

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕ-СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

НАВОЙСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ

НАВОЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ

Кафедра «Металлургия»

На правах рукописи

Ширжанова Нурия Юлдашбаевна

**ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АЭРОБНЫХ БАКТЕРИЙ В
ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ**

Специальность 5А520403 «Металлургия цветных
и благородных металлов»

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание степени магистра технических наук

Работа рассмотрена и допускается к защите

Зав. кафедрой «Металлургия»
_____ **Донияров Н.А.**
« _____ » _____ 2010 г.

Научный руководитель:
_____ д.т.н., проф. **Сатаров Г.С.**
« _____ » _____ 2010 г.

НАВОИ-2010 г.

Содержание:

| | Стр. |
|---|------|
| Введение | 3 |
| 1. Современное состояние гидрометаллургического производства в регионе | 6 |
| 1.1. Золотодобывающая промышленность..... | 6 |
| 1.2. Уранодобывающая промышленность..... | 8 |
| 1.3. Сущность проблемы «упорного» золота..... | 9 |
| 1.4. Технологии применяемые при вскрытии упорного золота..... | 14 |
| 1.5 Методы разложения флотоконцентратов. | 16 |
| 1.6. Сравнение технологических показателей применяемых методов..... | 19 |
| 1.7 Мировой опыт применения технологий бактериального окисления сульфидных руд..... | 22 |
| 2. Микроорганизмы, применяемые в гидрометаллургии, их свойства и методы селекции | 24 |
| 2.1 Область применения биохимических методов исследования..... | 24 |
| 2.2. Общие сведения о бактериях, их строении, способе размножения и условиях жизнедеятельности..... | 28 |
| 2.3. Микроорганизмы, распространенные в сульфидных рудах..... | 30 |
| 2.4. Закономерности развития микроорганизмов данной группы..... | 32 |
| 2.5 Факторы влияющие на жизнедеятельность и активность тионовых микроорганизмов. Методы селекции, адаптации и выработки полезных свойств..... | 34 |
| 2.6 Способы интенсификации процессов бактериального выщелачивания..... | 50 |
| 3. Исследование возможности эффективного использования биооксидных методов в гидрометаллургии | 58 |
| 3.1. Применение микроорганизмов при кучном, подземном и чановом биовыщелачивании.. | 58 |
| 3.2. Оценка факторов влияющих на активность микроорганизмов..... | 64 |
| 3.3. Оценка факторов влияющих на жизнедеятельность микроорганизмов..... | 69 |
| 3.4 Методы определения числа бактерий и бактериальной массы..... | 70 |
| 3.5. Открывающиеся возможности и перспективы применения биотехнологии | 81 |
| Заключение | 87 |
| Список использованной литературы | 89 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность: Республика Узбекистан входит в десятку ведущих стран мира по добыче золота. В настоящее время до 70% мировой добычи золота ведется из коренных руд. Постепенное истощение запасов богатых, легкообогатимых руд и увеличение потребности в золоте вынуждают золотодобывающие компании во всем мире вовлекать в переработку бедные сложные по минеральному составу руды с вредными примесями, так называемые упорные руды.

Основной технологией переработки коренных руд является цианидно-сорбционная. Кроме того, в мире разработаны и новые технологии, позволяющие рентабельно извлекать золото из бедных и упорных руд с высокой степенью извлечения.

Золотоизвлекающие предприятия, действующие на золоторудных месторождениях республики Узбекистан, в основном перерабатывают окисленные руды верхней зоны по традиционной технологии, включающей дробление, измельчение, гравитационное или флотационное обогащение и сорбционное цианирование. Проблему представляют руды нижних горизонтов золотосульфидных месторождений, в которых золото и серебро тонковкраплено в сульфидных минералах, в основном в арсенопирите и пирите, и по существующей технологии степень извлечения золота составляет не более 20 – 30%.

Вовлечение в переработку новых месторождений урана осложнено большими капитальными затратами на подготовку месторождения к освоению (это прежде всего затраты на бурение и сооружение скважин). В регионе имеется большое количество отработанных блоков, участков, где добыча урана традиционными методами уже малоэффективна или не рентабельна. Для отработки данных запасов (техногенные месторождения) вполне перспективно выглядит применение методов биотехнологий основанных на способности переводить нерастворимый в сернокислотных растворах уран в растворимую форму. В данный момент в республике ведутся совместные (НГМК и АН РУз ИМ) научно исследовательские работы по данной тематике.

Таким образом, работы посвященные к увеличению сырьевой базы Узбекистана путем исследования возможности применения бактериальных способов рудоподготовки золотосульфидных руд к сорбционному цианированию и окислению урана (перевод из нерастворимой в сернокислотных растворах U^{4+} в растворимую U^{6+} форму), с целью подготовки к извлечению является *актуальной задачей* горнорудной промышленности.

Целью и задачи магистерской диссертации: Теоретическое обоснование возможностей применения аэробных бактерий в процессах гидрометаллургии. Разработка концепции переработки упорных мышьяковистых золотосульфидных руд с применением аэробных бактерий. Оценка возможностей использования технологии бактериального окисления при отработке месторождений урана методом подземного выщелачивания. Определение возможных направлений по интенсификации процессов биоокисления. Увеличение производительности и рентабельности процессов биоокисления и увеличение минерально-сырьевой базы.

Идея работы: Адаптация микроорганизмов к имеющимся геотехнологическим условиям, их селекция с целью интенсификации процессов, призванная обеспечить эффективную отработку минерального сырья в условиях вовлечения в переработку сложных рудоструктурных карьеров (Кокпатас, Даугызтау), характеризующихся большим разнообразием минерального состава и, как следствие, разнообразием форм нахождения в них золота. Теоретическое обоснование возможности использования микроорганизмов при отработке техногенных запасов урана.

Степень разработанности проблемы: Существуют пирометаллургические, автоклавные, электрохимические, бактериальные и микроволновые способы разрушения сульфидов (концентратов), но в настоящее время в мировой практике в промышленном аспекте упорные золото – мышьяковистые руды и концентраты перерабатываются с использованием пирометаллургических, биотехнологических и автоклавных способов. Недостатком пирометаллургических способов переработки является образование ядовитых газов, требующих обезвреживания и специального захоронения. Применение гидрометаллургических методов, таких как автоклавное и бактериальное выщелачивание, обеспечивает вовлечение в эксплуатацию месторождений золото – мышьяковистых руд и не загрязняет окружающую среду токсичными соединениями. Эти технологии эффективно используются в ЮАР, США, Канаде, Китае и других странах мира на установках биовыщелачивания производительностью от 10 до 1000 т в сутки.

На территории республики Узбекистан расположено несколько средних и крупных золотосульфидных месторождений (Кокпатас, Даугызтау, Марджанбулак, Зармитан, Биран, Сармич и другие), руды которые постепенно вовлекаются в переработку. Успешный мировой опыт эксплуатации месторождений подобного типа предлагает технологию биоокисления для бактериально – химического вскрытия упорных золотосодержащих руд с целью подготовки их к глубокому и эффективному цианированию.

Принципиальные недостатки биотехнологических подходов такие, как «экстенсивность» процесса, вызванная длительностью вскрытия золота, особенно в кучном варианте, компенсируется простотой аппаратуры, слабой чувствительностью к внешнему режиму эксплуатации, воспроизводимостью результатов лабораторных тестов и легкой автоматизируемостью всего процесса. Для биологического процесса выщелачивания не требуется высококвалифицированных исполнителей, и эта технология может быть реализована в любом отдалении от промышленных центров.

В последние годы прослеживается тенденция в работе известных золотодобывающих фирм постепенно заменять или дополнять биовыщелачиванием традиционные технологии извлечения золота.

Анализ состояния работ показывает, что отсутствует информация об особенностях применения бактериального способа рудоподготовки сульфидных руд Узбекистана, методах его интенсификации.

Объектом исследований являлись: Штаммы бактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans* с целью их применения в резко – континентальных климатических условиях Навоийского региона. Существующий мировой опыт использования технологии биоокисления.

Научная новизна исследования: Предложена концепция отработки сложных рудоструктурных карьеров обеспечивающая предварительную (на стадии добычи) классификацию (рудосортировку) сырья вовлекаемого в переработку на три группы (руды подходящие для переработки, условно подходящие для переработки и не подходящие для переработки при существующих условиях на ГМЗ), включающая схемы для переработки руд первых двух типов. Предложен способ отработки техногенных запасов урана методами бактериального окисления.

Практическое значение работы: состоит в разработке концепции по подготовке золотосульфидных руд к сорбционному выщелачиванию с применением аэробных бактерий с учетом особенностей сложного геотехнологического состава руды. Показаны возможности для интенсификации данных процессов. Способ может найти применение для отработки месторождений упорных золотосульфидных руд, сложного геотехнологического состава.

Представлено теоретическое обоснование возможности использования микроорганизмов при отработке техногенных запасов урана.

Апробация:

Подготавливается статья к публикации в журнале «Горный вестник Узбекистана».

1. Современное состояние гидрометаллургического производства в регионе.

1.1 Золотодобывающая промышленность.

В Центрально-Кызылкумском регионе на данный момент имеется 22 разведанных золоторудных месторождения. Эти месторождения неоднозначны как по запасам, так и по промышленной значимости. Часть месторождений уже отработана, часть интенсивно разрабатывается, а некоторые подготавливаются к эксплуатации. Также существуют месторождения в настоящее время не имеющие промышленного значения. Кроме месторождений золота в Центральных Кызылкумах выявлено более 150 рудопроявлений и точек золотой минерализации. Некоторые из них являются прямыми указателями месторождений на более глубоких горизонтах, одна часть – индикаторами промышленного оруденения в том или ином рудном районе, другая – косвенные факторы для постановки крупномасштабных поисков. Месторождения данного региона можно разделить на три типа руд [1]:

- Мурунтауский тип (золото кварц-малосульфидный) представлен месторождениями Мурунтау, Бесапантау, Мютенбай, Восточное и Песчаное;
- Кокпатасский тип (золотосульфидный) представлен месторождениями Кокпатас, Даугызтау, Сарыбатыр, Амантайтау, Асаукак;
- Алтынсай-каракутанский тип (золото кварцево-жильный) представлен рудами месторождения Каракутан, Алтынсай, Айтым, Капкалы, Бешкудук, Тиля-таг, Зармитан и др.

В настоящий момент сырьевой потенциал месторождения Мурунтау (окисленные руды) практически исчерпан, в результате чего в переработку будет вовлекаться минерализованная горная масса.

Регион обладает значительными запасами золотосодержащих сульфидных руд (Кокпатасский тип). Переработка данных сульфидных руд по технологии: «измельчение→сорбционное цианирование» не представляется возможной ввиду их технологической упорности, вызванной тесной ассоциацией золота с сульфидами (пирит, арсенопирит). Для переработки полученного из них флотоконцентрата, в мировой практике разработаны и предложены к реализации технологические схемы, основанные на применении процесса цианирования после предварительного механического (тонкий и сверхтонкий помол), автоклавного (высокое давление и температура) и термохимического (обжиг) вскрытия

золотосодержащих сульфидов. В последнее время, наиболее динамично развивающейся технологией в золотодобывающей промышленности стало окисление сульфидных минералов с применением микроорганизмов. Данная технология признана наиболее перспективной для переработки данного типа руд.

Разработку данных месторождений ведет Навоийский горно-металлургический комбинат (НГМК) - один из крупнейших в Центральной Азии производителей золота. Комбинат полностью принадлежит государству.

Основной золоторудной базой предприятия является месторождение "Мурунтау" /Центральные Кызылкумы/, отработка которого ведется с 1967 г. Производство золота на НГМК в последние годы составляло порядка 57-59 тонн, при общей добычи этого металла в республике порядка 80 тонн. Производственный комплекс НГМК объединяет три металлургических завода в Навои /ГМЗ-1/, Зарафшане /ГМЗ-2/ и Учкудуке /ГМЗ-3/.

НГМК в течение 2009-2011 гг. завершит строительство двух золотодобывающих комплексов - на базе месторождения Зармитанской золоторудной зоны /Самаркандская область/ и объединенной сырьевой базе золоторудных месторождений "Кокпатас" и "Даугызтау" /Центральные Кызылкумы/.

В середине 2007 г НГМК приступил к строительству золотодобывающего комплекса в Самаркандской области стоимостью около 250 млн. долл. Проект предусматривает увеличение рудной базы на месторождении "Зармитан", освоение близлежащего месторождения "Гужумсай", а также модернизацию Марджанбулакской золотоизвлекательной фабрики предварительной мощностью около 10 тонн золота в год.

В конце 2008 г НГМК ввел в эксплуатацию первую очередь цеха биовыщелачивания по технологии Biox на ГМЗ-3 проектной мощностью 3 млн. тонн руды в год. На золотоизвлекательную фабрику поступает руда с месторождения "Кокпатас" Первая очередь поэтапно вводилась в эксплуатацию до конца 2009 г с запуском 4 модулей - мельничных блоков на сульфидной руде. В 2009-2011 гг. планируется завершить строительство второй очереди мощностью 2 млн. тонн руды, При выходе на проектную мощность комплекс будет производить ежегодно 20 тонн золота. Комбинат имеет соглашение с южноафриканской Biomin на использование лицензии на технологию биоксидного выщелачивания Biox для переработки золотосульфидных руд месторождений "Кокпатас" и "Даугызтау" [2].

1.2 Уранодобывающая промышленность.

Навоийский горно-металлургический комбинат занимается также добычей урана методом подземного выщелачивания с получением товарного продукта закиси-оксида урана. Так как Республика не обладает собственной атомной промышленностью, весь произведенный малообогащенный уран поставляет на экспорт.

Уже более 20 лет уран в комбинате добывается только способом подземного выщелачивания (ПВ), поскольку горным способом обрабатывать оставшиеся бедные, сильно обводнённые, со сложными горно-геологическими условиями залегания руд месторождения не только экономически не выгодно, а и практически невозможно. В НГМК добычу урана, с дальнейшей переработкой на гидрометаллургическом заводе в городе Навои, ведут три рудоуправления (РУ-5, ЮРУ, Сев РУ).

По данным МАГАТЭ, Узбекистан стоит на седьмом месте в мире по запасам урана и на пятом по его добыче. В стране разведано на данный момент около 40 месторождений с запасами урана, основу которых составляют 27 месторождений. По данным информационного центра Государственного комитета по геологии и минеральным ресурсам республики, разведанные и оцененные запасы урана составляют 185,8 тыс. тонн.

В соответствии с долгосрочной программой развития уранодобывающей отрасли комбината, планируется ввести в эксплуатацию семь новых месторождений, на пяти из которых проводятся геологоразведочные работы.

В октябре 2008 года Навоийский горнометаллургический комбинат ввел в эксплуатацию пусковой комплекс по добыче урана на месторождении "Северный Канимех". Комбинат также приступил к строительству опытно-промышленного участка по добыче урана методом подземного выщелачивания на месторождении "Аленды". В 2009 году комбинат приступил к строительству рудников на месторождениях "Кетменчи", "Мейлысай" и "Тутлинская площадь".

В рамках увеличения добычи урана до конца 2012 года будут осуществлены расширение и реконструкция серноокислотного производства. Реализация программы позволит увеличить добычу урана в 2012 году в 1,5 раза [3].

Вовлечение в переработку новых месторождений урана осложнено большими капитальными затратами на подготовку месторождения к освоению (это прежде всего затраты на бурение и сооружение скважин). В регионе имеется большое количество отработанных блоков, участков, где добыча урана традиционными методами уже малоэффективна или не рентабельна. Для отработки данных запасов (техногенные

месторождения) вполне перспективно выглядит применение методов биотехнологий основанных на способности переводить нерастворимый в сернокислотных растворах уран (U^{4+}) в растворимую (U^{6+}) форму. В данный момент в республике ведутся совместные (НГМК и АН РУз ИМ) научно исследовательские работы по данной тематике.

Таким образом, применение аэробных бактерий в гидрометаллургии является перспективным направлением научно-исследовательской деятельности способной значительно расширить минерально-сырьевую базу республики.

1.3 Сущность проблемы «упорного золота»

Наличие в рудах тонковкрапленного золота (в случаях, когда минерал-носитель обладает плотной механической структурой) является основной причиной технологической упорности золоторудного сырья, поэтому характер ассоциации золотин (состояние поверхности золота) с рудными компонентами имеет огромное значение¹.

По этой характеристики руды разделяются на три категории:

- золотины с полностью обнаженной поверхностью (свободное золото);
- золотины с частично обнаженной поверхностью (золото в сростках, покрытое не сплошными пленками и проч.);
- золотины, поверхность которых полностью изолирована от контакта с растворителем (главным образом тонковкрапленное золото).

Основным критерием рациональной переработки золотосодержащих руд можно считать показатель извлечения золота при сорбционном цианировании. Исходя из этого, Иргиредметом [4] разработан вариант технологической классификации золотых и серебряных руд, основанный на отношении этих руд к процессу цианирования.

В качестве главного разделительного критерия при технологической классификации золотых руд принимается коэффициент извлечения золота на стадии цианистого выщелачивания ($K_{\varepsilon}^{Ц}$), выраженный через коэффициенты физической (K_{Φ}), химической ($K_{Х}$) депрессии и сорбционной активности руды ($K_{С}$).

$$K_{\varepsilon}^{Ц} = [1 - (K_{\Phi} + K_{Х} + K_{С})] \quad (1)$$

¹ Для сравнения коэффициент физической депрессии (K_{Φ}), характеризующий относительную долю дисперсного золота, ассоциированного с плотными и нерастворимыми в цианистых растворах (NaCN) минералами для руды Мурунтау составляет около 7 %, а для сульфидных концентратов Кокпатаса 91%[4].

где коэффициенты K_{Φ} , K_X , K_{CA} выражены через относительное количество золота, недоизвлекаемое на данной стадии технологического процесса².

Указанные коэффициенты в совокупности характеризуют степень технологической упорности руды в цианистом процессе, а каждый из них в отдельности – причину упорности руды, связанную с особенностями вещественного состава исходного сырья и определяющую в конечном итоге выбор рациональной схемы извлечения золота.

Все золотые руды рекомендуется подразделять на простые, т.е. легкоцианируемые руды (технологический тип «А») и упорные (трудноцианируемые руды), которые в свою очередь включают три технологических типа:

Б - руды с тонковкрапленным золотом и серебром (физическая депрессия (ФД) золота в цианистом процессе);

В – руды, цианирование которых сопровождается химической депрессией (ХД) золота минеральными компонентами – примесями, проявляющими восстановительные или «цианисидные» свойства;

Г – руды, характеризующиеся повышенной сорбционной активностью (СА) по отношению к растворенным в цианиде благородным металлам.

Легкоцианируемые руды (технологический тип «А») рекомендуется разделить на 3 основные технологические разновидности: кварцевые (A_{Si}), сульфидные ($A_{S(Fe)}$), окисленные ($A_{OK(Fe)}$), в зависимости от преобладания в них соответствующих минералов – носителей рудного золота: кварца (силикатных пород), сульфидов (пирит, арсенопирит) и оксидов железа (лимонит и др.).

Выделение технологических разновидностей из упорных руд («Б-Г») произведено исходя из того, какие компоненты являются конкретной причиной упорности этих руд в цианистом процессе.

Так к технологическому типу «Б» отнесены руды, содержащие тонковкрапленное золото в кварце (B_{Si}), сульфидах железа ($B_{S(Fe)}$), сульфидах цветных металлов ($B_{S(цм)}$), гидроксидах и гидроарсенатах железа ($B_{OK(Fe)}$, $B_{OK(As)}$), оксидах марганца ($B_{OK(Mn)}$). Руды, относящиеся к технологическому типу «В» включают сурьмянистые (B_{Sb}), медистые (B_{Cu}), пирротинсодержащие (B_{FeS}), сернистые (B_S), теллуристые (B_{Te}). К технологическому типу «Г» отнесены углистые ($\Gamma_{угл}$) и глинистые руды ($\Gamma_{гл}$).

² В отличие от K_{Φ} коэффициенты K_X и K_C не являются постоянными величинами для одного и того же материала. Они могут изменяться в довольно широких пределах, в зависимости от принятых условий цианирования. Это создает объективные возможности для уменьшения их величин путем подбора оптимальных условий цианирования или применения специальных методов подготовки материала к выщелачиванию.

Установление технологического типа и технологической разновидности руды осуществляется с помощью рационального анализа на золото, дополненного результатами химического и минералогического анализов

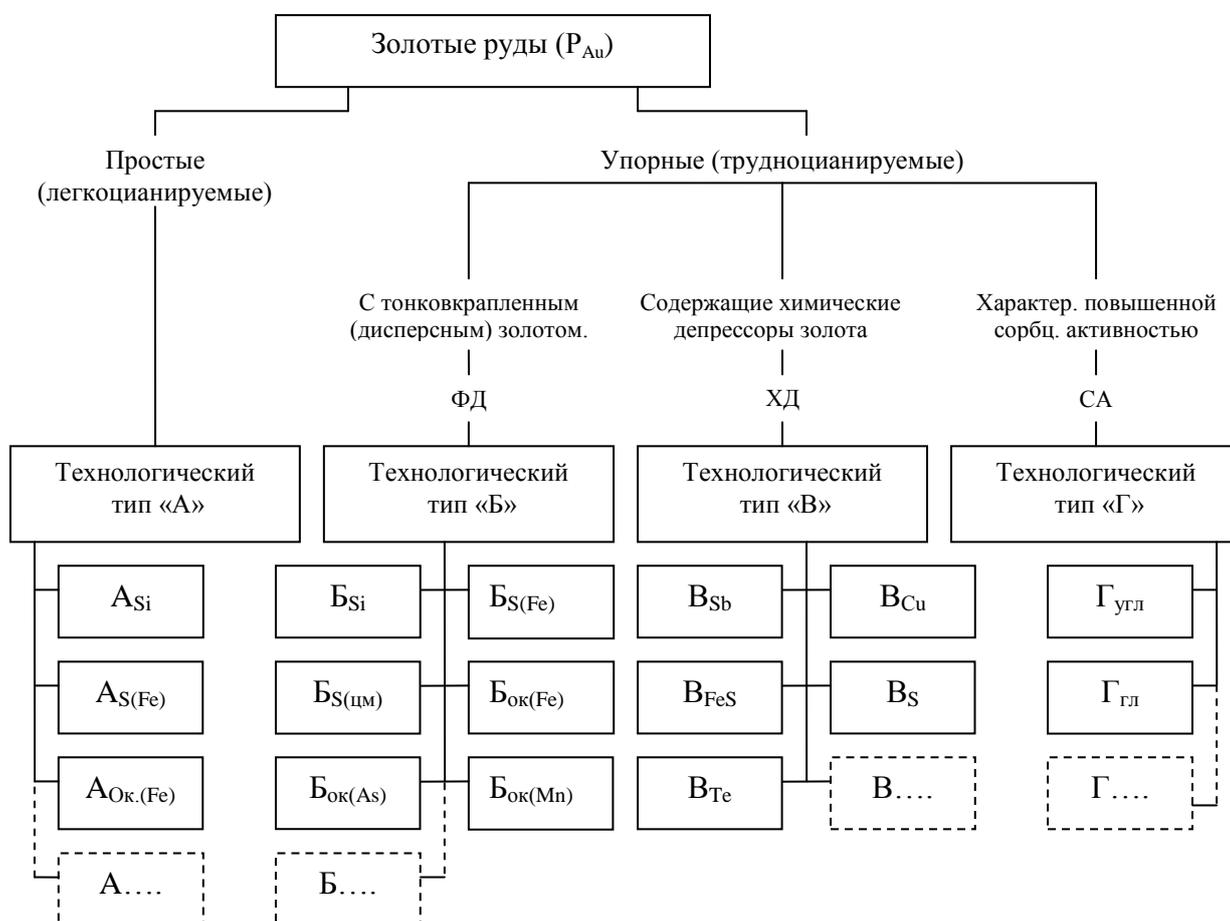


Рис. 1 Классификация золотых руд по характеру и степени их технологической упорности.

Поскольку процесс растворения металлического золота в цианиде носит ярко выраженный диффузионный характер, скорость его в значительной степени будет определяться величиной поверхности контакта золотин с раствором. Поэтому в наиболее благоприятных условиях находятся свободные частицы металла, поверхность которых полностью доступна воздействию растворителя. В некоторой степени это относится и к сrostкам золота с рудными минералами.

При растворении золота, находящегося в сrostках с минералами-проводниками (сульфиды, окислы железа и т. д.), более энергично действует фактор электронного обмена между золотинами и окислителем, в частности кислородом. Растворение золота в данном случае можно рассматривать как результат действия электронной пары, образованной частицей золота и тем минералом, в который она вкраплена. Золото Au в

цианистом растворе обычно является анодом, а другой компонент пары FeS_2 — катодом.

