 112.
59. Плаксин И.Н., Тэтару С.А. Гидрометаллургия с применением ионитов. – М.: Metallurgia, 1964. – С. 138-139.
60. Devison I., Rida A. // Trans. Inst. Min. Met. – 1960, 1961. – V.70. – PP.737-739.

61. Меретуков М.А. Золото (химия – минералогия – металлургия). – М.: Руда и металлы, 2008. – С. 256-276.
62. Мухиддинов Б.Ф., Нурмуродов Т.И., Ваповев Х.М., Тагаев И.А. Исследование химических и физико-химических процессов при бактериальном окислении флотоконцентрата в реакторах ВЮХ. Отчет по договору № 2-2016. 220 с.
63. Сидельникова Г.В., Савари Е.Е. и др. Технология извлечения золота из упорных золотомышьяковых концентратов Албазинского месторождения с использованием бактерий // Горный журнал. – 2005. - №1. – С. 59-63.
64. Справка ЦНИЛ НГМК №34-23/1885 от 28.12.09г. «О результатах лабораторных исследований по доизвлечению золота из хвостов Кемикс».
65. Васильев Б.Ф., Бухарина В.И., Тысячникова В.П. Снижение расхода цианида натрия тепловым кондиционированием пульпы // Цветная металлургия, 1986 г. С. 20-22.
66. <https://ru.wikibooks.org/wiki/>.
67. www.ximik.ru
68. www.ya.ru/ximensklopediya
69. <http://www.chem.msu.su>
70. <http://chemistry.r2.ru/>
71. <http://Ziyonet.Uz>.
72. [http://www. Bio.ru](http://www.Bio.ru)
73. [http://www. Biotex.ru](http://www.Biotex.ru)
74. [http://www. Promega.com](http://www.Promega.com)
75. [www. Molbio.ru](http://www.Molbio.ru).

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
----------------	---

ГЛАВА I.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ – НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В ГЕОТЕХНОЛОГИИ	
11.1. История развития микробиологического выщелачивания минералов	6
1.2. Промышленное использование микроорганизмов в производственном комплексе	9
1.3. Значение микробиологических знаний в практической деятельности специалистов горно-металлургического профиля	11
1.4. Общее представление о микроорганизмах и их систематике	13
1.5. Типы микроорганизмов	14
1.6. Условия жизнедеятельности микроорганизмов и особенности их обмена веществ	22
1.7. Важнейшие параметры среды обитания, влияющие на жизнедеятельность микроорганизмов	26
11.8. Влияние кислорода воздуха и условия окислительно-восстановительных процессов	28
1.9. Методы количественного учета	30

ГЛАВА II.

МИКРООРГАНИЗМЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ИХ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	
2.1. Общее представление о микрофлоре месторождений	43
2.2. Микроорганизмы, окисляющие и восстанавливающие соединения серы	44

2.3. Микроорганизмы, окисляющие и восстанавливающие железо и марганец.....	51
2.4. Другие виды микроорганизмов	56
2.5. О геологической деятельности микроорганизмов.....	57

ГЛАВА III.

ФФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БАКТЕРИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

3.1. Теоретические основы бактериального окисления сульфидных минералов.....	70
3.2. Кинетика бактериального окисления и выщелачивания сульфидных минералов	80
3.3. Механизм бактериального окисления и выщелачивания сульфидных минералов	92
3.4. Изучение характера и степени растворимости некоторых элементов в составе сульфидных руд.....	98
3.5. Методы интенсификации процессов бактериального окисления и выщелачивания.....	111

ГЛАВА IV.