Анионы CN диффундирующие в направления к золоту растворяют его по реакции:



Выделяющиеся электроны передают свой заряд катоду, на поверхности которого и осуществляется процесс деполяризации, т.е. процесс нейтрализации электронов присутствующим в растворе окислителем.

Таким образом, можно считать, что золото, присутствующее в походном материале в виде свободных зерен и сростков, должно полностью извлекаться в цикле выщелачивания. Потери металла в этом случае будут определяться количеством тонких вкраплений металлического золота или теллуридов золота, совершенно не имеющих контакта с растворителем. Иными словами, максимальное извлечение золота в растворы при цианировании может быть представлено в виде простой формулы [4].

$$E = a - b/a * 100 (\%) \quad (3)$$

где: a – содержание золота в исходной руде, г/т.

b - количество тонковкрапленного золота в руде, г/т.

При одной и той же степени измельчения руды величина b определяется гранулометрической характеристикой золота, которая, и свою очередь, зависит от геохимических условий образования золоторудного месторождения.

При переработке сложных по составу золотосодержащих руд и концентратов фактическое содержание металла в хвостах цианирования, как правило, превышает величину b , характеризующую, количество золота, тонковкрапленного в слагающих руду минералах.

Основными причинами такого несоответствия являются:

- наличие на поверхности свободных золотин минеральных пленок затрудняющих контакт частиц металла с растворителем цианидом;
- присутствие в исходной руде поверхностно активных веществ, играющих роль естественных сорбентов золота из цианистых растворов;
- химическая депрессия золота некоторыми рудными компонентами.

Поверхностные пленки на золоте и влияние их на показатели цианирования.

Присутствие в рудах золота, покрытого поверхностными пленками — довольно распространенное явление. Наиболее часто такое золото встречается в ожелезненных окисленных рудах, носящих название «железной шляпы». Основными составляющими пленок на зернах золота и данном случае являются обводненные (гидратированные) окислы железа, придающие золотинам характерную буровато-коричневую окраску, похожую на ржавчину («ржавое» золото). Иногда в состав пленок входят безводные окислы железа и марганца, а также некоторые другие химические соединения, типичные для зоны окисления первичных золотосодержащих руд.

Наряду с описанными первичными пленками в процессе обогащения и металлургической переработки, золотосодержащих руд, возможно, образование на поверхности золотин пленок вторичного характера, которые также могут являться причиной недоизвлечения металла при цианировании.

В процессе цианирования золото - сурьмянистых руд золотины могут покрываться плотным налетом, состоящим из химических соединений сурьмы, присутствующих обычно в щелочных цианистых растворах.

Образование химических пленок на золоте может также происходить за счет повышенных концентраций в растворах цианистых соединений меди, цинка и некоторых других металлов.

Большой вред при цианировании приносят пленки на золоте образующиеся в процессе обжига сульфидных золотосодержащих материалов. Возникновение таких пленок связано с расплавлением при обжиге некоторых легкоплавких компонентов руды (минералы и химические соединения сурьмы, мышьяка, свинца и др.), которые обволакивают металлические частицы золота, делая их совершенно нерастворимыми в обычных условиях цианирования.

Наличие пленок на поверхности золота часто является основной причиной повышенных потерь металла с хвостами цианирования. Поэтому необходимо принимать специальные меры по предупреждению образования таких пленок или же (если пленки образуются) по разрушению их экономически приемлемыми способами. К числу таких способов, в частности, может быть отнесена прокалка (термическая обработка), иногда просушка руды или концентрата перед поступлением их на цианирование.

Технологические типы упорных золотосодержащих руд. К категории упорных относятся золотосодержащие руды и концентраты, обработка которых в нормальных условиях цианирования не обеспечивает достаточно высокого извлечения золота в

товарную продукцию или же связано с повышенными экономическими затратами на отдельные технологические операции (измельчение, цианирование, обезвоживание, осаждение золота из растворов и т.д).

Считается, что руды удовлетворительно обрабатываются цианистым процессом, если при этом [5]:

- содержание золота отвальных хвостах цианирования не превышает 0,5—1 г/т, а извлечение его в растворы составляет 90 % и выше;
- достаточной степенью измельчения руды перед цианированием является, измельчение ее до крупности 80—90% -0.074 мм;
- расход цианида на химические реакции взаимодействия с рудными компонентами не превышает 0,5—1 кг/т;
- достаточно полное извлечение золота в растворы достигается после перемешивания цианистой пульпы в стандартных аппаратах - перемешивателях пневматического и пневмомеханического типа в течение 24 ч;
- осаждение золота из растворов получаемых в процессе выщелачивания, происходит эффективно стандартным методом — цементацией на металлическом цинке (извлечение золота не ниже 95-97%);
- цианистые рудные пульпы относительно легко сгущаются и фильтруются.

Перечисленным требованиям обычно удовлетворяют типичные кварцевые золотосодержащие руды с небольшим содержанием сульфидных и окисленных минералов железа при наличии и этих рудах золота преимущественно в свободном металлическом состоянии. Все остальные руды могут быть в той или иной степени отнесены к категории упорных, требующих применения специальных условий обработки.

1.4 Технологии применяемые при вскрытии упорного золота.

Следует иметь в виду, что руды, представляющие упорный материал для цианирования, очень часто легко подвергаются механическому обогащению. Так, например, золото, ассоциированное с сульфидами, может быть достаточно полно извлечено из руды методом флотации. Медленно растворяющееся в цианиде крупное золото, а также золото, покрытое всякого рода поверхностями, пленками хорошо извлекается в гравитационные концентраты.

Комбинация гравитационного и флотационного обогащения сложных по составу золотосодержащих руд нередко позволяет получать отвальные хвосты и относительно богатые по золоту концентраты. Однако высокие технологические показатели,

достигаемые в процессе механического обогащения золотосодержащих руд, еще не дают основания исключать их из числа упорных. Компоненты, содержащиеся в исходных рудах и способствующие нарушению процесса цианирования, в подавляющем большинстве переходят вместе с золотом в концентраты.

Гравитация. Гравитационными процессами обогащения называются процессы, в которых разделение минеральных частиц, отличающихся плотностью, размером или формой, обусловлено различием в характере и скорости их движения в среде под действием силы тяжести и сил сопротивления.

В качестве среды, в которой осуществляется гравитационное обогащение, используются при мокром обогащении вода, тяжелая суспензия или растворы; при пневматическом – воздух.

Гравитационные методы занимают ведущее место среди других методов обогащения, особенно в практике переработки угля, золотосодержащих, вольфрамовых, молибденовых руд и руд черных металлов.

К гравитационным процессам относятся отсадка, обогащение в тяжелых средах (главным образом в минеральных суспензиях), концентрация на столах, обогащение в шлюзах, желобах, струйных концентраторах, конусных, винтовых и противоточных сепараторах, пневматическое обогащение.

Гравитационные процессы могут применяться как самостоятельно, так и в различных сочетаниях с другими процессами обогащения: магнитной и электрической сепарацией, флотацией и другие

Флотация. Флотация представляет собой процесс разделения тонкоизмельченных частиц, применяемый для обогащения руд различных металлов, твердого топлива и неметаллических полезных ископаемых. Кроме того, флотационный способ может быть использован для извлечения твердых частиц из жидкостей и для разделения твердых частиц, не являющихся минеральным сырьем.

При применении флотации для обогащения полезных ископаемых выделяется продукт, не содержащий полезных минералов, называемый «хвостами», и концентраты, в которых сосредотачиваются полезные минералы. Концентраты в некоторых случаях могут быть использованы в качестве конечных готовых продуктов, но большей частью они требуют дальнейшей обработки (например: плавки).

Перед обогащением руду измельчают, для того чтобы каждая отдельная частица по возможности состояла из одних ценных минералов пустой породы. Эта операция называется раскрытием минеральных зерен.

При флотации разделение происходит в воде, в которой частицы твердого находятся во взвешенном состоянии. Осуществляется оно в результате прилипания некоторых твердых частиц к пузырькам газа, образующимся в пульпе или введенным в неё, в то время как другие твердые частицы смачиваются водой и не прикрепляются к пузырькам, оставаясь в пульпе по-прежнему во взвешенном состоянии. Твердые частицы, прикрепившиеся к пузырькам воздуха, всплывают на поверхность пульпы, образуя пенный продукт, отличающийся по своему составу от исходной пульпы.

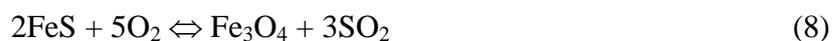
1.5 Методы разложения флотоконцентратов.

Окислительный обжиг. Окисление пирита начинается при обжиге при температуре 450 - 500 °С. Процесс протекает с образованием в качестве промежуточного продукта пирротина, который окисляется до магнетита и далее до гематита:



Практически установлено, что оптимальная температура обжига пирита колеблется в пределах 500 - 700 °С.

Интенсивное окисление арсенопирита начинается примерно при 450 °С и протекает с образованием в качестве промежуточных продуктов пирротина и магнетита:



В настоящее время обжиг флотационных пиритно - арсенопиритных концентратов применяют на многих золотоизвлекательных предприятиях. Как правило, исходные сульфидные концентраты содержат 18 – 25 % серы, 5 – 10 % мышьяка, 50 - 250 г/т золота. Предварительное щелочное разложение сульфидных золотосодержащих концентратов. При аэрации в щелочном растворе сульфиды железа окисляются с образованием гидроксида железа по реакции [6]:

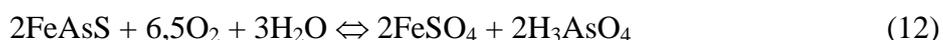
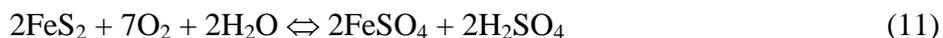


который в отличие от гидроксида двухвалентного железа не взаимодействует с цианидом.

Сульфиды сурьмы и мышьяка также хорошо разлагаются щелочью. Основной фактор, определяющий скорость перехода сурьмы и мышьяка в раствор – концентрация щелочи.

Что касается пирита и арсенопирита, – наиболее распространенных минералов золотосодержащих руд, то они очень плохо разлагаются щелочью. Заметное выщелачивание пирита раствором гидроокиси натрия достигается лишь при температуре 400 °С [6]. В этом случае в 2,5 - молярном растворе гидроокиси натрия за 2 ч в раствор извлекалось 94 % серы, а остаток представлял собой коричневую массу, состоящую из окиси железа.

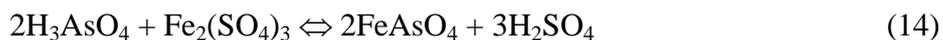
Автоклавное выщелачивание. Автоклавное выщелачивание сульфидных золотосодержащих концентратов может осуществляться как в кислой, так и в щелочной средах. При выщелачивании в кислой среде разрушение пирита и арсенопирита протекает по следующим окислительно - восстановительным реакциям:



Ионы двухвалентного железа окисляются кислородом до трехвалентного состояния по реакции:



Перешедший в раствор мышьяк осаждается в виде малорастворимого арсената железа (+3):



Приемлемая степень окисления пирита и арсенопирита достигается за 2 - 4 ч при температуре 120 – 180 °С и давлении 0,2 – 1,0 МПа. Вскрытое из сульфидов золото полностью остается в осадке.

При выщелачивании пирита и арсенопирита в щелочной среде протекают следующие реакции:



В результате железо (вместе с золотом) остается в осадке, а сера и мышьяк переходят в раствор. По сравнению с окислительным обжигом предварительное автоклавное выщелачивание обеспечивает более глубокое вскрытие золота из сульфидов. Это объясняется тем, что при автоклавном выщелачивании вскрываемое золото остается свободным, тогда как при окислительном обжиге оно частично покрывается пленками легкоплавких соединений [6].

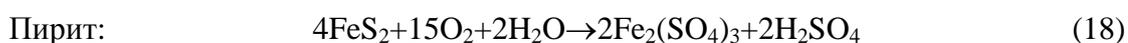
Поэтому извлечение золота при последующем цианировании автоклавных осадков выше (до 96 – 98 %), чем при цианировании огарков.

Бактериальные способы окисления. Бактериальные методы выщелачивания относятся к одному из современных направлений научно-технического прогресса в области переработки минерального сырья - биотехнологии металлов, которая позволяет значительно повысить комплексность использования этого сырья и обеспечить эффективную защиту окружающей среды.

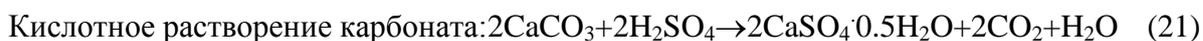
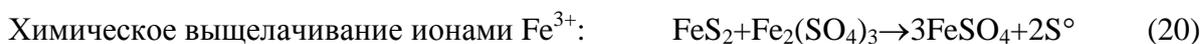
Метод основан на способности различных хемолитотрофные бактерий окислять сульфидные минералы до сульфатов и высвободить золото. Окисление происходит в разбавленных серноокислотных. Высвобожденное золото остается в твердых остатках, после бактериального окисления подвергается последующему выщелачиванию различными реагентами.

По современным представлениям окисление сульфидного минерала осуществляется совокупностью прямого и косвенного механизмами окисления [7].

Механизм прямого окисления: бактерии напрямую окисляют минерал биологически без необходимости для содержащих трехвалентное железо или железистых ионов:



Косвенный механизм: бактерии окисляют ионы двухвалентного железа в растворе до ионов трехвалентного железа, и ионы трехвалентного железа ионы выщелачивают минерал:



1.6 Сравнение технологических показателей применяемых методов.

Большой практически опыт эксплуатации биотехнологических промышленных установок добычи золота за рубежом показали высокую экономическую эффективность за счет снижения капитальных затрат и уменьшения эксплуатационных расходов при увеличении извлечения золота и экологичности.

Например: При переработке в год 75000 тонн золото–мышьякового концентрата, капитальные вложения будут в 2.3 раза меньше, чем по процессу обжиг–цианирование. Для биотехнологического процесса характерным является самый низкий уровень эксплуатационных расходов и приведенных затрат (табл 1.) [8].

Таблица. 1

Технико–экономические показатели биотехнологии переработки золото–мышьяковых концентратов на фабрике Фервью (ЮАР).

| Показатели | Окислительный обжиг–цианирование | Бактериальное выщелачивание–цианирование |
|-----------------------------|----------------------------------|--|
| Извлечение золота, % | 92,0 | 97,0 |
| Капитальные затраты, % | 100 | 50–80 |
| Эксплуатационные расходы, % | 100 | 80 |
| Срок окупаемости, лет | 8,7 | 6,2 |
| Рентабельность, % | 100 | 170 |

Преимущества биотехнологических методов добычи и переработки золота и других драгоценных и редкоземельных металлов заключаются не только в экологических и экономических аспектах, которые бесспорны в данном случае, но и в том, что они направлены на переработку упорных концентратов, хвостохранилищ, и

забалансовых руд хранящих в себе сотни миллионов валюты. Помимо этого классические методы переработки в данном случае малоэффективны.

Что касается экологических аспектов, то применение биогидрометаллургической технологии позволяет перевести мышьяк и сурьму – спутников драгоценных металлов – в нетоксичные соединения, а так же отказаться от применения цианидов используемых для растворения благородных металлов. Разработана принципиальная схема биогидрометаллургического процесса извлечения золота из сульфидных руд и концентратов, а также варианты технологий, позволяющие существенно интенсифицировать данный процесс, в том числе за счет использования нецианистых растворителей золота из продуктов биохимического вскрытия.

Для вскрытия сульфидов металлов из труднообогатимого полиметаллического сырья в настоящее время предпочтение отдают безавтоклавным гидрометаллургическим технологиям, – химическим или бактериальным. Наиболее выгодной по экологическим и экономическим соображениям является технология биовыщелачивания с использованием кислотоустойчивых бактерий *Thiobacillus*, позволяющая перерабатывать бедные руды и концентраты благодаря возможности селективного извлечения металлов и способности бактерий к авторегенерации и автоподкислению.

Одним из недостатков использования данной технологии является низкая скорость процессов выщелачивания и высокие требования к однородности химического состава сырья поступающего на биоокисление.

При окончательном выборе технологии и технико-экономическом обосновании его следует учитывать:

- требуемую производительность;
- минеральный состав и форму нахождения золота в исходном продукте;
- извлечение золота в товарную продукцию;
- необходимость и степень защиты окружающей среды от токсичных отходов производства;
- безопасность труда на производстве.

Как показали расчеты, при производительности установок 50 и 90 т/сутки, капитальные затраты по сравнению с автоклавным выщелачиванием снижаются в 2,3-2,9 раза, а эксплуатационные расходы – в 1,1-1,8 раза (таблица 2). Как отмечалось выше, одним из достоинств технологии переработки золотомышьяковых концентратов, в которой для вскрытия тонковкрапленного золота применяется бактериальное

выщелачивание, являются сравнительно низкие капитальные затраты и эксплуатационные расходы.

Для обоснования этих преимуществ обычно сравниваются три варианта технологий: «окислительный обжиг – цианирование», «автоклавное выщелачивание-цианирование», «БВ- цианирование».

Таблица 2

**Экономическое сравнение технологий переработки
золотомышьяковых концентратов и руд**

| Фирма, год | Виды затрат | Исходный продукт | | | Технология + цианирования | | |
|---|--|------------------------|---------------|--------|---------------------------|------------------------|------------------|
| | | Производит. т/сутки | Содержание, % | | Окислит. обжиг | Автоклав. окисление | Биоокс- ление |
| | | | Сера | Мышьяк | | | |
| Дженкор (ЮАР) 1986 год | Капитальные вложения, % | 240 | 24 | 14 | 123 | 165 | 100 |
| Райт Энджинирс (Канада) 1986 год | Капитальные вложения, % | 100 | 20 | 10 | 129 | 198 | 100 |
| | Эксплуатационные расходы: (дол.т.)/% | | | | 55,9/130 | 42,8/99 | 43,1/100 |
| Айт Энджинирс (Канада) 1987 год | Капитальные вложения, % | 900 | 0,95 | 0,75 | 113 | 146 | 100 |
| | Эксплуатационные расходы (дол.т.)/ % | | | | 19,4/104 | 20,3/109 | 18,7/100 |

Разработанные научные основы и промышленный опыт показали, что чановый метод выщелачивания золотомышьяковых концентратов обладает рядом достоинств, что позволяет все более широко использовать его наряду с другими пиро- и гидрометаллургическими процессами при переработке упорных концентратов.

Обобщив можно отметить, что основными преимуществами технологии биоокисления являются[7,8]:

- высокое извлечение золота при низком качестве исходного сырья;
- низкие капитальные и эксплуатационные затраты;
- устойчивый процесс – идеален для отдаленных площадок;
- различные содержания сульфидной серы, при создании необходимых условий для адаптации биоккультуры;

- короткое время реализации проекта (постройка установки);
- простота расширения;
- требуется невысокий уровень квалификации эксплуатационного персонала;
- экологически чистая технология.

Основным направлением в развитии этого процесса является его интенсификация. Она связана с оптимизацией физико-химических, биологических и технологических параметров процесса, с совершенствованием аппаратного оформления схем выщелачивания, получением активной адаптированной биомассы, использованием оборотных растворов и т.п.

1.7 Мировой опыт использования технологий бактериального окисления сульфидных руд

В настоящее время в мире работает более 10 промышленных предприятий использующих технологию бактериального окисления с последующим цианированием продуктов биоокисления. Наиболее известными такими предприятиями являются Fairview (ЮАР), Sao –Bento (Бразилия), Harbour и Wiluna (Австралия), Ashanti (Гана). Наибольшая производительность 1000–1200 тонн в сутки концентрата имеет завод Ashanti. Однако с пуском второй очереди пальма первенства достанется ГМЗ-3 НГМК (Узбекистан). Одним из крупнейших производителей золота в России акционерным обществом “Полюс”, после ввода в эксплуатацию первой фабрики биоокисления упорных золотосодержащих концентратов проектной производительностью (по руде) 3 млн. тонн в год запланирована постройка второй очереди.



Рис. 2 Золотодобывающие предприятия использующие технологию «Биокс».

Биогидрометаллургический способ добычи в цветной металлургии широко используется в промышленных масштабах в США и других странах. 20% добычи меди в США приходится на ее получение из отвалов забалансовых руд. В Китае и Мексике сооружаются опытные установки для бактериального выщелачивания медных концентратов. Оценка подобных предприятий показывает, что при капитальных затратах на строительство установки порядка 900000 долл. себестоимость одной тонны получаемого продукта составляет менее 50 долл. и время окупаемости установки—18 месяцев. То есть, через год после освоения установки, чистая прибыль составляет 375000 долларов США.

В августе 2000 года вместе с корпорацией Billiton была создана компания Alliance Correg, обладающая эксклюзивными правами на продажу технологий биовыщелачивания сульфидных руд содержащих медь и молибден. Компания изучает возможность постройки завода в Chuquibambilla мощностью 20 000 тонн.

Компания «Пасифик Ор Технолоджи» на своем предприятии «Радио Хилл» (Австралия), эксплуатирует опытно–промышленную установку кучного бактериального выщелачивания медно–никелевой руды и эта технология, по мнению специалистов, может быть применена для бактериального вскрытия упорных золото–сульфидных руд [8].

Исходя из выше изложенного можно утверждать, что биотехнология, а конкретно бактериальное вскрытия упорных руд перспективная, динамично развивающаяся область применения аэробных бактерий в гидрометаллургии. Оценим перспективы применения микроорганизмов в гидрометаллургии, факторы, влияющие на их жизнедеятельность, методы контроля и интенсификации процессов с участием аэробных микроорганизмов.

2. Микроорганизмы, применяемые в гидрометаллургии, их свойства и методы селекции.

2.1 Область применения биохимических методов исследования.

Биологические технологии (биотехнологии) обеспечивают управляемое получение полезных продуктов для различных сфер человеческой деятельности. Эти технологии базируются на использовании каталитического потенциала различных биологических агентов и систем – микроорганизмов, вирусов, растительных и животных клеток и тканей, а также внеклеточных веществ и компонентов клеток. В настоящее время разработка и освоение биотехнологии занимают важное место в деятельности практически всех стран. Достижение превосходства в биотехнологии является одной из центральных задач в экономической политике развитых стран. Лидерами биотехнологии являются сегодня США и Япония, накопившие многолетний опыт биотехнологий для сельского хозяйства, фармацевтической, пищевой и химической промышленности. Прочное положение в производстве ферментных препаратов, аминокислот, белка, медикаментов занимают страны Западной Европы (ФРГ, Франция, Великобритания), а также Россия. Эти страны характеризуются мощным потенциалом новой техники и технологии, интенсивными фундаментальными и прикладными исследованиями в различных областях биотехнологии. Определить сегодня, что же такое биотехнология, весьма не просто. Вместе с тем, само появление этого термина в нашем словаре глубоко символично. Оно отражает мнение, что применение биотехнологических материалов и принципов в ближайшие годы радикально изменит многие отрасли промышленности и само человеческое общество. Интерес к этой науке и темпы ее развития в последние годы растут очень быстро.

Человек использовал биотехнологию многие тысячи лет: люди занимались пивоварением, пекли хлеб, получали кисломолочные продукты, применяли ферментации для получения лекарственных веществ и переработки отходов. Но только новейшие методы биотехнологии, включая методы генетической инженерии, основанные на работе с рекомбинантными ДНК, привели к «биотехнологическому буму», свидетелями которого являемся мы в настоящее время. Новейшие технологии генетической инженерии позволяют существенно усовершенствовать традиционные биотехнологические процессы, а также получать принципиально новыми, ранее недоступными способами разнообразные ценные продукты.

Развитие и преобразование биотехнологии обусловлено глубокими переменами, происшедшими в биологии в течение последних 35 – 40 лет. Основу этих событий

составили новые представления в области наследственности и методические усовершенствования, которые приблизили человечество к познанию превращений ее материального субстрата и проложили дорогу новейшим промышленным процессам. Помимо этого, ряд важнейших открытий в других областях также повлиял на развитие биотехнологии (см. таблицу 3).

Таблица 3.

Области науки, новейшие результаты которых важны для развития биотехнологии

| | |
|------------------------|---|
| Генетическая инженерия | Технология рекомбинантных ДНК. |
| Биокатализ | Ферменты (выделение, иммобилизация). Целые микробные клетки (иммобилизация, стабилизация). |
| Иммунология | Моноклиальные антитела. |
| Технология ферментации | Производство продуктов. Переработка отходов. |

Генетическая инженерия существует немногим более 30 лет. Она блестяще раскрыла свои возможности в области прокариотических организмов. Однако новые технологии, применяемые к высшим растениям и животным, пока не столь значительны. Попытки применения приемов генетической инженерии к высшим растениям и животным сталкиваются с огромными трудностями, обусловленными как несовершенством наших знаний по генетике эукариот, так и сложностью организации высших организмов.

Использование научных достижений и практические успехи биотехнологии тесно связаны с фундаментальными исследованиями и реализуется на самом высоком уровне современной науки. В этом плане нельзя не отметить удивительную научную многоликость биотехнологии: ее развитие и достижения теснейшим образом связаны и зависят от комплекса знаний не только наук биологического профиля, но также и многих других (см. рисунок 3).

Сегодня биотехнология стремительно выдвинулась на передние позиции научно-технического прогресса. Фундаментальные исследования жизненных явлений на клеточном и молекулярном уровнях привели к появлению принципиально новых технологий и получению новых продуктов. Традиционные биотехнологические процессы, основанные на брожении, дополняются новыми эффективными процессами получения белков, аминокислот, антибиотиков, ферментов, витаминов, органических

кислот и др. Наступила эра новейшей биотехнологии, связанная с получением вакцин, гормонов, интерферонов и др. Важнейшими задачами, стоящими перед биотехнологией сегодня, являются: повышение продуктивности сельскохозяйственных растительных культур и животных, создание новых пород культивируемых в сельском хозяйстве видов, защита окружающей среды и утилизация отходов, создание новых экологически чистых процессов преобразования энергии и получения минеральных ресурсов.

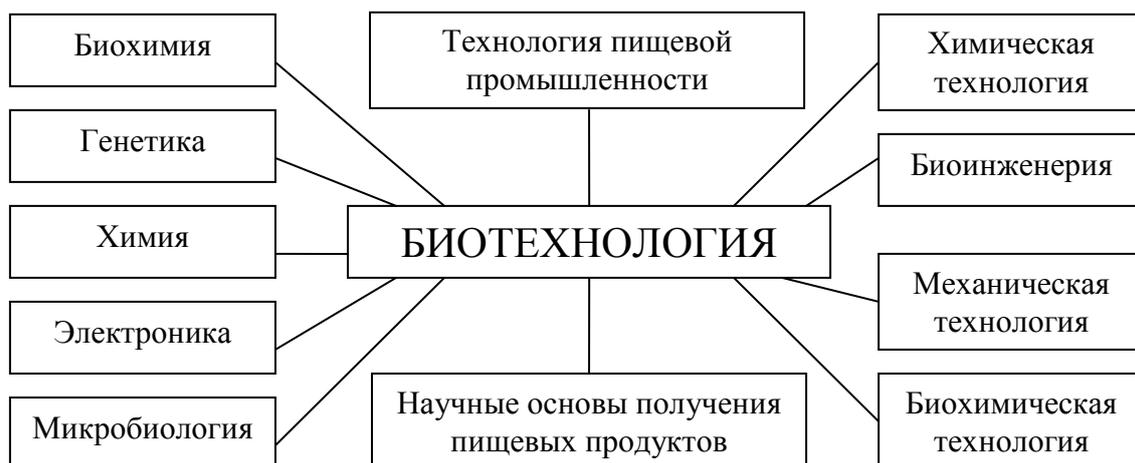


Рис.3 Междисциплинарная наука биотехнологии

Характеризуя перспективы и роль биотехнологии в человеческом обществе, уместно прибегнуть к высказыванию на одном из Симпозиумов по биотехнологии японского профессора К. Сакагучи, который говорил следующее: «... ищите все, что пожелаете, у микроорганизмов, и они не подведут вас... Изучение и применение в промышленности культур клеток млекопитающих и растений, иммобилизация не только одноклеточных, но и клеток многоклеточных организмов, развитие энзимологии, генетической инженерии, вмешательство в сложный и недостаточно изученный наследственный аппарат растений и животных все больше расширяют области применения существующих направлений биотехнологии и создадут принципиально новые направления» [9].

Микробиология занимается преимущественно изучением грибов, бактерий и вирусов. Исследование микроорганизмов внесло за последние годы существенный вклад в решение важнейших проблем общей биологии и биотехнологии.

Микроорганизмы – это обширная группа организмов, преимущественно одноклеточных, которые широко распространены в природе и встречаются повсеместно в воздухе, в почве, в водной среде. Микроорганизмы обнаружены даже в космических образцах.

Микроорганизмы делятся на прокариоты (эти микроорганизмы имеют неоформленное ядро) - это бактерии, микоплазмы, актиномицеты. Эукариоты содержат оформленное ядро, набор хромосом, сходных с клетками высших растений и животных. К ним относятся микроскопические грибы, дрожжи, водоросли.

В основу классификации бактерий положены условия их существования и жизнедеятельности. Они разделяются по типу источника энергии, источнику углерода, кислотности среды обитания, температуре роста, по отношению к кислороду, давлению и многим другим факторам [10].

Источник энергии. По этому признаку микроорганизмы разделяются на: паразиты - микроорганизмы, использующие в своем питании живые организмы; органотрофы, для которых донором электронов являются органические вещества; хемолитотрофы - используют химические реакции, донором электронов при этом являются неорганические вещества.

Источником углерода для автотрофных микроорганизмов служит углекислота, а для гетеротрофных – органические вещества.

Кислотность среды: Микроорганизмы могут развиваться в широком диапазоне рН среды, т.е. имеются микроорганизмы способные к росту и развитию в нейтральных условиях (самая обширная группа микроорганизмов), имеется группа микроорганизмов, способная к росту при значениях рН от 8 и выше. Ацидофильные микроорганизмы развиваются в сильно кислой среде при рН 1-2, в то время как большинство бактерий предпочитают среду с нейтральным значением рН.

Температура роста: По отношению к температуре микроорганизмы принято делить на: психрофилы – растущие при температуре до – 6⁰С, мезофилы – растущие при температуре 25-35⁰С (максимально до 38-45⁰С) и термофилы – растущие при температуре до 70-90⁰С.

Отношение к кислороду: По отношению к кислороду микроорганизмы делятся на строгие аэробы, факультативные аэробы и анаэробы. Аэробы осуществляют окислительные дыхательные процессы с участием кислорода, который является акцептором электронов. Анаэробы осуществляют дыхательные процессы при окислении органических веществ за счет восстановления неорганических соединений, содержащих связанный кислород (углекислота, сульфаты, нитраты). Для строгих анаэробов свободный кислород токсичен.

Отношение к давлению: Микроорганизмы могут существовать при значительном давлении, так, барофилы осуществляют свою жизнедеятельность при давлении 100 МПа. Максимально бактерии выдерживают давление до 2000 МПа. В

месторождениях полезных ископаемых микроорганизмы принимают участие в трансформации различных минеральных форм, превращениях элементов, в их осаждении и растворении, в образовании новых химических соединениях, в миграции элементов и их соединений и, наконец, в образовании самих месторождений полезных ископаемых.

2.2. Общие сведения о бактериях, их строении, способе размножения и условиях жизнедеятельности.

Бактерии принадлежат к одноклеточным микроорганизмам, чаще имеющим форму палочки. В меньшей степени распространены клетки шаровой формы (кокки), нередко собранные в цепи (стрептококки) или в скопления изометрической формы (стафилококки). Некоторые виды бактерий известны в виде запятых или завитков (спириллы и вибрионы).

Размер бактериальных клеток составляет доли микрона или микроны. Вес клетки около $4 \cdot 10^{-13}$ г, плотность – $1,055$ г/см³. Химический состав бактерий сложный. Главным компонентом бактериальной клетки является вода (70–85%). В сухом остатке (30–15%) содержатся органические (углерод–50%, кислород–30%, азот до–12%, водород–до 8%) и зольные (натрий, калий, кальций, фосфор, магний, железо и пр. – всего около 10%) элементы, входящие в состав клеткообразующих органических (белки, углеводы, жиры и кислоты) и неорганических (фосфаты, нитраты, сульфаты и др.) соединений. Основа клетки – белки, состоящие из аминокислот. Углеводы и жиры (липиды) служат источником энергии микроорганизма. Их вид и состав зависит не только от типа бактерий, но и роста и условий их развития. Среди органических кислот клетки следует отметить нуклеиновые – дезоксирибонуклеиновую (ДНК) и рибонуклеиновую (РНК) кислоты, играющие первостепенную роль в наследственной информации клетки. Фосфатные соединения, производные адениловой кислоты – аденозинтрифосфат (АТФ), аденозиндифосфат (АДФ), аденозинмонофосфат (АМФ) и др. принадлежат к числу своеобразных запасников (аккумуляторов) энергии, служат акцепторами электронов. Механизм их генерации связан с процессами окисления неорганических веществ, стимулируемый бактериальной клеткой.

Некоторые бактерии имеют жгутики, размещенные вдоль или поперек удлинения клетки, и реснички. Вместе они образуют аппарат движения клетки. Количество жгутиков определяет характер движения клеток или ее неподвижность в случае отсутствия жгутиков. Поверхность клетки может быть покрыта слизистой капсулой. Слизистый слой состоит из воды (98%) и органического (полисахаридного) вещества.

Он служит средством захвата и прикрепления к другим особям (образование колоний) и к косному субстрату (поверхности сульфидного минерала). В ней, начиная со смачивания минерала слизью капсулы, начинается процесс его окисления. Слизистое вещество обладает высокой ферментативной активностью.

Форму клетки сохраняет клеточная стенка, являющаяся многослойной оболочкой высокой прочности, эластичности и упругости. В зависимости от состава клеточной стенки микроорганизмы делятся на Грамположительные и Грамотрицательные. Так *Acidithiobacillus ferrooxidans* является Грамотрицательным, а *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* Грамположительным. Клеточная стенка состоит из полимерных белковых и углеводородных комплексов (полипептидов, аминокислот, полисахаридов). Она защищает клетку от механических воздействий, а также от проникновения в нее лишней воды и солей. Синтез вещества клеточной стенки происходит на расположенной под ней еще одной многослойной оболочке клетки – цитоплазматической мембране, толщина которой всего 50–100Å. Цитоплазматическая мембрана имеет очень сложное строение и выполняет важнейшие функции, обеспечивающие жизнь клетки. В ней сосредоточены окислительные ферменты, катализаторы, запасники энергии в виде АТФ, АДФ, АМФ, генерация которых (фосфорилирование) осуществляется с участием особых веществ (цитохром или гемопротеидов), представляющих собой соединения кофакторной природы, т.е. содержащие металл переменной валентности, в данном случае железо. Процесс фосфорилирования, представляющий собой синтез высокоэнергетических Fe^{2+} -фосфатных связей (АТФ, АДФ и др.), протекает с участием электронов, переносимых через мембрану с помощью цитохром. Согласно современным представлениям транспорт электронов через цитоплазматическую мембрану осуществляется в одном направлении, в результате чего возникает довольно высокий мембранный потенциал клетки. С цитоплазматической мембраной связан энергетический метаболизм бактерий.

Наконец, основную часть клетки составляет цитоплазма (протоплазма с диффузным ядром). В цитоплазме сосредоточен генетический аппарат клетки: здесь протекают процессы, приводящие клетку к делению, совершается конструктивный метаболизм, т.е. биохимические превращения, сопровождаемые накоплением биомассы. Размножение бактерий, происходящее делением, совершается весьма интенсивно: через 20–30 мин количество клеток обычно удваивается. За сутки одна особь дает 60–70 поколений.

2.3. Микроорганизмы, распространенные в сульфидных рудах.

В такой бедной органическим веществом системе, как руды широко распространены простейшие одноклеточные микроорганизмы (прокариоты). В зависимости от источников углерода, необходимого для воспроизводства биомассы (конструктивный метаболизм), микроорганизмы делятся на автотрофы, использующие неорганический углерод, и гетеротрофы, “питающиеся” органикой. На рудных месторождениях шире распространены автотрофы. К ним относят так называемые хемолитотрофные бактерии, использующие в своих клеточных процессах энергию преобразования (окисления или восстановления) неорганического минерального вещества. Месторождениям сульфидных и серных руд более свойственны бактерии семейства серных или тионовых бактерий, окисляющих серу и соединения серы (сульфиды) и сульфатредуцирующие прокариоты. Наибольшее значение в процессах биоокисления сульфидов имеют микроорганизмы, относящиеся к родам [8]:

1. *Acidithiobacillus*
2. *Sulfolobus*
3. *Leptospirillum*
4. *Acidianus*
5. *Sulfobacillus*

Следует отметить, что до 2000 года бактерии рода *Acidithiobacillus* относились к роду *Thiobacillus*.

Тионовые бактерии, распространенные на рудных месторождениях, принимают участие в окислении соединений с восстановленной формой серы – сульфидов, арсенидов, серы самородной, а также тиосульфатных и сульфитных образований в растворе. Большинство из них – аэробы, живущие в кислородсодержащей среде.

Наибольшее значение в процессах выщелачивания имеют бактерии, относящиеся к роду *Acidithiobacillus*, который включает такие виды микроорганизмов, как *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* и *Acidithiobacillus acidophilus*.

Универсальным микроорганизмом, окисляющим сульфиды, и являющимся лидером в процессах выщелачивания, считается бактерия *Acidithiobacillus ferrooxidans* которая может использовать в качестве энергетического субстрата практически все сульфидные минералы, Этот микроорганизм был открыт около 50 лет назад в кислой шахтной воде, которая после 2–3 дней стояния на воздухе выделяла ржавый осадок гидроксидов железа. Было доказано, что окисление сульфата закиси железа, содержащегося в шахтной воде, происходит с помощью *A. ferrooxidans*.

Acidithiobacillus ferrooxidans присутствуют повсеместно в различных сульфидных месторождениях. Это неспорообразующие, подвижные клетки, имеют один жгутик, строгий аэроб. Размножается этот организм путем поперечного деления. Для него характерны небольшие колонии, на которых в растворе обычно возникает янтарно-желтый осадок гидроокислов железа. Установлено, что клетки этого организма мало проницаемы для некоторых токсичных металлов, например, для меди и цинка, и отличаются сравнительно высокой адаптацией к среде.

Размер клеток – 0,4...0,6 - 0,8..1 мкм.

Источники энергии для роста в хемолитоавтотрофных условиях: сера, тиосульфат, железо двухвалентное, уран, медь и др. металлы, сульфидные минералы.

Установлен прямой контакт клетки *A. ferrooxidans* с минеральным субстратом, частички которого обычно проникают в слизистую капсулу клетки. В слизистую капсулу происходит захват минеральных частиц. В ней, начиная со смачивания минерала слизью капсулы, начинается процесс его окисления. Слизистое вещество обладает высокой ферментативной активностью. Источники азота: соли аммония; рН: пределы 1,0-6,0; оптимальное значение 2,0-2,5, в технологических условиях оптимум от 2,0 до 1,2 Температура - пределы 5 – 40 °С, оптимальная 28-35 °С.

Acidithiobacillus thiooxidans. Широко распространен в различных сульфидных месторождениях. Это неспорообразующие, подвижные клетки. Размер клеток – 0,4...0,5 - 1..2 мкм. Подвижные, имеют один жгутик, строгий аэроб. Источники энергии для роста в хемолитоавтотрофных условиях: сера, тиосульфат, сульфидные минералы (слабо). Источники азота: соли аммония, рН: пределы 0,5-6,0; оптимальное значение 2,0-3,0, в технологических условиях оптимум от 2,0 до 1,2. Температура: пределы 5 – 40 °С, оптимальная 28 - 30 °С.

Acidithiobacillus acidiphilus (organoparus). Источником энергии является элементная сера, которую они окисляют при рН 3 и температуре 25-30 °С. Источник азота – соли аммония и мочевины. В конструктивном метаболизме источниками углерода помимо углекислоты являются глюкоза, галактоза, ксилоза и ритоза.

Leptospirillum ferrooxidans. Вибрионы, спиралевидной формы, псевдококки. Подвижные, имеют один полярный жгутик. Спор не образуют. Грамотрицательные. Строгие аэробы. Облигатные хемолитоавтотрофы. Ацидофилы. В качестве источника энергии используют Fe^{2+} и FeS_2 . Температура: оптимум 30 – 40 °С, максимальная – 45 °С. рН: пределы – 1,5 - 4,0, оптимум – 2,5 - 3,0. Термофильные микроорганизмы родов *Sulfobacillus* и *Sulfolobus*. Они окисляют элементную серу, железо и сульфидные минералы при температуре от 55 до 90 °С.

Sulfobacillus thermosulfidooxidans. Выделяются из различных сульфидных месторождений. Это спорообразующие, неподвижные клетки, палочки с округлыми или заостренными концами, встречаются парами или в виде коротких цепочек. Размер клеток – 0,4...0,5 - 0,8..1 мкм, строгий аэроб. Источники энергии для роста в хемолитоавтотрофных условиях являются сера, железо двухвалентное, сульфидные минералы, они могут расти в гетеротрофных условиях, т.е. в среде с 0,1 % глюкозы, сахарозы в присутствии 0,02 % дрожжевого экстракта. Источники азота: соли аммония. рН: пределы 1,0 - 5,0. Температура: пределы 20 – 60 °С, оптимальная 30-55 °С.

ТН Acidithiobacillus подобные микроорганизмы. Эти бактерии принимают участие в окислении Fe^{2+} , S^0 , а также сульфидов, начиная с температуры более 40 °С. Оптимальная температура развития - 50 °С (но выделяются и при температуре 64 °С). Источником углерода могут быть дрожжевой экстракт, глутатион, цистеин.

2.4 Закономерности развития микроорганизмов данной группы.

При внесении бактерий в питательную среду они обычно растут до тех пор, пока содержание какого-нибудь из необходимых компонентов среды не достигнет минимума, после чего рост прекращается. Это статическая бактериальная культура. Кривая, описывающая зависимость логарифмов числа клеток от времени называется кривой роста. Типичная кривая роста (рис.4) имеет S-образную форму. Различают несколько фаз роста, сменяющих друг друга в определенной последовательности[8,10]:

- начальная или лаг-фаза;
- экспоненциальная или лог (логарифмическая фаза);
- стационарная фаза;
- фаза отмирания клеток.

Начальная фаза (лаг-фаза) охватывает промежуток времени между внесением биомассы (инокуляция) и достижением максимальной скорости роста. Продолжительность этой фазы зависит от возраста культуры бактерий, пригодности питательной среды и адаптации к условиям среды, что выражается в усиленном синтезе РНК и ферментов. Длительность лаг-фазы очень важный параметр для суждения о свойствах бактерий, их адаптивных свойствах и пригодности среды.

Экспоненциальная или лог (логарифмическая) фаза роста характеризуется постоянной максимальной скоростью деления клеток, высокой геохимической активностью в случае бактериального окисления сульфидов.

Стационарная фаза начинается тогда, когда число клеток перестает увеличиваться, переход от экспоненциальной к стационарной фазе происходит постепенно.

Скорость роста в этой фазе зависит от концентрации субстрата. Поэтому при уменьшении этой концентрации наблюдается снижение роста клеток. Количество биомассы, достигнутое в стационарной фазе, называют выходом или урожаем клеток.

Фаза отмирания клеток и причины гибели клеток в нормальных питательных средах изучены недостаточно полно. Часто отмечается гибель клеток под действием собственных ферментов или веществ, образующихся в результате метаболизма микроорганизмов.

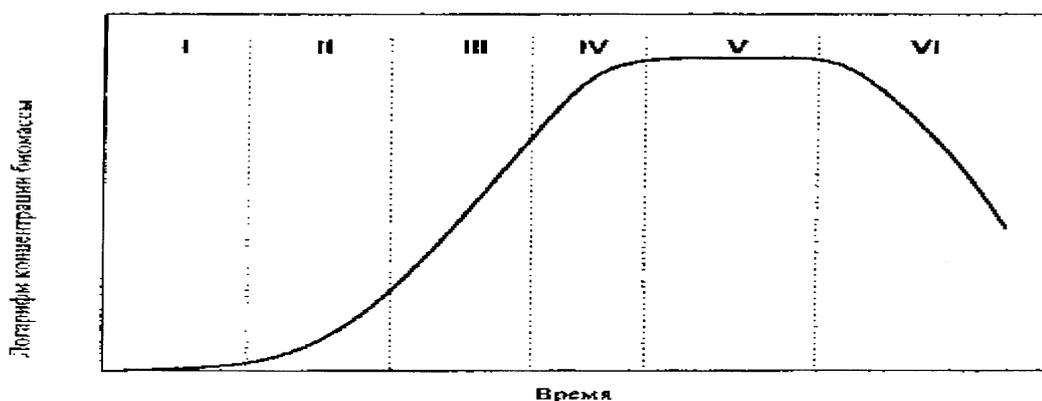


Рис. 4. Фазы роста периодической культуры *A. ferrooxidans*:

I-лаг-фаза; II-фаза ускорения роста; III-фаза экспоненциального роста; IV-фаза замедления; V-стационарная фаза; VI-фаза отмирания.

В статической культуре (периодический режим выщелачивания) условия все время меняются: плотность популяции микроорганизмов увеличивается, а концентрация субстрата уменьшается. Для того чтобы микроорганизмы длительное время находились в фазе экспоненциального роста при постоянной концентрации субстрата, следует многократно переносить клетки через короткие промежутки времени на новую питательную среду или в сосуд с бактериями непрерывно вносить новый питательный раствор и одновременно удалять из него соответствующее количество бактериальной суспензии. Такой метод положен в основу непрерывного культивирования в хемостатах и турбидостатах.

Хемостат обычно состоит из сосуда культиватора, в который из особого резервуара поступает с определенной скоростью питательный раствор. Благодаря

аэрации и механическому перемешиванию в культиваторе создаются оптимальные условия для снабжения кислородом и для более быстрого и равномерного распределения питательных веществ, поступающих с новой порциями раствора. По мере поступления в сосуд питательного раствора из сосуда вытекает бактериальная суспензия.

Рост бактериальной культуры в хемостате контролируется концентрацией субстрата. На таком ограничении роста основывается стабильность системы. Принципы хемостатной культуры положены в основу чанового бактериального выщелачивания.

2.5 Факторы влияющие на жизнедеятельность и активность тионовых микроорганизмов. Методы селекции, адаптации и выработки полезных свойств.

Как установлено многочисленными исследованиями, процессы бактериального окисления и выщелачивания могут протекать активно только при создании благоприятных для жизнедеятельности бактерий условий среды обитания. Все основные параметры, определяющие эти условия можно разделить на три большие группы (таблица 4).

Таблица 4

Основные параметры процессов бактериального окисления и выщелачивания сульфидных минералов и концентратов

| Физико-химические параметры | Биологические параметры | Технологические параметры |
|---|--|---|
| Кислотность среды; Окислительно-восстановительный потенциал среды; Электродный потенциал минералов; Минеральный состав продуктов; Соотношение сульфидных минералов; Характер сростков сульфидных минералов; Температура среды; Газовый состав среды. | Минеральный состав среды; Адаптационные свойства культуры; Концентрация биомассы; Активность биомассы; Использование сообщества культур. | Крупность исходного материала; Плотность пульпы; Способ перемешивания и аэрации; Тип аппарата; Схема выщелачивания; Использование оборотных растворов; Требования к продуктам выщелачивания |

Одним из наиболее важных параметров, определяющих биологическую активность микроорганизмов, является **концентрация водородных ионов (рН)**. Это объясняется тем, что плазматические мембраны клеток труднопроницаемы для ионов

H⁺ и OH⁻, в силу чего pH в среде и внутри клетки не уравнивается. Это создает трансмембранный градиент концентрации ионов водорода, который вместе с электрическим потенциалом мембраны определяет “протонную движущую силу”, управляющую мембранными реакциями.

Исходное значение pH в среде оказывает большое влияние, во-первых, на продолжительность лаг-фазы и, таким образом, определяет скорость роста клеток. Во-вторых, благодаря своему действию на диссоциацию различных соединений, pH оказывает влияние на их ингибиторные свойства. Величина pH также регулирует активность и количество ферментов, принимающих участие в окислительных процессах, степень хелатирования выщелачиваемых металлов, состав продуктов метаболизма и т.д. Кислотность среды оказывает влияние на состояние поверхности минерала и его электродный потенциал, а также на состояние химических соединений, являющихся продуктами жизнедеятельности бактерий (железо, мышьяк, сера и т.п.), которые могут быть в зависимости от pH как в растворенном виде, так и в виде осадков, и оказывать различное действие на активность клеток.