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ В УЗБЕКИСТАНЕ

4.1. Микробные экосистемы золоторудных месторождений и хвостохранилищ золотоизвлекательных фабрик (ЗИФ)	122
4.2. Новые подходы в выделении, культивировании и хранении геохимически активных микроорганизмов	125
4.3. Взаимодействие в системе микроорганизм-среда-минерал	131
4.4. Биотехнологическое вскрытие золота из упорных золотомышьяковистых концентратов Узбекистана	135
4.5. Биотехнологическое извлечение золота гетеротрофными микроорганизмами	138
4.6. Биодеструкция цианистых соединений промышленных стоков ЗИФ	140

4.7. Биосорбция золота и серебра из растворов с использованием микроорганизмов	144
--	-----

ГЛАВА .V
ПРАКТИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДОВ
БИОТЕХНОЛОГИИ В ГОРНО – МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ
ОТРАСЛИ

5.1. Разработка биотехнологических методов кучного выщелачивания отвалных забалансовых руд месторождения Кокпатас	148
5.2. Биотехнологическая переработка золотосульфидных концентратов месторождений Кокпатас и Даугызтау	171
5.3. Образование свободных аминокислот и их влияние на поведение благородных металлов в процессе бактериального окисления флотоконцентрата	184
5.4. Подземное выщелачивание урана с использованием микроорганизмов	193

ГЛАВА VI.
ПРАКТИКА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ ИЗ ХВОСТОВ БАКТЕРИАЛЬНОГО
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

6.1. Определение показателей тиосульфатного выщелачивания золота и серебра при бактериальном вскрытии хвостов	200
6.2. Разработка биотехнологических способов переработки хвостов флотации медно-обогажительной фабрики	209
6.3. Разработка и выдача технологического регламента для проектирования установки к проведению опытно-промышленных испытаний	218
6.4. Нарботка биомассы геохимически активных микроорганизмов в культиваторах для крупномасштабного засева кучи закисленных хвостов флотации	229

6.5. Проведение опытно-промышленных испытаний биовыщелачивания хвостов флотации МОФ	234
6.6. Минералогическая характеристика хвостов флотации МОФ до и после биовыщелачивания.....	240
6.7. Изыскание способов извлечения ценных компонентов из продуктивных растворов бактериального выщелачивания хвостов флотации	250
Проведение исследований в режиме статики (сорбция в пульпе)	254
6.8. Результаты опытно-промышленных испытаний после биотехнологической переработки хвостов флотации МОФ.....	261
6.9. Разработка биотехнологических способов бактериального выщелачивания золота из хвостов цианирования ЗИФ и некондиционных руд	269
6.10. Применение биотехнологических методов переработки коллективного сульфидного медно-молибденового концентрата МОФ, как альтернатива пирометаллургии.....	283

ГЛАВА VII.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ ЦИАНИДОВ

7.1. Практические методы утилизации цианидов.....	293
7.2. Сооружения для обезвреживания цианидов с помощью микроорганизмов.....	308
Англоголд Ашанти – Рудник Обуаси (Гана).....	315
Установка биовыщелачивания Кокпатас (Узбекистан)	318
7.3. Совершенствование технологии противоточной декантационной отмывки биокека	321
7.4. Образование роданидов в процессе цианидного сорбционного выщелачивания золота и пути снижения их воздействия на процесс	332
7.5. Условия обжига и состав продукта биоокисления.....	335
7.6. Пенообразование в реакторах биоокисления и их ликвидация	341

**ГЛАВА VIII.
ЗАРУБЕЖНЫЙ ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ
БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ**

8.1. Современное состояние по созданию промышленных технологических линий бактериального окисления сульфидов.....	352
8.2. Опыт создания технологии бактериального выщелачивания упорных золотомышьяковых концентратов.....	371
8.3. Предварительный экономический расчет рентабельности биовыщелачивания меди из хвостов флотации МОФ	398
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	401
ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА	404

**Санакулов Кувандик Санакулович,
Сагдиева Муяссар Гайбуллаевна,
Тагаев Ильхом Ахрорович.**

«БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ: РЕАЛИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИ РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ»

Редактор:
Анвар Шеров

Тех. редактор:
Файзулла Азизов

Дизайнер:
Василий Бурцев

Издательство «Muharrir nashriyoti».
Лицензия: АІ № 309. 2017 год 22 июн.

Сдано в набор2019 г.
Подписано в печать2019 г.
Формат 60x84¹/₁₆. Гарнитура “Times New Roman ”.
Печать офсетная. Офсетная бумага.
Услов. печ. л: Изд. печ. л:
Тираж: 500 шт. Заказ №

Отпечатано в типографии «Muharrir nashriyoti»
100060, г. Ташкент, ул. Сугалли ота, 5.
E-mail: muharrir@list.ru