Известно, что процесс бактериального окисления железа и сульфидных минералов осуществляется наиболее активно при pH 1,5-3,5, для арсенопирита оптимальное значение pH составляет 1,7-2,1, для халькопирита 2,2-2,5. Однако эти оптимальные значения pH установлены для отдельно взятых сульфидных минералов без учета необходимости селективного выщелачивания их из сложных сульфидсодержащих продуктов и кинетики их выщелачивания. Однако следует различать оптимальные значения pH для роста клеток и для выщелачивания сульфидных минералов. Так для роста клеток и их высокой активности оптимальное значение pH обычно составляет 2,2-2,5. В эти же пределы укладывается значение pH при бактериальном окислении арсенопирита (pH 2-2,5), когда количество выщелоченного мышьяка в 1,2 раза больше, чем при pH 2 и в 1,4 раза больше, чем при pH 2,5. В процессе бактериального окисления сульфидных минералов величина pH растворов не является постоянной, она начинает изменяться после того, как бактерии, пройдя лаг-фазу, начинают активно окислять минерал. При выщелачивании арсенопирита через 24 часа pH раствора изменяется только на 0,1-0,15 единиц, через 72 часа pH изменяется уже на 0,5-0,6 единиц, когда происходит активное бактериальное окисление арсенопирита и гидролиз активного железа, при котором образуется серная кислота. В это время идет также бактериальное окисление элементарной серы до сульфат-ионов. Максимальная скорость роста бактерий при окислении закисного железа также приходится на pH 2,2-2,5.

Изучение влияния активной кислотности среды на скорость и полноту выщелачивания мышьяка из золотомышьякового концентрата Кок-Патасского месторождения показало, что наиболее высокое извлечение мышьяка достигается при рН 1,6-2,25. При рН 3 извлечение мышьяка снижается с 97 до 72 %, а при рН 1,5 до 56%.

Чрезвычайно важным в процессе чанового бактериального выщелачивания является вопрос о регулировании значения рН на всем протяжении процесса, которое в зависимости от содержания сульфидов изменяется с 2-2,5 до 1,5 и даже 1,1. При бактериальном выщелачивании золотомышьякового концентрата Неждановской ЗИФ значение рН снижается с 2,2 до 1,2, однако активность биомассы в пульпе выше, чем активность при регулировании рН, выше и концентрация выщелоченного мышьяка (8,1 г/л) в конце процесса, а скорость роста бактерий в 2,5 раза больше, чем при регулировании рН (до 1,8), скорость потребления кислорода также в 1,5-2 раза выше. При выщелачивании концентрата Майского месторождения рН изменялась с 1,6 в начале процесса, до 1,3 в конце процесса. Такое же снижение рН наблюдалось при выщелачивании концентратов Олимпиадинского, Бакырчикского и др. месторождений [4]. Заметное снижение значения рН происходит при высоком содержании в концентратах пирротина, когда большое количество серы окисляется до сульфат-ионов. Имеющиеся данные позволяют сделать весьма ценный вывод о необходимости поддержания оптимального значения рН при росте клеток, когда в начале процесса происходит накопление активной биомассы. Последующее выщелачивание, когда происходит отбор наиболее устойчивых к кислотности среды штаммов и снижение количества сульфидов- энергетического источника для бактерий, должно происходить при естественном значении рН.

Во всех случаях бактериального окисления железа и сульфидных минералов наблюдается оптимизация значения рН, т.е. кривая влияния кислотности имеет колоколообразную форму, что является характерным для ферментативных процессов. Это объясняется, во-первых, истинным обратимым влиянием рН на скорость ферментативных реакций, во-вторых, сродством фермента к субстрату и, в-третьих, влиянием на стабильность фермента, который может необратимо инактивироваться при изменении рН.

Установленные зависимости скорости роста, активности микроорганизмов и степени окисления железа (II) и сульфидных минералов позволили сделать очень важный практический вывод. При росте биомассы, скорость которой максимальна в начале процесса, необходимо поддерживать значение рН на оптимальном уровне (2,0-

2,5). В дальнейшем процесс должен осуществляться при естественном установившемся значении pH, когда происходит естественная адаптация клеток к повышенной кислотности и создаются наиболее благоприятные условия для коррозионного взаимодействия сульфидных минералов в присутствии большого количества основного окислителя их - сульфата окисного железа.

Не менее важным параметром процесса бактериального окисления и выщелачивания является поддержание в среде оптимального значения **окислительно-восстановительного потенциала (ОВП)**, характеризующего протекание в пульпе реакций окисления-восстановления. Максимальная скорость выщелачивания многих сульфидных минералов наблюдается при величине ОВП 0,5-0,7 В. При величине ОВП ниже 0,4 В из сульфидных минералов выщелачивается преимущественно железо, при ОВП более 0,7 В - сера.

При бактериальном выщелачивании в плотных пульпах бактериальные растворы имеют сложный ионный состав, представленный ионами как в окисленной, так и в восстановленной форме, поэтому величина ОВП таких растворов является усредненной и характеризует окислительную способность раствора. А так как основными ионами в растворе является окисленная форма железа (Fe^{3+}) и восстановленная форма (Fe^{2+}), то величина ОВП определяется их соотношением. При бактериальном выщелачивании сульфидных минералов концентрация Fe^{3+} может достигать 20-30 , а иногда 40 г/л, при высокой активности биомассы Fe^{2+} в растворе практически отсутствует, поэтому в таких растворах значение ОВП составляет 0,6-0,8 В. Этот параметр служит для контроля процесса выщелачивания наряду с величиной pH и температурой.

Большое значение при бактериальном выщелачивании приобретает соотношение величины ОВП среды и электрохимического потенциала сульфидных минералов. Установлено, что разница между этими величинами должна быть не менее 0,1-0,2 В. Более низкая разность характеризует невысокую эффективность окисления минерала, а их равенство - отсутствие процесса окисления.

Механизм электрохимического окисления смеси сульфидных минералов обычно объясняется теорией микрогальванических или локальных элементов, по которой растворение электрода с меньшим потенциалом ускоряется, а с большим потенциалом уменьшается. Это явление имеет большое значение для объяснения селективности процесса бактериального выщелачивания.

Так марказит в контакте со сфалеритом окисляется в 4-6 раз медленнее, а сфалерит в 10-12 раз быстрее, чем в мономинеральных суспензиях. На бактериальное окисление сульфидных минералов влияет структура кристаллов, их проводимость,

электрохимические свойства, а также наличие дислокаций, изоморфных примесей, вид сростков и т.п [4].

Исследования изменения потенциалов сульфидных минералов при химическом и бактериальном окислении, позволили составить ряд селективности по величине потенциала минералов:

Пирротин-ковеллин-сфалерит- пентландит-арсенопирит-халькопирит-пирит.

При химическом окислении в присутствии окисного железа величина электродных потенциалов значительно повышается, например, для ковеллина на 0,08-0,09 В; для пирита на 0,2 В. Подобная закономерность их изменения сохраняется и в присутствии микроорганизмов, когда потенциал ковеллина при рН 2,5 составляет 0,18 В; арсенопирита 0,4 В; пирита 0,53 В. В соответствии с рядом селективности, в основу которого положены значения электродных потенциалов минералов, наиболее легко выщелачиваемым является пирротин, а наиболее упорными халькопирит и пирит. При бактериальном окислении и выщелачивании смеси сульфидных минералов выщелачивание минерала с меньшим электродным потенциалом должно ускоряться, а с большим - снижаться. Например, в присутствии более электро-отрицательного ковеллина из арсенопирита выщелачивается мышьяка в 2,8 раза больше, чем в присутствии более электроположительного халькопирита.

Этот факт необходимо учитывать при организации технологии бактериального выщелачивания многокомпонентных сульфидных продуктов. Например, при бактериальном выщелачивании золото-мышьяковых концентратов, содержащих помимо арсенопирита и пирита еще и пирротин, прежде всего будет выщелачиваться пирротин. Это приводит, во-первых, к увеличению общего времени выщелачивания, а, во-вторых, к появлению в пульпе большого количества элементной серы, при бактериальном окислении которой образуется большое количество сульфат-ионов (резко снижается значение рН), наличие серы резко ухудшает процесс цианирования за счет образования роданид-ионов. Поэтому пирротин желательно удалить из продукта, направляемого на бактериальное выщелачивание. Примером могут служить золотомышьяковые концентраты Олимпиадинского месторождения, в которых содержание пирротина более 30%, в то время как пирита содержится 12%, а арсенопирита - 8%. Много пирротина содержится в концентратах, перерабатываемых на фабрике Сан - Бенто (Бразилия) – до 19% и Ашанти (Гана) - до 12,9% [4].

Большое значение при выщелачивании сульфидных минералов имеет их **химическая и минералогическая неоднородность**, наличие примесей, тип проводимости, характер сростков. При исследовании бактериального окисления пирита

показано, что пирит, обладающий дырочным типом проводимости, интенсивно окисляется бактериями при разности его потенциала и ОВП среды около 0,5 В. В то же время при выщелачивании пирита с электронным типом проводимости значения электродного потенциала и ОВП среды быстро выравниваются (при начальной их разности 0,2 В), и выщелачивание практически прекращается.

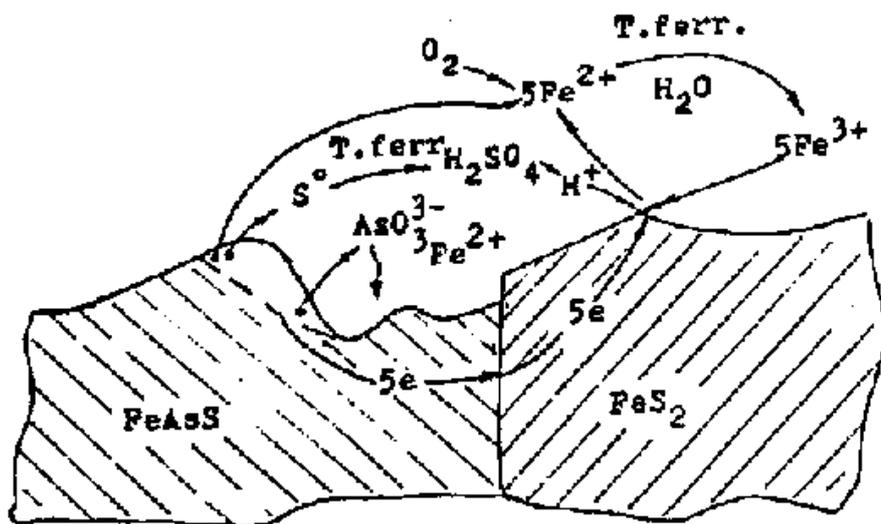


Рис.5. Схема гальванического эффекта при бактериальном выщелачивании арсенопирита и пирита.

При выщелачивании сростков сульфидных минералов наблюдается гальванический эффект, описанный выше. Схематическое изображение протекания процессов в случае сростка арсенопирита и пирита представлено на рисунке 5, где видно, что гальванический эффект усиливается не только за счет каталитического окисления арсенопирита, но и в результате бактериального окисления серы до сульфат – ионов [7].

Одним из основных параметров при бактериальном выщелачивании является **температура среды**, т.к. от нее зависит протекание биологических процессов, в которых температура влияет на скорость ферментативных процессов, стабильность фермента, скорость распада фермент-субстратного комплекса, сродство фермента к субстрату, сродство фермента к активаторам и ингибиторам, изменение концентрации растворенного кислорода и углекислого газа. При изменении температуры изменяется растворимость ферментов, происходит модификация клеточных структур, инактивация ферментов, изменяется состав липидов и т.п.

Известно, что оптимальной для жизнедеятельности мезофильных бактерий *A. ferrooxidans* является температура 28-35⁰С. При 40⁰С прекращается их рост, а при 50⁰ в

результате денатурации белка происходит инактивация ферментов и мезофильные бактерии погибают. При низких температурах скорость роста бактерий замедляется ввиду того, что клетка становится неспособной синтезировать более высоконасыщенные жирные кислоты, входящие в состав липидов. При этом естественно снижается их окислительная активность.

Наибольшая скорость выщелачивания мышьяка из арсенопирита наблюдается при температуре 35 °С, когда его извлечение в 1,3 и 4,3 раза больше, чем при температуре 30 и 20 °С. Наблюдаемая во всех случаях колоколообразная форма кривой зависимости активности микроорганизма от температуры, характерна для ферментативного механизма окисления, т.к. одной из специфичных особенностей действия ферментов катализаторов является их строгая термолабильность. Температурный коэффициент Q_{10} при окислении железа составляет 2,0, а при выщелачивании сульфидных минералов 2...3.

Практика бактериального выщелачивания золотомышьяковых концентратов показала, что наиболее интенсивно процесс идет при температуре 40°С, когда помимо мезофильных бактерий *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans* присутствуют умеренные термофилы, которые принимают участие в окислении сульфидов при температуре 40...45 °С.

При аэробном метаболизме тионовых микроорганизмов *A. ferrooxidans* кислород выполняет роль акцептора электронов при участии ферментов - оксидаз. Помимо кислорода эти бактерии, являющиеся строгими автотрофами, ассимилируют углерод из CO_2 , который они потребляют из окружающей их среды. Поэтому при бактериальном выщелачивании с участием *A. ferrooxidans* газовый состав среды, т.е. количество находящегося в ней кислорода и углекислого газа, является одним из основных параметров, определяющих рост, активность бактерий и скорость биологического окисления. Количество O_2 и CO_2 , находящихся в среде при обычных условиях (8,1 мг/л и 0,03%), явно недостаточно для поддержания активной жизнедеятельности микроорганизмов. Даже при окислении закисного железа объем потребляемого кислорода и углекислого газа превышает примерно в 180 и 80 раз максимальные количества их, растворенных в среде. Поэтому большое внимание при организации процесса бактериального выщелачивания должно уделяться аэрации пульпы, которая при чановом методе может осуществляться при механическом перемешивании, засасыванием воздуха из атмосферы и принудительной подачей его под давлением. Например, аэрация в чанах позволяет увеличить скорость окисления железа в 7 раз. Для окисления одного килограмма закисного железа бактериями необходимо 0,14 кг

кислорода. Один килограмм элементарной серы бактерии окисляют до сульфат- ионов, потребляя 2 кг кислорода. Такое количество кислорода в пульпе может обеспечить только принудительная аэрация.

Однако до сих пор опытным путем не установлена необходимая степень аэрации при чановом методе. Имеющиеся в литературе данные по этому важному вопросу крайне противоречивы. В одном случае показано, что при бактериальном окислении закисного железа необходимо продувание одного объема воздуха на один объем среды в час, в другом - три объема на объем в час. И в то же время из микробиологии известно, что при слишком интенсивной аэрации рост аэробных микроорганизмов может подавляться, особенно если они находятся в солевой питательной среде при концентрации клеток более 10^7 кл/мл. Поэтому микробиологи рекомендуют начинать аэрацию таких бактериальных сред не ранее, чем через 1-1,5 часа, когда бактерии входят в экспоненциальную фазу.

Проведенные исследования по влиянию воздуха на бактериальное окисление железа показали, что активность бактерий не подавляется даже при такой степени аэрации как 300 объемов воздуха на один объем среды в час при его высокой степени диспергации. В промышленных условиях считалось, что расход воздуха должен быть не менее одного объема на один объем пульпы в минуту. Такой расход воздуха значительно повышает затраты на процесс выщелачивания. Поэтому считается, что остаточная концентрация кислорода в пульпе не должна быть менее 2 мг/л.

В условиях бактериального выщелачивания сульфид-содержащих продуктов, когда растворимость кислорода в пульпе по сравнению с питательной средой 9К уменьшается из-за высокой концентрации различных соединений, как органических, так и неорганических, и большого количества в пульпе твердых частиц- сульфидов, абсорбция кислорода в жидкую фазу становится фактором, лимитирующим процесс выщелачивания. При выщелачивании одного из золотомышьяковых концентратов на каждый объем пульпы поглощается кислорода в 3-4 раза больше, чем его содержание в том же объеме бактериального раствора. А при выщелачивании в пачуках с количеством биомассы в жидкой фазе пульпы 108-109 кл/мл расход воздуха составляет не менее 1-2 объемов на один объем пульпы в минуту. При таком расходе концентрация кислорода не снижается ниже 4 г/л. При бактериальном выщелачивании золотомышьякового концентрата Олимпиадинского месторождения расход воздуха составил $0,6 \text{ м}^3$ на 1 м^3 пульпы в минуту, а на некоторых зарубежных установках он равен $0,25-0,30 \text{ м}^3$ на 1 м^3 пульпы. При выщелачивании медно-цинковых продуктов остаточная концентрация кислорода определена не менее 1,6 мг/л.

Для повышения активности микроорганизмов и интенсификации окислительных процессов необходимо в воздушной смеси, подаваемой на аэрацию поддерживать концентрацию CO_2 в пределах 0,1-0,15%. При этом активность микроорганизмов возрастает на 35 %.

С целью активации аэрирующего воздуха при подаче его в выщелачиваемую пульпу и повышении количества кислорода в ней возможна дополнительная подача активного окислителя - озона, при распаде которого образуются атомарный и молекулярный кислород. При подаче озонно - воздушной смеси, содержащей всего 0,01-0,02 % озона, скорость бактериального окисления железа увеличивается в 20-60 раз. Значительно увеличивается скорость выщелачивания сульфидов.

Для нормального роста и развития бактерий требуется наличие в среде **минеральных солей (биогенов)**, и в первую очередь соединений азота и фосфора, которые используются бактериями в энергетическом метаболизме. При бактериальном выщелачивании с использованием культуры *A. ferrooxidans* обычно используется среда Сильвермана и Лундгрена, называемая среда 9К, в состав которой входят, г/л: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 3,0 г; KCl - 0,1 г ; K_3PO_4 - 0,5 г; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,5 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - 0,01 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 44,2 г.

Иногда вместо $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ используют соль Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (63г/л) в этом случае $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в среду не добавляют. При таком составе содержание Fe^{2+} в среде составляет около 9 г/л. Иногда используют среду 9К/2, в которой содержание Fe^{2+} уменьшается в 2 раза, или 9К/4, в которой количество Fe^{2+} уменьшается в 4 раза. При бактериальном выщелачивании сульфидсодержащих концентратов железо не подается, а вместо солей азота и фосфора применяются удобрения типа аммофоса (0,5 г/л). Если же в концентратах содержится фосфор, например в виде апатита, то соли фосфора можно в среду не подавать.

Одним из самых важных условий протекания бактериальных окислительных процессов является использование **активной культуры клеток**. Активность различных штаммов бактерий, выделенных из рудничных вод неодинакова при окислении неорганических субстратов- серы, железа, сульфидных минералов. Так, культура бактерий, выделенная непосредственно из рудничных вод месторождения и выросшая в них при определенных условиях среды обитания (рН, тип сульфидов, солевой состав вод, температурный режим, наличие ингибирующих соединений), как правило, более активна при выщелачивании металлов из руды этого месторождения.

В технологии чанового бактериального выщелачивания в плотных пульпах применение высокоактивных штаммов, устойчивых к экстремальным условиям,

является одним из параметров, определяющих скорость процесса и, естественно, его экономичность. Имеются штаммы культур, устойчивые к следующим концентрациям металлов в растворах, г/л: мышьяк 6-10, железо 15-20, уран 12, медь 50, цинк 40-50, алюминий 20, никель 72, хлор-ион 10, молибден 0,2, серебро 0,01 и кадмий 0,82.

Известно, что некоторые металлы при низких концентрациях стимулируют рост многих микроорганизмов, но при повышении концентрации их сначала наступает ингибирование, а затем полное подавление активности и роста клеток. Объясняется это тем, что металлы могут связывать свободные SH-группы, подавляя ферменты, содержащие эти группы. Кроме того, некоторые металлы могут входить в активную часть ферментов (как медь и железо в цитохромы), другие являются активаторами ферментов. Однако при больших концентрациях металлы могут связываться с молекулами самого фермента и инактивировать его.

Все это свидетельствует о возможности получения культуры, обладающей свойствами, необходимыми для ее промышленного использования путем адаптации к повышенным концентрациям выщелачиваемых элементов. Такой штамм “производственной” культуры должен иметь высокую активность, хорошую кинетическую характеристику и устойчивость к высоким концентрациям элементов, переходящих в жидкую фазу при выщелачивании [8].

Наиболее токсичным для бактерий *A. ferrooxidans* является трехвалентный мышьяк - сильный ингибитор железooksисляющей способности бактерий. Продолжительность лаг - фазы развития бактерий увеличивается при концентрации мышьяка 2 г/л до 48 часов и при концентрации 4 г/л до 120 часов. Адаптация лабораторных штаммов к мышьяку обычно производится путем последовательного посева на среду с увеличением концентрации мышьяка. Адаптация и получение производственной культуры проводится в периодическом режиме на среде 9К при Т : Ж = 1:4, в присутствии Fe²⁺ (10 г/л) или без него. Количество посевного материала обычно составляет 10-15%.

Адаптация микроорганизмов является чрезвычайно чувствительной и специфичной. Например, бактерии, адаптированные к арсенипириту, не окисляют остальные сульфидные минералы. Скорость окисления этими бактериями халькопирита ниже в 13 раз, а пирита в 38 раз.

Очень важное технологическое значение имеет тот факт, что приобретенные адаптивные свойства бактерий, т.е. их повышенная устойчивость к ингибирующим ионам происходит только за счет мутагенных изменений при реализации возможностей их организмов при изменении среды обитания, но без изменения их генотипа. Поэтому

адаптивные свойства утрачиваются бактериями при изменении условий среды и для поддержания культуры в активном состоянии необходимо применение режима хемостатного культивирования в условиях выщелачивания продукта, т.е. культура должна находиться постоянно в тех условиях, к которым она была адаптирована.

Процесс адаптации довольно длительный. В промышленных условиях он обычно совмещается с заполнением емкостей выщелачиваемой пульпы при $T:Ж = 1-4 \square 1:5$ в присутствии Fe^{2+} , питательных солей, температуре 32-35 $^{\circ}C$, при высокой степени аэрации. Активность культуры по мере ее адаптации контролируется степенью окисления Fe^{2+} , повышением концентрации общего железа, изменением величины рН и ОВП, и обязательно скоростью подачи пульпы. Последнее тесным образом связано со скоростью роста бактерий и концентрацией биомассы.

Метода хемостатного культивирования заключается в том, что в среду с постоянной скоростью подается свежая среда с субстратом

(Fe^{2+} , сульфиды, концентрат), объем которой поддерживается на постоянном уровне путем равномерного удаления части среды с культурой (рис. 6).

Хемостат является саморегулирующейся системой с идеальным перемешиванием, обладает высокой технологичностью, на его принципе осуществляется аппаратное оформление биотехнологических процессов.

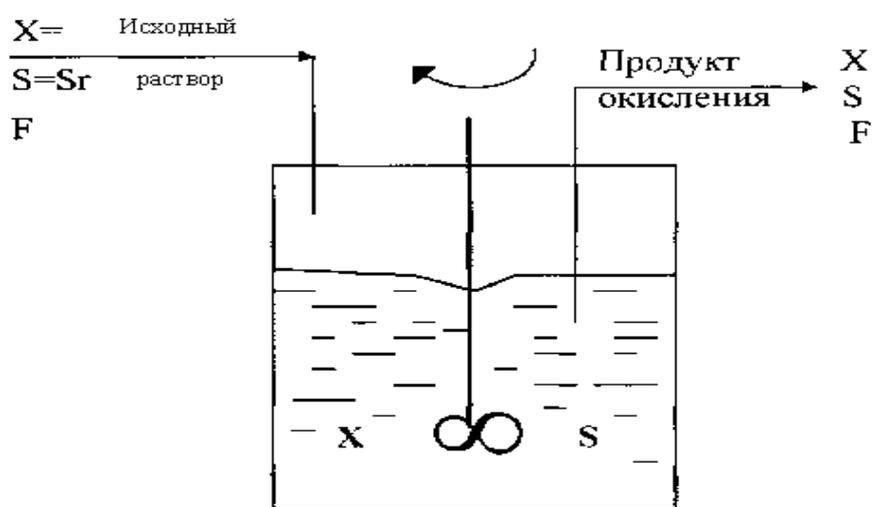


Рис.6 . Схема хемостатного культивирования

X – концентрация биомассы, S – концентрация субстрата, F – скорость подачи раствора

В хемостате в установившемся режиме удельная скорость роста бактерий не должна быть меньше скорости разбавления $D, ч^{-1}$ которая определяется по формуле [10]

$$D = F/ V, \quad (22)$$

Где: D-скорость разбавления, ч⁻¹;
F-величина потока среды или пульпы, л/ч;
V- полезный объем аппарата, л.

Так, концентрация клеток при окислении закисного железа увеличивается с 10³-10⁴ до 10⁸ кл/мл при увеличении D с 0 до 0,04ч⁻¹ и остается постоянной до D, равной 0,08 ч⁻¹. При дальнейшем увеличении скорости разбавления (выше 0,08- 0,09 ч⁻¹) концентрация клеток уменьшается за счет их вымывания. При этом достигается скорость окисления железа 0,6 г/л в ч. Максимальная удельная скорость роста биомассы в этих условиях достигает

0, 15 ч⁻¹. Получение более высоких скоростей окисления железа, значительно превышающих 0,6 г/л*ч, в условиях одностадийного хемостатного культивирования практически невозможно.

При бактериальном выщелачивании золотомышьяковых концентратов Dкрит составило 0,05-0,06. При выходе за пределы этих значений происходило вымывание клеток, снижение их количества в жидкой фазе и ОВП среды, повышалось значения рН и содержания мышьяка в кеках выщелачивания а также происходило накопление закисного железа.

Многочисленные исследования кинетики бактериальных процессов окисления и выщелачивания позволили сделать вывод о том, что скорость окислительных процессов, катализируемых ферментами, прямо пропорциональна концентрации биомассы в определенных пределах. Для окисления закисного железа этот предел составляет 0,05-2,5 г/л биомассы по сырому весу. Поэтому одним из путей интенсификации процессов бактериального окисления и выщелачивания является применение концентрированной биомассы. Это, во-первых, значительно ускоряет процесс, снижает эффект ингибирующего действия ионов, перешедших в раствор при выщелачивании, что особенно важно при выщелачивании сложных по составу продуктов. Для получения плотной популяции культуры используются методы центрифугирования, сепарирования, электрохимического, хемостатного культивирования, иммобилизации и применения оборотных растворов.

Известно, что во всех применяемых способах бактериального выщелачивания биомасса, активная и адаптированная, безвозвратно теряется либо с продукционными растворами при подземном и кучном выщелачивании, либо с пульпой при чановом.

Использование возвращаемой биомассы дает возможность значительно повысить концентрацию активных клеток в пульпе, окислительную активность бактериальных растворов и производительность установок.

Метод электрохимического культивирования является наиболее производительным из всех известных методов, однако выращивание адаптированной культуры в электрохимическом культиваторе в течение 72-96 часов не изменяет адаптивные свойства культуры. Поэтому такая культура может применяться в технологии чанового бактериального выщелачивания вместо адаптированной на начальном этапе процесса, значительно сокращая время ввода его в оптимальный режим. В дальнейшем концентрирование биомассы лучше осуществлять при использовании оборотных растворов или биомассы, выделенной из этих растворов сепарированием или центрифугированием. При выщелачивании золотомышьяковых концентратов скорость выщелачивания арсенопирита напрямую зависит от концентрации биомассы. Если при плотности биомассы 0,025 г/л по сухому весу выщелачивается 0,5 г/л мышьяка за 30 часов, то при плотности 2,5 г/л в раствор перешло мышьяка в 9 раз больше. Оптимальное соотношение концентрации биомассы, концентрации закисного железа и количества твердого в исходной пульпе при выщелачивании золотомышьяковых концентратов как 1:4:100. При таком соотношении за 65 часов выщелачивания содержание сульфидного мышьяка снижается в 3,5 раза, что достигается в присутствии неконцентрированной культуры за 120 часов, т.е. почти в 2 раза медленнее.

Для определения биомассы в технологических процессах выщелачивания применяется экспрессный метод, основанный на центрифугировании, по которому количество клеток пересчитывается по формуле [8]:

$$x = m * 3,8 * 10^9 \quad (23)$$

где: x - количество клеток в мл;

m - масса бактерий, г/л по сырому весу.

Применяемые методы концентрирования клеток позволяют повысить их концентрацию до 3-5 г/л и более или 10^{10} - 10^{11} кл/мл.

При бактериальном окислении закисного железа использование иммобилизованной биомассы на твердом носителе позволяет в 2-3 раза уменьшить время окисления.

Среди параметров, определяющих эффективность бактериального выщелачивания чановым методом, особое значение приобретают такие специфичные для этого процесса параметры, как плотность выщелачиваемой пульпы, крупность и способ

подготовки продукта к выщелачиванию, способ перемешивания и аэрации, схема выщелачивания, методы переработки оборотных растворов, требования к продуктам выщелачивания и т.п. Эти параметры определяют, прежде всего, технологическую схему, режим процесса и его аппаратное оформление.

При выщелачивании концентратов и продуктов, имеющих не только сложный вещественный состав, но и различный характер и крупность вкрапленности выщелачиваемых минералов, гранулометрический состав этих продуктов является одним из основных параметров, определяющих кинетику и полноту выщелачивания.

Чановому выщелачиванию, как правило, подвергают продукты гравитационного и флотационного обогащения, имеющие различную крупность. Гравитационные золотосодержащие концентраты крупностью 1-2 мм перед бактериальным выщелачиванием доизмельчают до крупности 80-90% класса минус 0,074 мм, т.е. до крупности флотационных концентратов. При этом необходимо определить для каждого конкретного продукта полноту раскрытия минералов и доступность их для действия бактериальных выщелачивающих растворов.

С уменьшением **крупности исходного продукта** увеличивается скорость выщелачивания и активность микроорганизмов. Увеличение активности бактерий с уменьшением крупности выщелачиваемого продукта безусловно связано с тем, что при тонком измельчении значительно увеличивается поверхность минерального субстрата - сульфидных минералов, являющихся энергетическим источником для микроорганизмов.

Для золотомышьяковых концентратов различного минерального состава крупность перед выщелачиванием должна быть не менее 90-95% класса минус 0,074 мм (около 80-85% минус 0,044 мм), в некоторых случаях, например, при очень тонкой вкрапленности арсенопирита, она должна быть доведена до крупности 90-98% минус 0,044 мм.

Так, наиболее высокие показатели извлечения золота достигнуты при крупности выщелачиваемого концентрата 88% класса минус 0,044 мм. Для концентратов Майского месторождения крупность составляла в среднем 90-95% минус 75 мкм (86% минус 0,044 мм). При такой крупности концентратов значительно повышается скорость выщелачивания арсенопирита, увеличивается извлечение в раствор мышьяка и повышается извлечение золота цианированием.

Характерным является изменение гранулометрического состава выщелачиваемых концентратов. Так, если в исходном концентрате материала крупностью минус 0,044 мм содержится 57%, то уже после первой стадии выщелачивания выход материала этой

крупности достигает 84%, а количество материала крупностью менее 0,020 мм увеличивается в два раза.

Изменение granulometric composition of products of leaching over time can significantly determine the time required for optimal recovery of fine-grained gold, and also the entire technological scheme of leaching. As a rule, the main amount of sulfides is oxidized for the first time within 24-48 hours, the degree of oxidation at this time is 60-70%. Therefore, it is reasonable to separate from the leached pulp already destroyed sulfidic minerals, which have a size of minus 0,044 mm, which are directed to cyanidation. The yield of material of such size is usually 40-60% of the original, and the extraction of gold from it reaches 90 and more percent. Thus, in bacterial leaching of concentrates of the Maykopskoye deposit at a degree of oxidation of sulfides of 67% the extraction of gold reaches 96%.

In bacterial leaching of the concentrate of the Kokpatasskoye deposit from material of minus 0,044 mm after the first stage of leaching gold is cyanidated to 90-92%, while from the sandy part of it the extraction does not exceed 81%. The output from the pulp of already leached material allowed to reduce the overall leaching time by 2 times, i.e. to 42 hours [4].

Плотность выщелачиваемой пульпы также имеет особое значение в технологии чанового выщелачивания, т.к. она определяет производительность процесса по твердому и в конечном итоге основные технико-экономические показатели процесса.

In static conditions high indicators of metal extraction are achieved only in highly diluted pulps (T:Ж = 1:50). Thus, in the leaching of the gold-bearing concentrate of the Kokpatasskoye deposit, containing 10% of the gangue, the optimal T:Ж ratio in a periodic regime varied from 1:30 to 1:50, at which the extraction of the gangue in the solution reached 88% within 100 hours. With an increase in T:Ж to 1:10 the extraction of the gangue was only 30%, and the number of cells decreased from 106 to 102 per ml. Significantly reduced is their activity. One of the reasons for the suppression of bacterial cell activity is the accumulation in leaching solutions of oxidation products of arsenopyrite and, above all, gangue. If at T:Ж = 1:50 its content in the solution is 1,15 g/l, then at T:Ж = 1:10 its concentration increases to 2,5 g/l.

Создание оптимальных условий для жизнедеятельности микроорганизмов в плотной пульпе возможно только при постоянной смене раствора, т.е. при проточной технологии в непрерывном режиме выщелачивания. Промышленная практика

эксплуатации установок чанового выщелачивания показала, что высокая активность бактерий и высокая скорость выщелачивания наблюдается при оптимальном соотношении Т:Ж = 1:4-1:5. При таком соотношении концентрация мышьяка в жидкой фазе составляет от 3 до 8 г/л в зависимости от его содержания в исходном продукте и оборотных растворах. При концентрации мышьяка более 8 г/л активность бактерий снижается с 2-2,5 до 0,6 г/л*ч при высокой плотности биомассы ($2 \cdot 10^{10}$ кл/мл). При этом, однако, в жидкой фазе наблюдается повышение до 40 г/л содержания Fe (III), которое также подавляет активность бактерий.

Отсюда следует очень важный технологический вывод: при выщелачивании золотомышьяковых концентратов с высоким содержанием мышьяка (более 8-10 %) для поддержания высокой активности биомассы необходимо выделение из жидкой фазы растворенных форм мышьяка и железа (III) - ингибиторов жизнедеятельности клеток. Для концентратов, содержащих 2-3% мышьяка соотношение Т:Ж может быть повышено до 1:3.

При выщелачивании в плотных пульпах большое значение приобретает режим перемешивания и аэрации, создающий благоприятные условия для насыщения пульпы кислородом и углекислым газом. А режим перемешивания и аэрации в свою очередь зависит от типа аппарата, применяемого при выщелачивании. Помимо необходимости оптимального перемешивания и аэрации выщелачивающие аппараты должны обеспечивать пропускную способность цикла выщелачивания с заданным временем выщелачивания, потребность в кислороде и углекислом газе, создание температурного режима.

Первые укрупненные исследования процесса бактериального выщелачивания в непрерывных условиях проводились в пневматических аппаратах типа “пачук”. Показана недостаточная эффективность перемешивания плотной пульпы и недостаточная степень аэрации в таких аппаратах, когда остаточная концентрация кислорода не превышала 1 мг/л. Поэтому в настоящее время основной тип аппаратов - стальные гуммированные реакторы (чаны) с механическим перемешиванием и принудительной подачей воздуха [11].

Перемешивание пульпы в чанах осуществляется 6-лопастными турбинами, но в последнее время они заменяются импеллерами с осевым потоком. Турбины с радиальным потоком эффективно аэрируют пульпу, но имеют низкую перемешивающую способность и большое потребление энергии, в то время как импеллеры с осевым потоком обеспечивают хорошее перемешивание и потребляют меньше энергии, кроме того, при высоких скоростях вращения они не оказывают

вредного влияния на биомассу. Производительность установки снабженной с импеллерами с осевым потоком почти в 2 раза выше, чем снабженной турбинами.

В реакторах с импеллерами, имеющих противозавихрительные перегородками, утилизация кислорода составляет в среднем 15% (максимум 25%) при концентрации растворенного кислорода 2,5 мг/л. Эффективность кислородного обмена составила 0,55/КВт*ч.

На фабрике “Конгресс” (Канада) при производительности 113 т/сутки и количестве чанов 10 (225 м³ каждый) удельный расход электроэнергии на перемешивание и подачу воздуха составил 104 квт*ч на 1 тонну концентрата. Снижение энергозатрат на процесс бактериального выщелачивания может осуществляться за счет уменьшения расхода воздуха, степени аэрации и перемешивания, увеличения плотности выщелачиваемой пульпы [4].

Для переработки упорных золотомышьяковых концентратов разрабатываются новые конструкции биореакторов.

2.6 Способы интенсификации процессов бактериального выщелачивания

Основные способы интенсификации процессов чанового бактериального выщелачивания, известные в настоящее время, можно условно разделить на четыре основные группы по методам воздействия [8]:

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

Одним из основных факторов, определяющих эффективность протекания бактериального окисления, является **количество и состояние исходных продуктов**. Это прежде всего минералогический состав этих продуктов и его 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 соотношение пирита к арсенопириту составляет от 1:1 до 1:6. В то же время исследованиями показано, что 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 вызывает повышение 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 выводить из процесса выщелачивания растворы и удалять из них мышьяк и железо (двухстадийные схемы).

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, элементной серы и сульфат - ионов, создающих проблемы при последующем цианировании. Содержание пирротина в концентратах может достигать до 19% (Сан-Бенто, Бразилия) и 25-40% (Олимпиада, Россия). Возможность выделения пирротина в отдельный продукт зависит от его кристаллохимических свойств (моноклинная или гексагональная сингония), вида его сростков с другими сульфидами, крупности и флотационных свойств.

На фабрике Сан-Бенто для снижения содержания серы в продукте перед автоклавным выщелачиванием его подвергают предварительному бактериальному выщелачиванию, когда 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, который определяет кинетику и полноту вскрытия сульфидных минералов (см. 3.3.). Для большинства золотомышьяковых концентратов наиболее целесообразной, с точки зрения экономики, считается крупность исходного продукта 90-95% класса -0,074 мм (80-85% -0,044 мм), при которой достигается достаточно большая скорость выщелачивания при умеренных расходах на измельчение. Иногда требуется доизмельчение этих концентратов до крупности 80-85% -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 оно составило 3,8%. При Т:Ж

=1:5 и времени выщелачивания 44 часа содержание мышьяка снижалось соответственно до 2,0 и 4,9%.

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 использование механоактивации 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, окислительно-восстановительный потенциал, содержание двух- и трехвалентного железа, температура, наличие питательных веществ, содержание микроэлементов и ингибирующих ионов и т.п.

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 проведенными исследованиями в последние годы показано, что значение рН должно стабильно поддерживаться только в начале процесса, когда происходит активный рост бактерий (рН 2,0-2,2). В дальнейшем при окислении сульфидов происходит естественное подкисление пульпы за счет окисления сульфидной серы до сульфат - ионов, происходит увеличение концентрации Fe (III), являющегося окислителем сульфидов. В этой части основная роль принадлежит химическому выщелачиванию сульфидов при участии оксидного железа. Поэтому поддержание кислотности среды не требуется. И даже при снижении количества биомассы и ее активности окисление сульфидов идет активно и рН снижается до 1,0-1,2. Такое постепенное снижение рН позволяет культуре адаптироваться к повышенной кислотности, без значительной потери ее потенциальной активности.

Не менее важным фактором интенсификации активности бактериальных растворов является поддержание в среде оптимального значения окислительного потенциала, который характеризует интенсивность происходящих в пульпе реакций окисления и восстановления и зависит в основном от соотношения Fe²⁺ к Fe³⁺, источником которых в пульпе являются сульфидные минералы. Кроме того, оксидное железо является не только окислителем сульфидных минералов, но при концентрации более 9-10 г/л оно 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 необходимыми для микроорганизмов являются такие элементы как магний, калий, кальций, которые должны добавляться в пульпу в небольших количествах. Например, концентрация магния 2 мг/л вполне достаточна для клеток в количестве 108 кл/мл. Иногда при культивировании микроорганизмов вместо сульфата аммония возможна подача карбоната аммония, а вместо фосфорнокислого калия- аммофоса или других фосфорсодержащих удобрений.

Одним из направлений интенсификации процесса БВ является **повышение активности применяемой биомассы** тионовых микроорганизмов. Это достигается, во-первых, повышением 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 повышается при увеличении концентрации биомассы до 2,5 г/л. Соотношение концентрации биомассы и закисного железа в пульпе рекомендуется поддерживать на уровне 1:4. А увеличение 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 описывалось в пункте 2.2 (выше по тексту), **путем адаптации** или выделением уже адаптированной культуры из месторождений, связыванием ингибирующих ионов и удалением их из раствора и, наконец, путем добавки химических модификаторов. Так токсичное действие урана на бактерии может быть снижено подачей в среду 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 10-4М предотвращает ингибирование окисления закисного железа азотнокислым серебром. Подобное действие оказывает дрожжевой экстракт в средах для термофилов. Перспективно применение хелатных соединений, обладающих высокой кислотоемкостью.

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

Иногда на кинетику БВ оказывают влияние **поверхностно-активные вещества** (ПАВ), действие которых объясняется улучшением контакта между фазами, особенно при выщелачивании руд, отличающихся малой пористостью. Наиболее эффективным является Твин. Например, при подаче Твина-20 (0,01%) из халькопирита выщелачивается за 33 дня 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 выделяют при своей жизнедеятельности также ПАВ, например липиды, и введение подобных им соединений не дает ощутимых положительных результатов.

Интенсифицирует биохимические процессы при БВ применение электрического и магнитного полей. При обработке, например, 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.

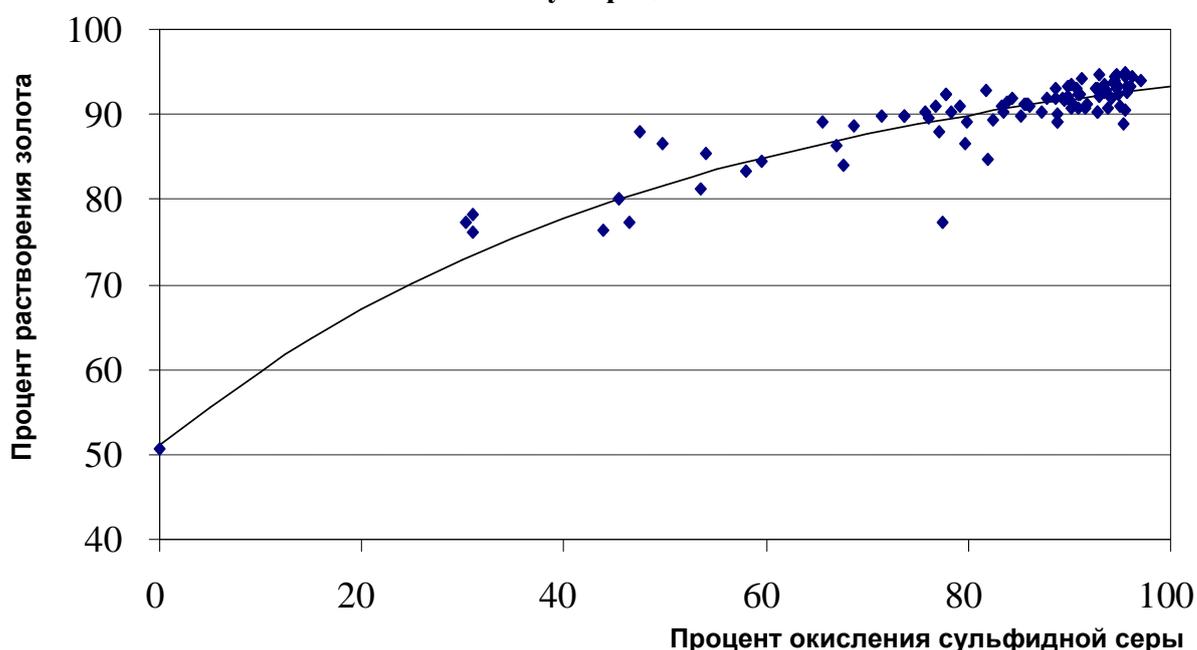
При использовании бактерий в технологии чанового процесса в плотных пульпах одним из основных направлений, как указывалось выше, является применение высокоактивных штаммов бактерий, устойчивых к экстремальным условиям.

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 [12]. Одним из перспективных направлений повышения активности микробиологических процессов является 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 принимают активное участие в окислении сульфидных минералов и железа, причем количество их может достигать значительных величин.

Иллюстрацию возможностей интенсификации процессов биоокисления рассмотрим на примере ведения процесса биоокисления золотосодержащего сульфидного флотоконцентрата.

Принимая, что основная задача процесса биоокисления - окислить сульфиды, и, таким образом, высвободить золото для последующего извлечения (например, методом сорбционного цианирования) можно построить график отражающий изменение извлечения золота в раствор из продукта биоокисления при различных значениях степени окисления серы сульфидной.

Рис.7 Зависимость растворения золота в цианистых растворах от содержания серы сульфидной



Опираясь на рис 7 допустим, что максимально эффективный показатель переработки данного продукта по схеме: «измельчение – флотация - биоокисление - сорбционное-цианирование» будет достигнут при степени окисления по сере сульфидной - 85 %.

Опираясь на мировой опыт использования подобных процессов можно построить следующий график отражающий зависимость степени окисления серы от времени биоокисления (рис 8).

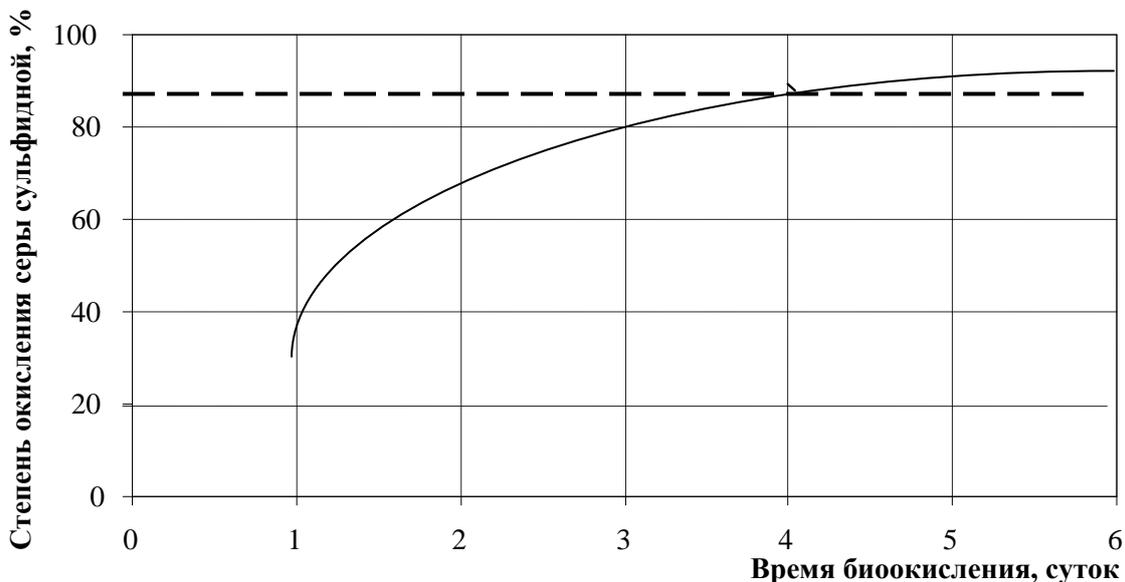
Исходя из графика (рис.8) время биоокисления необходимое для достижения степени окисления серы сульфидной до 85 %, будет составлять 4 суток.

Понимая, что бактерии, как живые организмы, и для нормальной работы должны адаптироваться (привыкнуть) к возникающим нагрузкам, регулировка процесса биоокисления (внесение любых изменений) должна иметь большую, искусственно

создаваемую инерцию. Несоблюдение этого правила может привести к крайне негативным последствиям, например:

Сульфидные минералы представляют собой основное питание для бактерий, которое они должны получать постоянно для поддержания активности и воспроизводства с оптимальной скоростью.

Рис 8 Зависимость степени окисления серы от времени биоокисления



Большие колебания в норме загрузки сульфидной серы (например, 10-20 % при норме в 15 %) могут оказать крайне негативное воздействие на протекание процесса, замедлить, и даже практически остановить процесс биоокисления, несмотря на то, что суммарная (недельная, месячная) загрузка по сере сульфидной может составить требуемые 15 %. В данном случае возможно возникновение лаг-фазы (рис.4). Повышение нормы загрузки должно всегда происходить постепенно для того, чтобы дать возможность бактериям адаптироваться к новым условиям и соответственно увеличить свою популяцию.

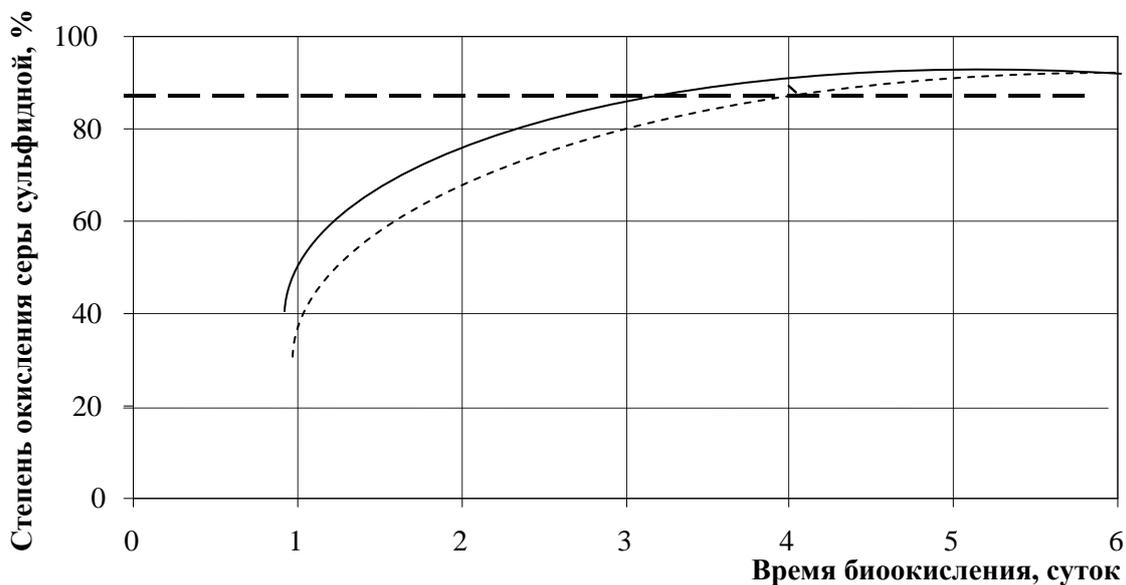
При резком увеличении нормы загрузки по твердому существует опасность «вымывания» бактерий, и снова для восстановления популяции потребуется длительное время, что приведет к снижению производительности установки.

Но даже при постепенном увеличении нормы загрузки необходимо постоянно контролировать такие параметры как pH, соотношение Fe^{3+}/Fe^{2+} , DO_2 , КПК и ОВП при малейшей тенденции к снижению активности бактерий.

Резкое падение нормы загрузки вызовет голодание бактерий, и они также потеряют активность.

При правильном ведении технологического процесса наступит момент, когда адаптированные, активные бактерии смогут обеспечить большую степень окисления за тот же период времени (рис.9).

Рис 9 Зависимость степени окисления серы от времени биоокисления



Соответственно время, за которое будет достигаться нужная степень окисления - уменьшится. На рис. 9 этот период составил уже 3 суток. Постепенно, отслеживая показатели активности культуры можно увеличивать норму загрузки по твердому при неизменном контроле остальных параметров. Увеличение производительности в данном случае составит 25 %.

Аналогично, можно увеличивать загрузку по сере сульфидной с 15 % до 16 %, далее ступенчато 17, 18 и т.д. При изменении режимов работы флотации это вполне достижимо, увеличение загрузки по сере позволит вовлекать в переработку более богатый концентрат, а это означает увеличение количеств золота вовлекаемого в переработку без изменения производительности оборудования.

Но все эти операции возможны только при высокой активности культуры, тщательном и правильном ведении технологического процесса.

Основываясь на вышеизложенном, можно утверждать то, что условия применения аэробных бактерий, при соблюдении условий обеспечивающих их жизнедеятельность, предоставляет широкие возможности эксплуатации и интенсификации процессов биоокисления и создает возможности эффективного использования данных методов в гидрометаллургии.

3. Исследование возможности эффективного использования биооксидных методов в гидрометаллургии.

3.1. Применение микроорганизмов при кучном, подземном и чановом биовыщелачивании.

Кучное выщелачивание (КВ). Процесс извлечения полезных компонентов растворением из раздробленных взрывом и доставленных на поверхность бедных и забалансовых руд. Термин, получивший широкое распространение, передает господствующее, но недостаточно точное представление о простоте процесса и подготовки и переработки сырья. Более строгий синоним термина – штабельное выщелачивание. Понятие КВ относится к любым работам, связанным с выщелачиванием полезного компонента из разновеликих кусков горной массы, подвергшейся или не подвергшейся сортировке, насыпанной на специально подготовленное основание без использования или с использованием специальных поливных или вентиляционных устройств. Принципиальное различие кучного от других видов выщелачивания – ведение процесса в атмосферных условиях. Воздух является не только окислителем. Весьма велико его физическое воздействие. Поверхностное испарение, интенсификация капиллярного поднятия жидкости вследствие высушивания приповерхностных зон, повышение концентраций компонентов в растворах в результате испарения и конденсации влаги, свободная циркуляция газов, формировавшаяся при взаимодействии горной массы с реагентами, и образование техногенных минералов существенно влияют на весь ход технологического процесса переработки горной массы. Различают кислотное, карбонатное и бактериальное кучное выщелачивание.

Кислотное кучное – выщелачивание полезных компонентов растворами кислот из штабеля бедных забалансовых руд, не содержащих значительного количества карбонатов. При извлечении урана обычно используют слабые растворы серной кислоты.

Карбонатное кучное – выщелачивание полезных компонентов растворами Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 и др реагентов из уложенной в штабелях или отвалах бедной забалансовой руды, содержащей значительное количество карбонатов (10-15%). Весьма эффективно при выщелачивании молибдена.

Бактериальное кучное – выщелачивание полезного компонента при участии определенных видов бактерий, способных окислять и ускорять растворение минералов полезного компонента [13].

Фирма «Mt. Leyshon» предлагает перерабатывать упорные золотые руды в присутствии минералов меди, разрушение которых способствует выходу меди в раствор. При этом медь удаляется из раствора, а последующее выщелачивание золота цианидом протекает при значительном сокращении реагента. Такой комбинированный подход возможно использовать для переработки сложных руд, а также для переработки отходов медно – обогатительных фабрик, содержащих золото и медь.

Технология, разработанная фирмой «Geobiotics», получившая название «Geoscoat™» и прошедшая опытные испытания, включают в себя нанесение концентратов упорной золотой руды на грохоченную породу, которая может быть представлена пустой породой или забалансовой золотосодержащей рудой. Обработанный материал укладывается в кучу. После бактериальной обработки окисленный материал перерабатывается традиционными гидрометаллургическими методами. Авторами также разработана технология циклического извлечения металлов из оборотных растворов. После биокоррекции рН выходящего раствора и добавления части осадка, содержащего трехвалентное железо, раствор возвращают на кучу для продолжения микробиологического орошения [14].

В одном из вариантов кучного выщелачивания предлагается использовать в качестве выщелачиваемого реагента как руду, так и концентрат. При этом золотомышьяковистый концентрат с содержанием золота 53,3 г/т гранулируют с использованием портландцемента марки 500 и закисного железа. Полученные гранулы укладывают в кучу и орошают бактериальным раствором *Acidithiobacillus ferrooxidans* в течение 80 суток до полного разрушения гранул. Окисленный концентрат подвергается цианированию [15].

Наиболее удачными экспериментами по кучному бактериальному выщелачиванию золотосульфидных руд являются исследования, проведенные фирмой «Newmont corporation» и ее главным микробиологом J. Brierley, завершившиеся созданием промышленных куч по 1 млн. тонн. Проведенные ими экспериментальные исследования позволили выявить, что при кучном выщелачивании руды месторождения Карлин температура внутри кучи может подниматься до 70⁰ в отдельных ее участках и мезофильная ассоциация бактерий, состоящая преимущественно из *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans* погибает. Таким образом, процесс бактериально – химического окисления сульфидных минералов практически прекращался.

Brierley et all было предложено вносить в кучу и в рудный материал ассоциацию бактерий, состоящую из *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus*

thiooxidans, Leptospirillum ferrooxidans, Acidithiobacillus organoparus, Acidithiobacillus acidophilus, Sulfolobus thermosulfidooxidans, Sulfolobus acidocaldarius [15]. Выращенные в отдельных емкостях мезофильные и термофильные бактерии подавались вместе с небольшим количеством глины и цемента, а также руды, дробленной до 12,7 мм, в специальный смеситель, в котором осуществлялась агломерация клеток на руду. Затем агломерационная руда доставлялась на участок кучного выщелачивания, где ее укладывали в кучу. Орошение кучи проводилось 1 – 2 раза в неделю раствором питательной среды, который по мере орошения обогащался окисленным железом, ионами кобальта, никеля и др. Куча вентилировалась и процесс кучного выщелачивания длился от 100 до 270 суток. Окисленная руда затем удалялась с подушки, нейтрализовалась, измельчалась и подвергалась цианированию с последующей сорбцией металлов на активированный уголь. Извлечение золота составляло от 60 до 80% от исходного содержания в зависимости от минералогического и гранулометрического состава руды.

Следует отметить принципиально новый подход, осуществленный авторами – это агломерация бактерий на руду и орошение питательными растворами, что предполагает развитие микроорганизмов на кусочках руды. С целью интенсификации бактериально – химических процессов в агломерирующую смесь добавляли синтетический полимер, что способствовало склеиванию мелких частиц руды, а также увеличивало степень прикрепления бактериальных клеток на руду.

Успешные лабораторные и опытно – промышленные испытания позволили «Newmont corporation» перейти к промышленным масштабам внедрения технологии биоокисления сульфидных минералов в варианте кучного выщелачивания [16, 17].

Проведенный анализ современного состояния проблемы кучного выщелачивания с применением микроорганизмов показывает, что необходимо строгое апробирование метода выщелачивания, т. к. региональный состав руд и вмещающих пород требует индивидуальных подходов к технологии ведения процесса. Так, высоко карбонатные руды менее податливы к бактериальному выщелачиванию. Но предварительное кислотное орошение, которое успешно применяется при кучном выщелачивании меди, способствует использованию этих руд в режиме бактериального выщелачивания.

Подземное выщелачивание (ПВ). – процесс перевода полезного компонента из горных пород и руд на месте их залегания в раствор и его выемки на дневную поверхность в растворенном виде для последующей переработки.

ПВ цветных металлов известно с 16 века (Испания), в крупных промышленных масштабах метод впервые освоен на медном руднике «Кананеа» в Мексике (1924) и на

медно-колчеданных месторождениях Урала (1939—42). Урановые руды разрабатываются ПВ с 1957. Выбор растворителя при ПВ зависит от состава руды и характера химического соединения, образуемого полезным компонентом. ПВ относится к фильтрационным процессам и основано на химических реакциях «твёрдое тело — жидкость».

Различают скважинное и шахтное выщелачивание. При ПВ проницаемых рудных тел месторождение вскрывается системой скважин, располагаемых (в плане) рядами, многоугольниками, кольцами. В скважины подают растворитель, который, фильтруясь по пласту, выщелачивает полезные компоненты. Продуктивный раствор откачивается через другие скважины. В случае монолитных непроницаемых рудных тел залежь вскрывают подземными горными выработками, отдельные рудные блоки дробят с помощью буровзрывных работ. Затем на верхнем горизонте массив орошают раствором, который, стекая вниз, растворяет полезное ископаемое. На нижнем горизонте растворы собирают и перекачивают на поверхность для переработки.

Скважинное выщелачивание (СВ) – процесс переработки руд в естественных условиях в рудных телах, вскрытых буровыми скважинами и подготовленных к выщелачиванию специально выполненным комплексом работ, обеспечивающих закачку растворов через скважины, их движение и изменение состава в пределах рудных тел в заданных направлениях, вывод растворенного полезного ископаемого через откачные скважины, осуществление контроля за ходом процесса и полной переработки руды в недрах.

Шахтное выщелачивание (ШВ) – процесс переработки руд на месте их залегания в рудных телах вскрытых шахтными или штольневными горными выработками и подготовленных к выщелачиванию комплексом горных и буровзрывных работ, обеспечивающих формирование необходимой для выщелачивания пористости, дробление горной массы, ее орошение через специальные устройства растворами реагентов, их гравитационную и инфильтрацию и заданное изменение состава в горной массе, истечение в заранее подготовленные емкости, выемку растворенного полезного ископаемого по внутришахтным коммуникациям на дневную поверхность, осуществление контроля за ходом процесса и полнотой переработки руд в эксплуатационных блоках. В процессе ШВ для обеспечения заданной производительности происходит постепенное вовлечение в переработку все новых и новых объемов горной массы. ШВ отличается от СВ по целому ряду признаков. Различны и задачи выполняемых работ. При СВ вся выемка полезного ископаемого осуществляется в виде продуктивных растворов. При ШВ часть полезного компонента

поступает на поверхность в составе горной массы, извлеченной для формирования компенсационного пространства, другая часть - с продуктивными растворами, сформировавшимися при выщелачивании. Использование ШВ при разработке месторождений немислимо без переработки определенной части руд либо заводским, либо кучным выщелачиванием.

Вся добыча урана в Кызылкумском регионе производится методом подземного выщелачивания [18] через системы технологических скважин, сооружаемых с поверхности.

Достаточно высокая эффективность способа подземного выщелачивания (ПВ) обусловила снижение требований промышленности к качеству уранового сырья (для этого способа минимальное бортовое содержание урана в руде обычно принимается равным 0,01% и, по-видимому, может быть снижено до 0,005%, тогда как для горного способа оно составляет 0,03%). Применение подземного выщелачивания позволило принципиально по-новому подойти к проблеме извлечения из недр попутных компонентов (скандия, рения, иттрия, лантаноидов, молибдена и т.п.), связанных с ураном в единых водоносных горизонтах и содержащихся в рудах в меньших концентрациях, чем установлено для традиционно горных способов добычи.

Условия локализации месторождений учкудукского типа благоприятны для добычи полезных компонентов методом подземного выщелачивания в связи с тем, что:

- в процессе экзогенно-эпигенетического рудообразования полезные компоненты осаждаются (концентрируются) на восстановительном или нейтрализационном геохимическом барьере, накапливаясь в форме, благоприятной для выщелачивания водными растворами кислот или щелочей металлов;

- концентрация в едином водоносном горизонте урана и попутных полезных компонентов предопределяет возможность их извлечения через единые системы технологических скважин;

- рудные концентрации приурочены к водоносным весьма водообильным горизонтам, залегающим на значительной глубине в хорошо проницаемых гравийно-песчаных породах, непригодны для традиционных горных способов добычи.

Установлено, что по сравнению с традиционными способами добычи урана способ ПВ имеет такие преимущества, как:

- Низкие капитальные и эксплуатационные затраты;
- Быстрый возврат капитальных вложений;
- Небольшой расход электроэнергии, малая потребность в оборудовании;
- Сокращение сроков ввода предприятия в эксплуатацию;

- Меньшее воздействие радиации на персонал и окружающую среду;
- Резкое сокращение потребности в объектах утилизации отходов производства;
- Возможность рентабельной отработки низкосортных урановых руд, что существенно расширяет сырьевую базу.

В настоящее время сернокислотное выщелачивание урана исчерпала свои внутренние резервы и наблюдались негативные экологические последствия в связи с тем, что:

- почвенный слой и почвенная влага загрязняется сульфатами, нитратами, радионуклидами уран-радиевого ряда;
- существенному воздействию подвергаются воды продуктивного водоносного горизонта.

Поэтому большой интерес представляет бактериальное выщелачивание как метод интенсификации подземного извлечения урана из руд. В некоторых случаях бактерии могут быть выгодно использованы в качестве окислителей, таких, как хлорат натрия, двуокись марганца и др. Так называемые автотрофные бактерии для обеспечения своей жизнедеятельности используют в качестве источника энергии процессы окисления простейших неорганических веществ, в том числе соединений серы или двухвалентного железа.

Наибольший интерес для технологии урана представляют тионовые железобактерии (*thiobacillus ferrooxidans*)- одноклеточные организмы диаметром 0,25 мкм и длиной 1 мкм, способные окислять сульфиды металлов, сульфат закиси железа, тиосульфаты, а также элементарную серу [18]. Автотрофные бактерии многих типов приспособились жить и развиваться в кислых и даже очень кислых средах в присутствии ионов тяжелых металлов, ядовитых для большинства других живых существ. Для каждого типа бактерий существуют оптимальные условия развития, и, естественно нужен кислород. Наилучшая температура для процесса бактериального выщелачивания урановых минералов 25-40⁰С и рН=1,8-3,5

Процесс удобно контролировать по рН и окислительно-восстановительному потенциалу, который должен быть 5мВ.

Растворы для бактериального выщелачивания готовят в специальном бассейне, куда подают воздух и где с помощью бактерий часть закисного железа превращается в окисное. Затем растворы с рН=2.5-2.9 с содержанием Fe²⁺ 0.2г/л и Fe³⁺ 2.0 г/л качают насосами в скважины, через которые они поступают в рудоносный пласт при подземном выщелачивании или в систему орошения при кучном выщелачивании.

После извлечения урана из продуктивных растворов их возвращают в бактериальный бассейн для регенерации. Бактериальное выщелачивание пока еще не получило широкого распространения в практике уранового производства, однако как весьма перспективное направление настойчиво изучается в лабораторном, опытно-промышленном и небольшом промышленном масштабах.

Чановое выщелачивание – процесс гидрометаллургической традиционной переработки измельченной, постоянно поступающей на завод руды определенного состава и свойства. В переработку одновременно вовлекаются относительно небольшие объемы предварительно измельченной руды. Высокая производительность выщелачивания обеспечивается интенсификацией процесса и модернизацией заводского оборудования.

Чановое выщелачивание экономично проводить для более дорогого сырья, например для обогащения концентратов. При этом способе выщелачивания часто образуются высокие концентрации металлов, поэтому целесообразно применять культуры бактерий, предварительно приученные к высоким концентрациям меди, мышьяка и других элементов. Так, при чановом выщелачивании успешно протекает процесс освобождения оловянных и золотых концентратов от мышьяка. В этих концентратах мышьяк присутствует в основном в виде арсенопирита — сульфида, легко окисляемого *Th. ferrooxidans*. Процесс очистки концентратов, содержащих 4—6% мышьяка, протекает около 120 ч.

3.2 Оценка факторов влияющих на активность микроорганизмов

Основная роль в процессах бактериально – химического выщелачивания принадлежит ферментам – белковым катализаторам, продуцируемым микроорганизмами. Характерным свойством ферментов является их способность катализировать определенные химические реакции. Такие микроорганизмы, как *Acidithiobacillus ferrooxidans*, применяемые в промышленности для извлечения, например, меди, урана, значительно ускоряют процессы окисления закисного железа и выщелачивание сульфидных минералов [17, 19]. Однако по сравнению с обычными гидрометаллургическими процессами при бактериально – химическом выщелачивании не достигнута высокая скорость процесса, которая позволила бы широко использовать этот метод при переработке руд методами подземного и кучного выщелачивания.

Влияние физико – химических и химических условий среды. Бактериальные окислительные процессы значительно интенсифицируются при оптимизации основных физико – химических параметров среды обитания микроорганизмов. Одним из

наиболее важных факторов является концентрация ионов водорода. *Acidithiobacillus ferrooxidans* – ацидофильные бактерии, поэтому оптимальный интервал значений pH для их роста и окисления составляет 1,5 – 3,5, иногда 1,2. Бактериальное окисление сернокислого закисного железа осуществляется в широком диапазоне pH от 1,5 до 3,5, который зависит от штамма используемых клеток *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Для окисления сульфидных минералов установлены следующие оптимальные значения pH: для халькопирита – 2,2 – 2,5, сфалерита – 2 – 2,5, арсенопирита – 1,7 – 2,1 [8].

Не менее важным фактором интенсификации бактериальной активности является поддержание в среде оптимального значения окислительно–восстановительного потенциала, характеризующего интенсивность окислительно – восстановительных процессов. Максимальная скорость выщелачивания сульфидных минералов наблюдается при величине ОВП 500 – 700 мВ. При этом в интервале 400 – 700 мВ происходит селективное выщелачивание цветных металлов. При ОВП ниже 400 мВ из сульфидных минералов выщелачивается преимущественно железо, выше 700 – сера. При выщелачивании серы происходит ее окисление до серной кислоты и сильное подкисление пульпы, что снижает активность бактерий, следовательно, при выщелачивании сульфидов цветных металлов ОВП нужно поддерживать в интервале 500 – 700 мВ. В случае роста *Acidithiobacillus ferrooxidans* на среде, содержащей сульфат закисного железа, оптимальная величина ОВП, характеризующая соотношение концентраций окисного и закисного железа, составляет 320 – 340 мВ. Столь низкое значение ОВП, по – видимому, связано с эффектом ингибирования бактерий ионами окисного железа [17].

Соли закисного и окисного железа являются постоянными компонентами среды при бактериально – химическом выщелачивании, поэтому необходимо учитывать их влияние на активность *Acidithiobacillus ferrooxidans*. С одной стороны, соли закисного железа являются энергетическим субстратом *Acidithiobacillus ferrooxidans*, а ион окисного железа – сильный окислитель сульфидных минералов, поэтому добавка солей железа до 2 – 6 г/л интенсифицирует процесс бактериального выщелачивания [18, 20]. С другой стороны, ионы Fe^{3+} при концентрациях выше 5 – 9 г/л подавляют активность бактерий [7]. Поэтому одним из методов интенсификации активности микроорганизмов и процесса бактериально – химического выщелачивания является регулирование в выщелачивающих растворах соотношения оптимальных концентраций окисного и закисного железа, которые устанавливаются в каждом конкретном случае.

Активность биологических процессов зависит от температуры. Увеличение температуры раствора на 10°C способствует увеличению скорости окисления закисного железа в 7 раз [21]. Однако при значительном увеличении температуры наступает денатурация белков и прекращение бактериальной деятельности. Температурный оптимум для мезофильных *Acidithiobacillus ferrooxidans* составляет $28 - 35^{\circ}\text{C}$, для термофильных бактерий – $40 - 80^{\circ}\text{C}$ [21].

Бактериям для роста и построения клетки помимо углерода необходимы питательные вещества, нехватка которых может мелитировать активность микроорганизмов. Самая распространенная из питательных сред для тионовых бактерий является среда Сильвермана и Люндгрена, или среда 9К, в которой содержатся все необходимые для их жизнедеятельности все минеральные соли, такие как сульфат аммония, фосфат калия, сульфат магния, хлорид калия, нитрат кальция. Добавление этих солей интенсифицирует рост и окислительную активность *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Так, при добавлении $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ в выщелачивающие растворы до концентрации фосфата 50 мг/л и аммония 17 мг/л число клеток бактерий увеличилось в 10 раз. Оптимальные концентрации KH_2PO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при подземном выщелачивании меди была установлена соответственно 400 и 300 мг/л [8]. Однако в других случаях [22] эти величины были значительно ниже и при выщелачивании устанавливаются в каждом конкретном случае.

Сульфаты используются тионовыми бактериями для биосинтеза и некоторых ферментативных функций, добавление сульфат – иона в концентрации от 3,6 до 50 мг/л иногда увеличивает скорость окисления закисного железа в 2 раза [21].

Необходимыми микроэлементами для бактерий являются магний, калий, кальций и некоторые другие ионы металлов. Так, концентрация магния 2 мг/л является достаточной для биомассы около 10^8 клеток/мл.

Как правило, при выщелачивании сульфидных руд наблюдается дефицит только солей аммония и фосфора, другие же питательные вещества переходят в раствор из руды или концентратов.

В процессе выщелачивания рудного сырья в раствор переходит множество различных катионов и анионов. Ионы могут оказывать как токсичное, так и активирующее воздействие на бактериальную культуру. Общие положения о токсичности ионов металлов для *Acidithiobacillus ferrooxidans* сформулированы Норрисом и Келли. Суть их состоит в том, что токсичность металлов зависит от физиологического состояния микроорганизмов, химического состояния микроорганизмов, химического состояния металлов и их концентрации в окружающей

среде. Катионы тяжелых металлов при низких концентрациях стимулируют рост большинства микроорганизмов, а с увеличением концентрации наступает замедление, а затем более полное подавление роста. Количественные данные об устойчивости *Acidithiobacillus ferrooxidans*, приведенные в ряде работ позволяют судить лишь об устойчивости к тяжелым металлам конкретного штамма в определенных условиях эксперимента. Поэтому установление характера влияния ионного состава на процесс необходимо проводить в каждом отдельном случае [23].

Интенсифицировать деятельность *Acidithiobacillus ferrooxidans* при наличии больших количеств ионов тяжелых металлов можно следующими путями: во – первых, путем адаптации микроорганизмов к данному виду сырья или выделением штаммов из месторождений, во – вторых, их связыванием и удалением из раствора, в – третьих, добавкой химических модификаторов.

В работах Коваленко и Каравайко показано, что степень ингибирования скорости окисления ионов закисного железа *Acidithiobacillus ferrooxidans* ионами меди, никеля и железа зависит от стадии развития культуры бактерий, концентрации субстрата и температуры. Особенно чувствительны, микроорганизмы к ионам металлов в лаг – фазе развития. При понижении температуры ингибирующее действие ионов снижается [17, 20].

Токсичность металлов в процессе выщелачивания можно также снизить путем добавления комплексообразователей. Добавление цистеина в количестве 10^{-4} М предотвращало ингибирование *Acidithiobacillus ferrooxidans* 10^{-5} М азотнокислого серебра на среде с закисным железом. Аналогично действует по – видимому, и дрожжевой экстракт в средах для термофилов. Некоторые авторы связывают повышенную устойчивость термофилов к металлам именно с наличием дрожжевого экстракта. Хелатные соединения (например, тринатрийэтилендиаминтетраацетат) перспективны при добыче металлов из руд, обладающих высокой кислотопоглощаемостью.

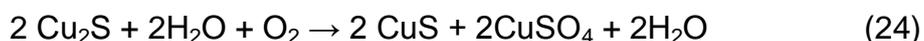
В США предложен способ интенсификации выщелачивания металлов (меди, цинка, никеля, кобальта, урана, ванадия, молибдена и др.) из бедных руд путем подачи в бактериальный раствор карбамидфосфорной кислоты в количестве 0,01 – 25 мг/мл выщелачивающего раствора, содержащего также смесь фосфатов и тиомочевины в количестве 0,001 – 10 мг/мл [17].

На кинетику бактериально – химического выщелачивания оказывает влияние добавление поверхностно – активных веществ в выщелачивающий раствор. Исследована возможность использования анионных ПАВ (карбоновые кислоты и их

соли, алкил- и арилсульфонаты и сульфозефире и т. д.); неионогенные (эфиры полиэтиленгликолей) и катионные ПАВ. Действие ПАВ сводится в основном к улучшению контакта между фазами, особенно при выщелачивании руд, характеризующихся тонкой пористостью. Наиболее эффективными для бактериально – химического выщелачивания медных, урановых и других руд являются поверхностно – активные соединения типа Твин. Так, например, при добавлении Твин – 20 в количестве 0,01% за 33 дня из халькопирита было выщелочено 2,32 г/л меди, а без него только 0,96 г/л [17].

Влияние газовой фазы на кинетику бактериально – химических процессов.

Как и все автотрофы *Acidithiobacillus ferrooxidans* фиксирует углекислый газ по циклу Кальвина 1 моль АТФ фиксирует 0,5 – 1,5 моля CO₂. Кислород в окислительно – восстановительных реакциях, имеющих место при бактериальном выщелачивании, является конечным акцептором электронов. Расход кислорода зависит от типа окисляемого субстрата и его концентрации. Так, количество меди, выщелоченной из халькозина, было пропорционально количеству прореагировавшего кислорода при молярном соотношении 2,0 во всем диапазоне исследованного рН. Постоянство молярного соотношения свидетельствует о том, что весь кислород пошел на окисление халькозина согласно стехиометрии уравнения (24):



Туовинен и Келли сделали расчеты по потреблению кислорода и углекислоты при росте *Acidithiobacillus ferrooxidans* на среде с закисным железом. Расчет показал, что количество потребленных O₂ и CO₂ превышает обычно в 183 и 81 раза, соответственно, максимальные количества кислорода и углекислоты, которые могли быть растворены в среде. Следовательно, в целях интенсификации процесса необходимо повышенное снабжение бактериальных растворов указанными газами [23].

Влияние твердой фазы на активность микроорганизмов. Важным фактором следует считать минеральный состав выщелачиваемых продуктов. Показано, что при выщелачивании продуктов, содержащих различные сульфидные минералы, возникает гальванический эффект, при котором происходит ускорение выщелачивания анода при пассивации катода. Следовательно, микробиологическое окисление минералов имеет ту же направленность, что и электрохимическое растворение, однако, в значительной мере ускоряется благодаря воздействию бактерий.

При окислении пирита тионовыми бактериями продуцируется серная кислота, которая также способствует увеличению кинетики выщелачивания, поэтому добавление пирита к сырью бедному сульфидами может служить фактором интенсификации процесса.

Одним из методов интенсификации изучаемого процесса является электрическое и электромагнитное воздействие. Болгарские исследователи для интенсификации бактериального выщелачивания меди из халькопирита пропускали слабый ток при напряжении 12В через руду, помещенную в аэролифтный перколятор. Анодом являлось рудное тело, катод погружался в регенерационную камеру. После 8 суток выщелачивания извлечение меди в опытном перколяторе было на 68,4% больше, чем в контрольном. Интенсифицирует биологические, химические и электрохимические процессы при бактериальном выщелачивании применение магнитного поля. Так, при обработке магнитным полем напряженностью 10,9 кА/м в течение 10 мин среды с закисным железом скорость окисления двухвалентного железа бактериями возросла в 1,6 – 1,7 раза [23].

3.3. Оценка факторов влияющих на жизнедеятельность микроорганизмов.

Одним из самых важных условий протекания процесса бактериально – химического окисления и выщелачивания является получение жизнеспособных высокоактивных штаммов бактерий. Активность штаммов *Acidithiobacillus ferrooxidans*, выделенных из рудничных вод и залежей и имеющихся в лабораториях и музеях, в окислении закисного железа, серы, сульфидов неодинакова. Культура бактерий из месторождения, выросшая под воздействием комплекса факторов среды (тип сульфидов, рН, солевой состав и др.), как правило, более эффективна при извлечении ценных компонентов данного вида оруденения. Так при выщелачивании в перколяторах медной руды за 44 дня было извлечено 35 % меди при использовании *Acidithiobacillus ferrooxidans*, выделенной из месторождения, и всего 15% при выщелачивании чистой лабораторной культурой. Следовательно, для интенсификации биогидрометаллургических процессов прежде всего необходимо получение активных штаммов из природных субстратов [23].

В настоящее время известны культуры *Acidithiobacillus ferrooxidans*, устойчивые к следующим концентрациям металлов: мышьяка – 6 – 10 г/л, железа – 160 г/л, урана – 12 г/л, меди – 50 г/л, цинка – 120 г/л, молибдена – 200 мг/л, алюминия – 20 г/л, никеля – 72 г/л, серебра – 1 – 10 мг/л, кадмия – 120 мг/л, а также хлор – иона – 10 г/л, фтора – 100 мг/л и серной кислоты 10 г/л [8, 23].

Несмотря на то, что *Acidithiobacillus ferrooxidans* являются микроорганизмом, с которым связаны самые важные перспективы для дальнейшего развития биогидрометаллургии, в последнее время усиливается тенденция к расширению круга микроорганизмов, применяемых для этой цели. Перспективным направлением является использование смешанных культур, имеющих неодинаковый метаболизм. Интенсификация процесса выщелачивания в случае применения смеси *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans* обусловлена высокой окислительной способностью первой культуры и повышенной ацидофильностью второй. Такая смесь выгодна при переработке кислотоемких руд, когда расход кислоты может быть снижен в 3 раза [23, 24, 25].

В последние годы описан ряд новых микроорганизмов, обладающих способностью к окислению сульфидных минералов при повышенных температурах среды. Браули показано, что *Acidithiobacillus ferrooxidans* в процессе метаболизма может предоставлять органические соединения для факультативных термофилов, растущих на среде с закисным железом. Скорость окислительных процессов при участии термофилов в 1,5 – 2 раза выше, чем с мезофильными микроорганизмами [23, 26, 27].

Исследователи в ряде работ отмечают интенсификацию скорости микробиологического окисления за счет увеличения концентрации бактерий в растворе. Ранее считалось, что концентрация клеток 10^6 кл/мл является вполне достаточной для выщелачивания [25, 28], сейчас показано, что при увеличении концентрации *Acidithiobacillus ferrooxidans* до 10^8 кл/мл скорость окисления, например, закисного железа возросла с 0,96 – 3,12 г/л * сутки при 10^6 кл/мл до 8,4 – 8,6 г/л * сутки при 10^8 кл/мл, т.е. в 3 – 8 раз [25, 29]. При увеличении плотности культуры в лабораторном эксперименте с 0,05 г/л до 1 г/л скорость окисления халькозина возросла в 8 – 10 раз [30].

3.4 Методы определения числа бактерий и бактериальной массы.

В популяции бактерий не все клетки жизнеспособны. Живыми считаются те клетки, которые могут образовывать колонии в агаризованной среде, а в питательном растворе – суспензию. Эти жизнеспособные клетки выявляются специальными методами, предназначенными для определения числа живых клеток.

В общее же число клеток включают все видимые или иным образом выявленные клетки; сюда, следовательно, входят также мертвые или поврежденные клетки.

Общее число клеток. Самым распространенным методом определения общего числа клеток является их подсчет в микроскопе с помощью «счетной камеры», например камеры Горяева. Также широко применяется подсчет бактерий в микроскопе с использованием фиксированных препаратов.

Число живых клеток. Метод основан на методе серийных разведений и предусматривает подсчет клеток одного вида из гомогенных суспензий. Эти методы непригодны для подсчета клеток разных видов из смешанной популяции.

Количественный учет микроорганизмов

Приготовление разведений.

Разведения делают в стерильной воде. В ходе одного опыта пользуются постоянным коэффициентом разведения, так как в этом случае уменьшается вероятность ошибки. Чаще всего делают десятичные разведения. Для этого стерильную воду разливают стерильной пипеткой по 9 мл в стерильные сухие пробирки. Затем переносят стерильной пипеткой 1 мл исследуемого материала в пробирку с 9 мл стерильной воды. Если исследуемый материал (например, почва) уже был разведен в 100 раз, получают разведение 1 : 103. Суспензию этого разведения тщательно перемешивают с помощью новой стерильной пипетки, вбирая в пипетку и выпуская из нее полученную взвесь. Эту процедуру повторяют 3—5 раз, что обеспечивает перемешивание суспензии и уменьшает адсорбцию клеток на стенках пипетки. Затем этой же пипеткой берут 1 мл полученного разведения и переносят его во вторую пробирку — это разведение 1 : 104. Таким образом готовят последующие разведения. Степень разведения определяется предполагаемым количеством микроорганизмов в образце и соответственно число разведения тем больше, чем больше микроорганизмов в исходном субстрате.

Для приготовления каждого разведения обязательно используют отдельную пипетку. Пренебрежение этим правилом может привести к получению ошибочного результата, иногда в 100 и более раз превышающего истинный. Ошибка связана с адсорбцией микроорганизмов на стенках пипетки, в результате чего не все клетки удаляются из пипетки при приготовлении соответствующего разведения. Часть клеток, оставшихся на стенках пипетки, может затем попасть в одно из последующих разведений, что и явится причиной получения завышенного результата. [10]

Метод высева в жидкие среды (метод предельных разведений или титра).

Сущность метода состоит в следующем. В пробирки или колбы с жидкой средой вносят строго измеренный объем из различных разведений исследуемой суспензии. После инкубации регистрируют наличие или отсутствие роста, результаты

обрабатывают статистически с помощью специальной таблицы и затем рассчитывают число клеток, содержащихся в 1 г (1 мл) исходного субстрата.

Посев в жидкую среду.

Питательную среду, благоприятную для развития учитываемых микроорганизмов, предварительно разливают в пробирки (или колбы) и стерилизуют. В пробирки (колбы) следует наливать одинаковый объем среды. Посев проводят из нескольких разведений с таким расчетом, чтобы в опыт попало то разведение, при высеве из которого рост будет во всех параллельных сосудах, а также то последующее разведение, которое не дает роста ни в одной из параллельных пробирок. Когда это предусмотреть невозможно, делают посев из большего числа разведений. Если в первом опыте границу развития не удастся установить, готовят новые разведения, увеличив их число, и делают повторный высев, используя более разбавленные суспензии. Если в первом опыте учитываемые микроорганизмы не выявляются, повторный высев делают из менее разбавленных суспензий. Каждое разведение высевают в 3—5 параллельных пробирок. Количество посевного материала везде одинаково и соответствует 1 мл. После инокулирования среды пробирки выдерживают при температуре, благоприятной для развития выделяемых микроорганизмов. Время инкубирования зависит от скорости роста микроорганизмов, численность которых определяют.

Регистрация результатов. После инкубации отмечают наличие или отсутствие роста микроорганизмов по характерным для данной группы признакам: визуально — по помутнению среды, образованию пленки или осадка, газовыделению и др.; проводят качественные реакции на присутствие определенных продуктов жизнедеятельности в среде, образование которых должно сопровождать развитие учитываемых микроорганизмов.

Статистическая обработка результатов и пересчет. Вначале определяют наиболее вероятное количество клеток в единице объема. Для этого используют таблицу Мак-Креди (табл. 5), разработанную на основании методов вариационной статистики. Прежде всего составляют числовую характеристику, которая включает три цифры. Первая цифра (слева) показывает число пробирок в том последнем разведении, при высеве из которого во всех засеянных пробирках отмечен рост. Две следующие цифры обозначают число пробирок, в которых отмечен рост микроорганизмов при засеве их из двух последующих разведений. Затем по таблице находят наиболее вероятное число микроорганизмов, соответствующее данному значению числовой характеристики. Количество микроорганизмов в 1 г (1 мл) исходного субстрата

соответствует этому числу, умноженному на то разведение, которое было взято для получения первой цифры числовой характеристики.

Таблица 5

Наиболее вероятное количество клеток микроорганизмов в единице объема суспензии (по Мак-Креди)

| Числовая характеристика | Наиболее вероятное число микроорганизмов при засеве параллельных пробирок в числе | | | | Числовая характеристика | Наиболее вероятное число микроорганизмов при засеве параллельных пробирок в числе | | | | Числовая характеристика | Наиболее вероятное число микроорганизмов при засеве параллельных пробирок в числе | | | |
|-------------------------|---|-----|-----|-----|-------------------------|---|------|-----|-----|-------------------------|---|---|-------|------|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | | 2 | 3 | 4 | 5 | | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | пробирок | | | | | пробирок | | | | | пробирок | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 50 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 000 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 222 | 110,0 | 3,5 | 2,0 | 1,4 | 4,33 | - | — | 30,0 | - |
| 001 | 0,5 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 223 | — | 4,0 | — | — | 434 | - | — | 35,0 | — |
| 002 | — | — | 0,5 | 0,4 | 230 | — | 3,0 | 1,7 | 1,2 | 440 | — | — | 25,0 | 3,5 |
| 003 | — | — | 0,7 | — | 231 | — | 3,5 | 2,0 | 1,4 | 441 | — | — | 40,0 | 4,0 |
| 010 | 0,5 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 232 | — | 4,0 | — | — | 442 | — | - | 70,0 | — |
| 011 | 0,9 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 240 | — | — | 2,0 | 1,4 | 443 | — | - | 140,0 | — |
| 012 | — | — | 0,7 | 0,6 | 241 | — | — | 3,0 | — | 444 | — | - | 160,0 | — |
| 013 | — | — | 0,9 | — | 300 | — | 2,5 | 1,1 | 0,8 | 451 | — | - | — | 4,0 |
| 020 | 0,9 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 301 | — | 4,0 | 1,6 | 1,1 | 450 | — | - | — | 5,0 |
| 021 | — | — | 0,7 | 0,6 | 302 | — | 6,5 | 2,0 | 1,4 | 500 | — | - | — | 2,5 |
| 022 | — | — | 0,9 | — | 303 | — | — | 2,5 | — | 501 | — | - | — | 3,0 |
| 030 | — | — | 0,7 | 0,6 | 310 | — | 4,5 | 1,6 | 1,1 | 502 | — | - | — | 4,0 |
| 031 | — | — | 0,9 | — | 311 | — | 7,5 | 2,0 | 1,4 | 503 | — | - | — | 6,0 |
| 040 | — | — | 0,9 | — | 312 | — | 11,5 | 3,0 | 1,7 | 504 | — | - | — | 7,5 |
| 041 | — | — | 1,2 | — | 313 | — | 16,5 | 3,5 | 2,0 | 510 | — | - | — | 3,5 |
| 100 | 0,6 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 320 | — | 9,5 | 2,0 | 1,4 | 511 | — | - | — | 4,5 |
| 101 | 1,2 | 0,7 | 0,5 | 0,4 | 321 | — | 15,0 | 3,0 | 1,7 | 512 | — | - | — | 6,0 |
| 102 | — | 1,1 | 0,8 | 0,6 | 322 | — | 20,0 | 3,5 | 2,0 | 513 | — | - | — | 8,5 |
| 103 | - | - | 1,0 | 0,8 | 323 | - | 30,0 | - | - | 520 | - | - | - | 5,0 |
| 110 | 1,3 | 0,7 | 0,5 | 0,4 | 330 | - | 25,0 | 3,0 | 1,7 | 521 | - | - | - | 7,0 |
| 111 | 2,0 | 1,1 | 0,8 | 0,6 | 331 | - | 45,0 | 3,5 | 2,0 | 522 | - | - | - | 9,5 |
| 112 | - | - | 1,1 | 0,8 | 332 | - | 110 | 4,0 | - | 523 | - | - | - | 12,0 |

Таблица 5 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----|------|-----|-----|-----|-----|---|-----|------|-----|-----|---|---|---|------|
| 113 | - | - | 1,3 | - | 333 | - | 140 | 5,0 | - | 524 | - | - | - | 17,5 |
| 120 | 2,0 | 1,1 | 0,8 | 0,6 | 340 | - | - | 3,5 | 2,0 | 525 | - | - | - | 17,5 |
| 121 | 3,0 | 1,5 | 1,1 | 0,8 | 341 | - | - | 4,5 | 2,5 | 530 | - | - | - | 8,0 |
| 122 | - | - | 1,3 | 1,0 | 350 | - | - | - | 2,5 | 531 | - | - | - | 11,0 |
| 123 | - | - | 1,6 | - | 400 | - | - | 2,5 | 1,3 | 532 | - | - | - | 14,0 |
| 130 | - | 1,6 | 1,1 | 0,8 | 401 | - | - | 3,5 | 1,7 | 533 | - | - | - | 17,5 |
| 131 | - | - | 1,4 | 1,0 | 402 | - | - | 5,0 | 2,0 | 534 | - | - | - | 20,0 |
| 132 | - | - | 1,6 | - | 403 | - | - | 7,0 | 2,5 | 535 | - | - | - | 25,0 |
| 140 | - | - | 1,4 | 1,1 | 410 | - | - | 3,5 | 1,7 | 540 | - | - | - | 13,0 |
| 141 | - | - | 1,7 | - | 411 | - | - | 5,5 | 2,0 | 541 | - | - | - | 17,0 |
| 200 | 2,5 | 0,9 | 0,6 | 0,5 | 412 | - | - | 8,0 | 2,5 | 542 | - | - | - | 25,0 |
| 201 | 5,0 | 1,4 | 0,9 | 0,7 | 413 | - | - | 11,0 | - | 543 | - | - | - | 30,0 |
| 202 | - | 2,0 | 1,2 | 0,9 | 414 | - | - | 14,0 | - | 544 | - | - | - | 35,0 |
| 203 | - | - | 1,6 | 1,2 | 420 | - | - | 6,0 | 2,0 | 545 | - | - | - | 45,0 |
| 210 | 6,0 | 1,5 | 0,9 | 0,7 | 421 | - | - | 9,5 | 2,5 | 550 | - | - | - | 25,0 |
| 211 | 13,0 | 2,0 | 1,3 | 0,9 | 423 | - | - | 17,0 | - | 551 | - | - | - | 35,0 |
| 212 | 20,0 | 3,0 | 1,6 | 1,2 | 422 | - | - | 13,0 | 3,0 | 552 | - | - | - | 60,0 |
| 213 | - | - | 2,0 | - | 424 | - | - | 20,0 | - | 553 | - | - | - | 90,0 |
| 220 | 25,0 | 2,0 | 1,3 | 0,9 | 430 | - | - | 11,5 | 2,5 | 554 | - | - | - | 100, |
| 221 | 70,0 | 3,0 | 1,6 | 1,2 | 431 | - | - | 16,5 | 3,0 | 555 | - | - | - | 180, |

Например:

| | | | | | |
|--|---|------|-------|--------|---------|
| Разведение исходной суспензии: | 0 | 1:10 | 1:100 | 1:1000 | 1:10000 |
| Число засеянных пробирок: | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Число пробирок, в которых обнаружен рост: | 4 | 4 | 3 | 1 | 0 |
| Числовая характеристика: | | | | 431 | |
| Наиболее вероятное число клеток микроорганизмов: | | | | 16,5 | |
| Наиболее вероятное число клеток микроорганизмов в 1 г (1 мл) субстрата (N): | | | | 165 | |

Для определения доверительного интервала используют коэффициент t , величина которого зависит от коэффициента разведения (K), условия значимости (P) и числа засеянных пробирок (n). Значение коэффициента t при $L=10$ и $P_{0,95}$ в зависимости от числа засеянных пробирок дано в таблице.

Доверительный интервал вычисляют, используя следующую формулу [10]:

$$N/m < M < Nm \quad (25)$$

Таблица 6

Значение коэффициента t при $k = 10$ и $p_{0,95}$ в зависимости от числа засеянных пробирок

| | | | | | | | | |
|--------------------------|-------|------|------|------|------|------|-----|------|
| Число засеянных пробирок | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | ... | 10 |
| Коэффициент t | 14,45 | 6,61 | 4,68 | 3,80 | 3,30 | 2,98 | ... | 2,32 |

Следовательно, доверительный интервал количества клеток лежит в пределах от $165/3,8$ до $165 \cdot 3,8$, т. е. в 1 г субстрата количество клеток может быть от 43,4 до 627,0.

Чтобы получить достоверные результаты методом предельных разведений, необходимо соблюдать особую тщательность и аккуратность во время приготовления разведений и посева [10].

Бактериальная масса. Для определения бактериальной биомассы существуют как прямые, так и косвенные методы.

Прямые методы:

Сырую биомассу определяют после центрифугирования клеток.

Сухую биомассу определяют после центрифугирования отмытых клеток и высушенных при 1000 С.

Биомассу также определяют по содержанию общего азота или общего углерода.

В повседневной практике часто бактериальную биомассу определяют по содержанию бактериального белка.

Определение биомассы и общего белка для *A. ferrooxidans* связано с определенными трудностями, так как клетка этих бактерий, как правило, содержит соединения железа и для определения биомассы и общего белка необходимо провести предварительные операции [10].

Экспресс-метод определения биомассы *A.ferrooxidans*

Концентрацию сырой биомассы в культуре можно определить по Коврову и др. центрифужным методом. Для этого в специальную пробирку, изготовленную из оргстекла, наливают некоторый объем культуры, например, 5 мл и центрифугируют при 600 об/мин в течение часа.

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.

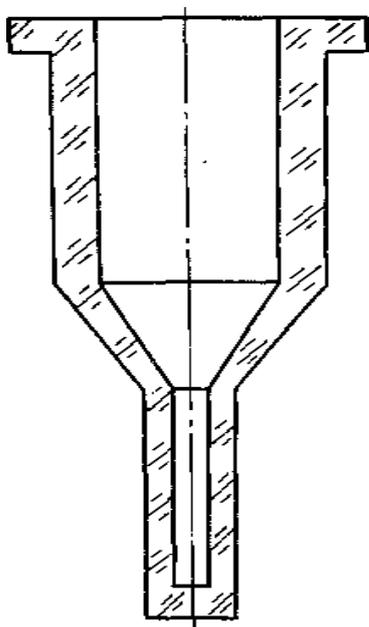


Рис. 10. Центрифужная пробирка для определения концентрации сырой биомассы *A.ferrooxidans*.

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 $\pm 2,5\%$ 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 300xg в течение 10 мин. Для определения концентрации биомассы используются центрифужные пробирки из полированного оргстекла объемом 50 см³ с капиллярами диаметром 0,8, 1,13, 3,0 мм (рис. 10). Аликвотную часть раствора (1—5 мл и более) помешают в центрифужную пробирку и бактерии осаждают в капилляр пробирки в центрифуге при 6,5 тыс.хg 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 — m (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 9K 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 [10]:

$$X=m \cdot 3,8 \cdot 10^9, \quad (26)$$

где: X - количество бактерий в 1 мл жидкой фазы пульпы, кл/мл;

m — масса бактерий, г/л..

Определение биомассы *A.ferrooxidans* по белку.

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

Получение гидролизата клеток из пульпы.

Осаждение белка из гидролизата трихлоруксусной кислотой (ТХУ) в присутствии дезоксихолата натрия.

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 А.

(Состав раствора А: раствор А состоит из смеси равных объемов растворов 0,8 М NaOH, 10% додецилсульфата натрия, воды и смеси растворов 10% карбоната натрия, 0,2% виннокислого калия и 0,1 сульфата меди).

Реакционную смесь тщательно перемешивают и выдерживают 10 минут при комнатной температуре. После этого к ней добавляют 0,5 мл раствора Фолина

(Реактив Фолина готовят следующим образом: 100 г вольфрамвокислого натрия, 25 г молибденовокислого натрия, 750 мл H_2O , 8 мл 85% фосфорной кислоты (орто) и 100 мл H_2O нагревают 10 часов при умеренном кипячении с обратным холодильником. Затем добавляют 150 г серноокислого лития, 50 мл H_2O и несколько капель брома. Избыток брома удаляют кипячением без холодильника, охлаждают, фильтруют, доводят объем до 1 л), 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 мл пробы с определенными концентрациями белка добавляют 5 мл 0,5 Н 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 по 1 мл жидкой фазы пульпы, где бактерии предварительно удалены центрифугированием. К образцам добавляют по 4 мл 0,5 Н 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 [10].

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 20 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, сорбированные 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 5 мл раствора С. (25 мл реактива А (1,45 г NaOH + 500 мл H₂O + 10 г Na₂CO₃) + 0,5 мл реактива Б (0,5 г CuSO₄·5H₂O + 100 мл H₂O + 1 г лимоннокислого натрия)), Выдерживают 10 минут при комнатной температуре, после чего добавляют 0,5 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 лиофильновысушенных клеток [10].

Экспресс-метод определения железа в растворе

Ход анализа: К 1 мл аликвоты добавляют 50 мл индикаторной смеси, нагревают до 700 С, при наличии ионов железа (III) в растворе, раствор окрашивается в вишневый цвет. Данный раствор титруется 0,018 М раствором трилона Б до появления соломенно-желтого окрашивания. После этого к титруемому раствору добавляют на кончике скальпеля персульфат аммония (при наличии ионов железа (II) появляется вишневое окрашивание) и продолжают титровать до соломенно-желтого цвета раствора. 1мл ЭДТА, пошедший на титрование соответствует 1 г/л железа в растворе.

Приготовление растворов: 0,018 М раствор ЭДТА (трилон Б).

Индикаторная смесь: Для приготовления индикаторной смеси берут 10 мл 20 % сульфосалицилловой кислоты и 10 мл 20-25 % HCl на 1 л дистиллированной воды [10].

Рецептуры питательных сред:

Среда Сильвермана-Лундгрена (9К) для выделения и культивирования железooksисляющих бактерий (г/л):

1-й раствор (развести в 700 мл дистиллированной воды):

(NH)₂SO₄ – 3,0;

KCl – 0,1;

MgSO₄ – 0,5;

Ca(NO₃)₂ – 0,01

K₂HPO₄ – 0,5

1-й раствор стерилизуют при 1атм

2-й раствор (развести в 300 мл подкисленной до рН 2 дистиллированной воды):

FeSO₄*7H₂O – 44,2

В зависимости от условий опыта количество железа может меняться.

2-й раствор стерилизуют при 0,5 атм [10].

Среда Ваксмана для выделения и культивирования сероокисляющих бактерий (г/л):

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 0,2;$

$\text{MgSO}_4 - 0,5;$

$\text{CaCl}_2 - 0,25;$

$\text{KH}_2\text{PO}_4 - 3,0;$

FeSO_4 – следы;

Сера –10 г (добавляется отдельно в пробирки после инокуляции). Сера стерилизуется следующим образом: заливается спиртом и высушивается при температуре 55°C .

Исходный рН среды устанавливается около 4. Рост микроорганизмов контролируется микрокопированием и по изменению рН среды. При наличии сероокисляющих микроорганизмов рН среды снижается [10].

3.5 Открывающиеся возможности и перспективы применения биотехнологии.

В настоящее время в НГМК в переработку вовлечены сложные рудоструктурные карьеры (Кокпатас, Даугызтау), характеризующиеся большим разнообразием минерального состава и, как следствие, разнообразием форм нахождения в них **золота**. При поставке на гидрометаллургические заводы партия руды, как правило, оценивается по общему содержанию золота с констатацией ожидаемой величины извлечения, без привязки к формам нахождения золота в данной партии (совокупности проб), которые могут быть весьма разнообразны. Часто изменяющиеся технологические свойства руд приводят к возникновению в партиях руды, вовлекаемых в переработку, такой смеси форм нахождения золота, переработать которую с приемлемой величиной извлечения крайне сложно, а иногда практически невозможно. Для рационального использования руд этих месторождений важно обеспечить предварительную типизацию руд для обеспечения их селективной выемки, складирования и переработки по различным технологическим схемам, отличающимися как режимами, так и методами обогащения.

В рудах кокпатаасского типа с сульфидами связано не менее 40 % золота, а в концентратах доля, золота ассоциированного с сульфидами, кварцем и оксидами достигает 80 - 90 %. Данный тип руд можно разделить на золото-колчеданные (месторождения Амантайтау, Аджибугут) и комбинированные состоящие из золото-

кварцевых и золото-колчеданных руд (месторождение Даугызтау). Месторождения кокпатасского рудного поля относятся к обоим вышеперечисленным типам [31]. Отмечено большое разнообразие форм нахождения золота в рудах кокпатасского типа:

- свободное золото;
- золото в сростках с сульфидами;
- золото в сростках с карбонатами;
- золото, покрытое пленками окислов железа;
- золото, покрытое окислами мышьяка;
- золото, ассоциированное с сульфидами;
- золото в сростках с углистыми веществами;
- золото, ассоциированное с карбонатами;
- золото, ассоциированное с углистыми веществами;
- золото, ассоциированное с сульфидами, которые в свою очередь вкраплены в углистые вещества;
- золото, тонковкрапленное в карбонаты;
- золото, тонковкрапленное в кварц, силикаты и алюмосиликаты.

При таком разнообразии присутствия форм золота в руде, схема переработки включает в себя стадии: рентгенорадиометрической сепарации, флотации (либо межцикловой флотации) полученного концентрата для выделения во флотоконцентрат сульфидного золота с последующей стадией биоокисления (вскрытие сульфидного золота) и сорбционного цианирования (через цианирование «Кемикс») полученного концентрата биоокисления. Хвосты флотации отправляются на стадии цианирования и сорбционного цианирования с целью извлечения свободного золота (окисленные золотосодержащие минералы не флотируются, карбонаты флотируются частично).³

Данная схема не обеспечивает извлечения тонковкрапленного и углистого золота и увеличение его количеств (а так же количеств органического углерода) в поступающей руде ухудшает показатели извлечения (содержание золота в хвостах увеличивается).

И если на сегодняшний день приемлемой для применения в промышленных масштабах технологии извлечения тонковкрапленного, нецианируемого золота, ассоциированного с окислами и несульфидами, не существует, то предварительная рудосортировка, позволяющая существенно уменьшить в рудах, поступающих на

³ Получение отвальных хвостов флотации нерационально. Флотоконцентрат, получаемый с повышенным выходом, может оказаться некондиционным для процесса биоокисления по целому ряду параметров (содержание S, Fe, C и т.д.).

переработку, количества углистого золота и сорбционно-активного углистого вещества, улучшила бы показатели извлечения золота и возможно улучшило условия протекания технологических процессов (например: при биоокислении уменьшение пенообразования в реакторах, при сорбционном цианировании – уменьшение показателя сорбционной активности руды).

Руда, выделенная в класс углистой, не перерабатываемой с удовлетворительными показателями по «флотационно-биоксидно-сорбционной» схеме, может в последующем перерабатываться с применением других методов обогащения. Например, с помощью операции окислительного обжига или автоклавного окислительного выщелачивания. В случае, если углерод присутствует в основном в элементарной форме (физически сорбирующий золотоцианистый комплекс) и количества органических продуктов, образующих металлоорганические соединения при сорбционном цианировании незначительны, можно использовать различные способы подавления сорбционной активности углерода депрессорами (керосин, мазут, минеральные масла и т.д.).

На рисунке 11 предложена комплексная схема переработки данного типа сырья.

В случае, когда руда представлена легкоцианируемым материалом, после вскрытия золотин в результате процесса измельчения руда сразу отправляется на операцию сорбционного цианирования, полученные в результате отвальные хвосты складываются в хвостохранилище, а насыщенная ионообменная смола отправляется на дальнейшую переработку (I).

В случае присутствия крупного золота, растворение которого в цианистых растворах занимает длительное время, осуществляется его выделение гравитационными методами обогащения, с последующей отправкой полученного продукта на аффинажный завод (II), а мелкое, легкоцианируемое золото выделенное в хвосты гравитации отправляются на сорбционное цианирование;

В случае, когда золото представлено как в окисленной форме, так и в ассоциации с сульфидами разделение осуществляется, например, методом флотационного обогащения после чего легкоцианируемое золото с хвостами флотации отправляется на операцию сорбционного цианирования (IV), а золото, ассоциированное с сульфидами отправляется на операцию разложения сульфидов, например методом биоокисления (V).

В случае, когда большое количество золота, ассоциировано с углистыми веществами, либо присутствию большого количества сорбционно-активного углерода в руде, и при получении высоких хвостов сорбционного цианирования имеет смысл подвергнуть продукт дополнительной переработке (например, окислительному обжигу) с последующим цианированием полученного продукта (VI).

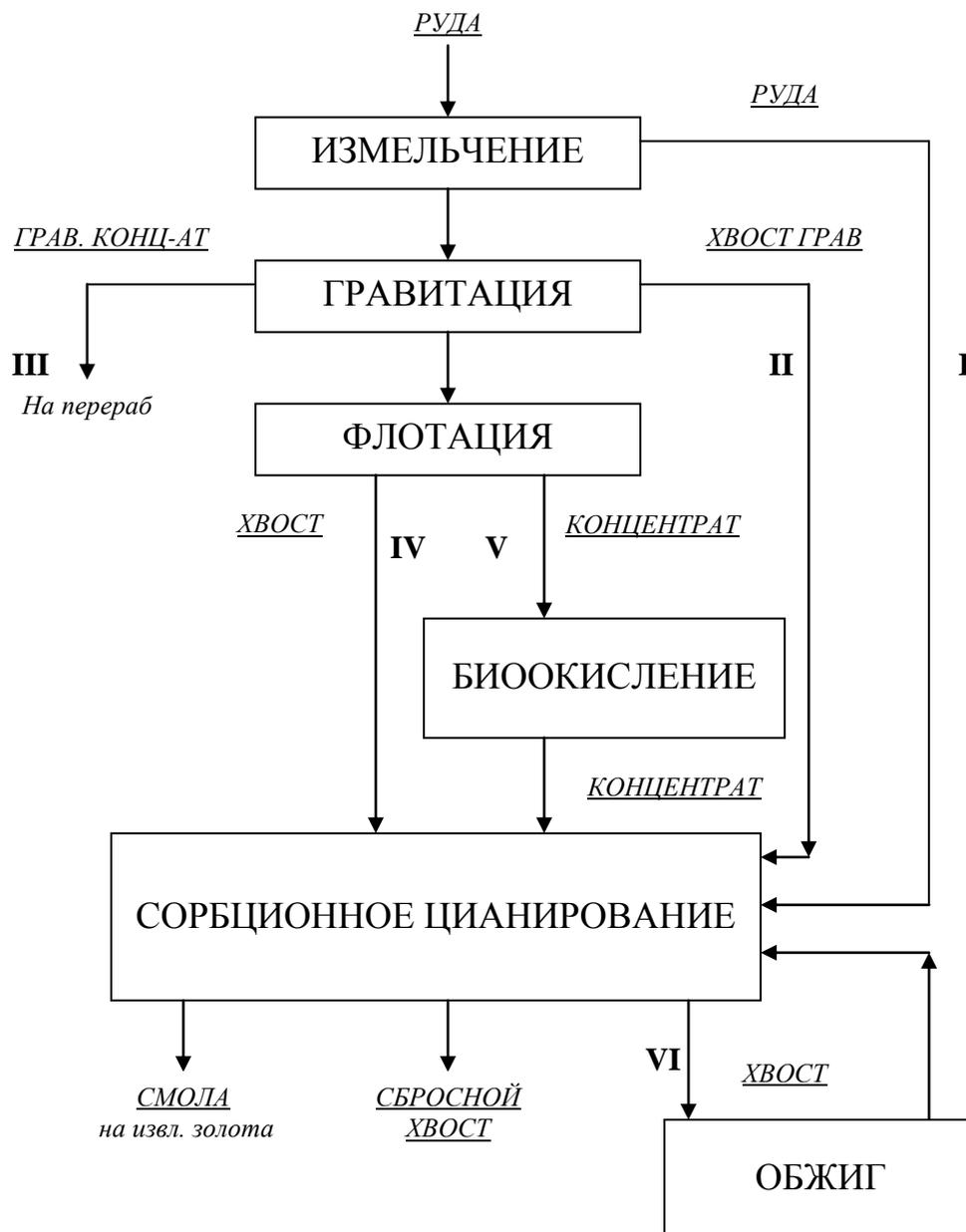


Рис.11 Схема переработки руд в зависимости от типов сырья вовлекаемого в переработку.

- I – переработка руды содержащей легкоцианируемое золото;
- II – переработка руды содержащей легкоцианируемое золото (хвост гравитации);
- III- крупное золото из руд выделяется гравитационными методами обогащения;
- IV – мелкое, легкоцианируемое золото (хвост флотации);
- V – золото, ассоциированное с сульфидами (флотоконцентрат);
- VI – золото, ассоциированное с углистыми веществами (хвост сорбции).

В частности для руд *кокпитасского типа* данная схема будет иметь следующий вид:

Непосредственно на месторождении, при формировании партии руды, либо рудного склада, необходимо обеспечить предварительную рудосортировку сырья на три группы:

- 1 - руды подходящие для переработки в условиях ГМЗ НГМК;
- 2 - руды условно подходящие для переработки на ГМЗ НГМК (т.е. требующие применения специальных методов подготовки сырья);
- 3 - руды не подходящие для переработки при существующих условиях.

Руды **первой группы** – это преимущественно окисленные руды, доля сульфидов, органических веществ и золота тонковкрапленного в кварце крайне незначительна. Данные руды, с хорошими показателями извлечения, возможно, переработать по схеме «измельчение - сорбционное цианирование». Вскрытие золота, необходимое для контакта с растворами цианидов, здесь обеспечивается операцией измельчения.

Руды **второй группы** можно разделить на два класса (А и В).

Класс «А» – это руды, основной породообразующий материал которых представлен сульфидами. Данную группу возможно переработать, с приемлемыми показателями извлечения, по технологии «измельчение – флотация - биоокисление - сорбционное цианирование». Операция флотация в данном случае обеспечивает концентрирование сульфидного золота (производительность установки биоокисления) и приготовление флотоконцентрата с требуемыми параметрами (сод: $S_{\text{Общ}}$, S_s , As, и др.)

Класс «В» – сульфидные руды, в которых возможно значительное присутствие углерода в органической и неорганической формах. Переработка предусматривает операцию окислительного обжига на одной из стадий переработки. Схема может иметь различные виды в зависимости от параметров исходного сырья и производительности имеющегося оборудования. В каждом случае она выбирается согласно данным рационального анализа, материального баланса и критерию технико-экономической эффективности. Ниже приведены несколько вариантов:

- а) «измельчение – флотация – окислительный обжиг - сорбционное цианирование»
- б) «измельчение – флотация - биоокисление - окислительный обжиг - сорбционное цианирование »
- в) «измельчение – флотация - биоокисление - сорбционное цианирование - окислительный обжиг - сорбционное цианирование»
- г) «измельчение – флотация - биоокисление - сорбционное цианирование – флотация - окислительный обжиг - сорбционное цианирование»

Руды **третьей группы** – руды содержащие золото, тонковкрапленное в кварц, силикаты и алюмосиликаты в данный момент не могут быть переработаны по

существующим схемам извлечения. Из данных руды необходимо формировать склад, с целью дальнейшей их переработки после разработки соответствующей технологии извлечения.

Вовлечение в переработку новых месторождений **урана** осложнено большими капитальными затратами сопровождающие подготовку к освоению. В регионе имеется большое количество отработанных блоков, участков, где добыча урана традиционными методами уже малоэффективна или не рентабельна. Для отработки данных запасов (техногенные месторождения) можно основываться на способности перевода нерастворимой в сернокислотных растворах формы урана в растворимую, за счет окисления бактериальным железом (III) с последующим его восстановлением в результате жизнедеятельности бактерий.

Для чего, отработанные по миниреагентной схеме блоки засеваются активной биокультурой через существующую систему скважин, по прошествии определенного времени необходимого для протекания процесса биоокисления урана по косвенному механизму (см главу 1.5) возобновляется работа данного участка подземного выщелачивания с выемкой урана слабокислыми. В данном случае исключается режим жестко-кислотной отработки пласта, что позволяет экономить значительные количества серной кислоты.

В настоящее время уже имеется опыт подобных опытно-промышленных работ, как в непрерывном так и в режиме «пуш-пул» [32].

Заключение.

На основании Мирового опыта и существующих геотехнологических и условий применение аэробных бактерий в гидрометаллургических процессах в подразделениях НГМК является перспективным направлением научно-исследовательской деятельности способной значительно расширить минерально-сырьевую базу республики.

В настоящий момент сырьевой потенциал месторождения Мурунтау практически исчерпан, однако имеются значительные запасы золотосодержащих сульфидных руд. Переработка данных руд по технологии: «измельчение→сорбционное цианирование» не представляется возможным ввиду их технологической упорности. Технология окисления сульфидных минералов с применением микроорганизмов признана наиболее перспективной для переработки данного типа руд.

Вовлечение в переработку новых месторождений урана осложнено большими капитальными затратами на подготовку месторождения к освоению. В регионе имеется большое количество отработанных блоков, участков, где добыча урана традиционными методами уже малоэффективна или не рентабельна. Для отработки данных запасов (техногенные месторождения) вполне перспективно выглядит применение методов биотехнологий основанных на способности переводить нерастворимый в сернокислотных растворах уран в растворимую форму.

Основными преимуществами технологии биоокисления (с применением бактерий *Acidithiobacillus Ferrooxidans*, *Leptospirillum Ferrooxidans*, *Acidithiobacillus Thiooxidans* и др.) являются: высокое извлечение золота при низком качестве исходного сырья; низкие капитальные и эксплуатационные затраты; устойчивый процесс – идеален для отдаленных площадок; различные содержания сульфидной серы, при создании необходимых условий для адаптации биокультуры; короткое время реализации проекта (постройка установки); простота расширения (модульная схема); требуется невысокий уровень квалификации эксплуатационного персонала; экологически чистая технология.

Основным направлением в развитии этого процесса является его интенсификация, связанная с оптимизацией физико-химических, биологических и технологических параметров процесса, с совершенствованием аппаратного оформления схем выщелачивания, получением активной адаптированной биомассы, использованием оборотных растворов и т.п.

Приведены методики позволяющие контролировать количества, активность биокультуры как при использовании культуральных сред, так и продуктах технологической переработки. Это позволяет оценивать направление и эффективность процессов биоокисления при использовании аэробных бактерий в гидрометаллургии.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Выводы:

Золотодобывающая промышленность:

1. Переработка золотосульфидных руд с применением аэробных бактерий имеет широкие перспективы применения в Навоийском регионе.
2. Отмечено большое разнообразие форм нахождения золота в рудах кокпатасского типа. При таком разнообразии присутствия форм золота в руде, не существует универсальной схемы переработки руд, позволяющей обеспечить удовлетворительные показатели извлечения (содержание золота в сбросных хвостах сорбции увеличивается).
3. Для рациональной отработки данных месторождений необходимо обеспечить предварительную (на стадии добычи) классификацию и рудосортировку вовлекаемого в переработку сырья.
4. Все имеющиеся запасы разделить на три группы: 1 - руды подходящие для переработки, 2 - руды условно подходящие для переработки (класс «А» и «В») и 3 - руды не подходящие для переработки при существующих условиях на ГМЗ.
5. Руды первой переработать по схеме «измельчение - сорбционное цианирование».
6. Руды второй группы, класс «А» переработать по технологии «измельчение – флотация - биоокисление - сорбционное цианирование». Руды класса «В» перерабатывать по технологии предусматривающий операцию окислительного обжига на одной из стадий переработки (варианты представлены в главе 3.5).
7. Из руд третьей группы сформировать склад, с целью дальнейшей их переработки после разработки соответствующей технологии извлечения.

Уранодобывающая промышленность:

1. Возможно вовлечение в переработку отработанных участков подземного выщелачивания с применением методов биотехнологий.
2. В данном случае исключается режим жестко-кислотной отработки пласта, что позволяет экономить значительные количества серной кислоты.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кучерский Н.И. Современные технологии при освоении коренных месторождений золота Н. Москва «Руда и металлы» 2007 г.
2. Интервью с Ген. Директором НГМК Санакуловым К.С. «НГМК построит два золотодобывающих комплекса.» По данным сайта: www.Prime-tass.ru 19.01.09г.
3. Интервью с Ген. Директором НГМК Санакуловым К.С. «Кризисц вопреки. Узбекистан наращивает экспорт урана». По данным сайта: www.Centrasia.ru 17.04.09г.
4. В.В. Лодейщиков. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. В 2-ух томах. Иркутск 1999 г.
5. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Стрижко Л.С. «Металлургия благородных металлов» М. Metallurgia 1987 г.
6. Котляр Ю.А. Меретуков М.А. Стрижко Л.С. «Металлургия благородных металлов» МИСиС «Руда и металлы» 2005г.
7. Меретуков М.А. «Золото: химия, минералогия, металлургия» «Руда и металлы» 2008 г.
8. Адамов Э.В., «Биотехнология». М.: Недра, 2000.
9. Волова Т.Г. «Биотехнология» СОРАН Новосибирск 1999 г.
10. Куканова С.И. «Учебное пособие по курсу микробиология» АН РУз ИМ 2005 г.
11. Чановый процесс бактериального выщелачивания. Технология и схемы переработки концентратов цветных металлов. Биогeотехнология металлов. М., 1985, с.245-265.
12. Каравайко Г.И., Седельникова Г.И., Аслануков Р.Я. и др. Биогидрометаллургия золота и серебра. Цветные металлы, 2000, № 8.
13. Кучное выщелачивание при разработке урановых месторождений. Под. ред. Д.И.Скороварова «Энергоатомиздат» Москва 1988г.
14. Брайерли Дж.А., Луинстра Л. Концепция кучного биовыщелачивания для рудоподготовки упорных золотосодержащих руд. Ньюмонт Эксплорейшн Лимитед. Обзорная статья. Фонды ЦНИЛ НГМК, 2001.
15. Брайерли Дж.А., Технология кучного биоокисления для рудоподготовки упорных золотосульфидных руд. Ньюмонт Металлурджикал Сервисез. Обзорная статья. Фонды ЦНИЛ НГМК, 2001.
16. Шутей – Мак Канн М.Л., Соувер Ср. – П., Логан Т. и др. Работа на демонстрационном предприятии биоокисления. Обзорная статья. Фонды ЦНИЛ НГМК, 2001

17. Каравайко Г.И. Микроорганизмы и их роль в биотехнологии металлов. Сборник «Биогеотехнология металлов», Москва, 1989
18. Петухов О.Ф., Толстов Е.А. и др. Окислительно-восстановительные процессы при выщелачивании. изд. «ФАН» АН Р Уз. Ташкент 2005 год.
19. Аслануков Р.Я., Сидельников Г.В., Пивоварова Т.А., Каравайко Г.И. и др. Биогидрометаллургическая технология переработки золотопиритного концентрата. Цветные металлы, №4, 1992.
20. Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голомзик А.Н. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. М: Недра, 1972.
21. Ковров Б.Г., Денисов Г.В., Секачева Л.Г. Зависимость скорости окисления закисного железа *Acidithiobacillus ferrooxidans* от его концентрации. Микробиология, 1978, т. 47, вып.3.
22. Малахова П.Г. Интенсификация бактериального выщелачивания меди из забалансовых сульфидных руд Кальмакыра. Вестник АН УзССР, 1979, №3.
23. Гришин С.И. Использование концентрированной биомассы для интенсификации бактериальных окислительных процессов. Кандидатская диссертация. М: МИСИС. Фонды ЦНИЛ, НГМК, 1983.
24. Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В., Гришин С.И. Физические и химические основы переработки минерального сырья. Москва, 1982.
25. Михайлова Т.Л., Пестовских Н.В. Прикладная биохимия и микробиология. Москва, 1980.
26. Маулер Д. Биохимия. М: Мир, 1982.
27. Диксон М., Узбб Э. Ферменты, М: Мир, 1982.
28. Зеликман А.Н., Вольдман Г.Н., Белявская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. М: Metallurgia, 1975.
29. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В. Metallurgia благородных металлов. М: Metallurgia, 1972.
30. Корниш – Боуден Э. Основы ферментативной кинетики. М: Мир, 1979.
31. Толстов Е.А., Толстов Д.Е. Физико–химические геотехнологии освоения месторождений урана и золота в кызылкумском регионе. Издание 2. «Геоинформцентр» Москва 2002 год.
32. Ежуров Д.О., Зайнитдинова Л.И., Занин Р.Г., Ильин П.А. Бактериальная интенсификация процессов подземного выщелачивания, Горный журнал 08.2008г.