УДК 669.053: 631.46: 622.7

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ БИОТЕХНОЛОГИЙ В МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИИ

Н.М.ТЕЛЯКОВ, *д-р техн. наук*, *профессор*, *9418960@mail.ru*
А.А.ДАРЬИН, *канд. техн. наук*, *ассистент*, *darinbox@mail.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «*Горный*», *Санкт-Петербург*, *Россия*
В.А.ЛУГАНОВ, *д-р техн. наук*, *профессор*, *v_luganov@hotmail.com*
Казахский национальный технический университет, *Алма-Ата*, *Казахстан*

В течение последних лет широкое развитие получило применение биотехнологий в процессах обогащения и переработки металлсодержащих руд ввиду существенных преимуществ данных технологий с точки зрения экономической эффективности и экологической безопасности. Большой интерес представляют процессы с применением хемолитотрофных ацидофильных микроорганизмов Acidithiobacillus ferrooxidans, At. thiooxidans, Leptospirillum ferrooxidans и др. Статья посвящена проблеме применения биокультур для улучшения эффективности технологии рудоподготовки и извлечения ценных компонентов из металлсодержащего рудного сырья. Приведены анализ применяемых биотехнологий и микроорганизмов на отечественных и зарубежных предприятиях, теоретические основы процессов биообработки руд, результаты исследований по разработке технологии переработки оксидных и сульфидных металлсодержащих руд с применением микроорганизмов и исследований механизма деструктивного воздействия бактерий определенного типа на кремнийсодержащие руды.

***Ключевые слова*:** выщелачивание, микроорганизмы, тионовые бактерии, силикатные бактерии, цветные металлы, сульфидная руда, гидрометаллургия, обогащение, биовыщелачивание, биодеструкция, биотехнологии.

Возрастающая стоимость извлечения и переработки металлов из руд, наряду с истощением запасов высококачественного минерального сырья и усилением природоохранных мер, способствовала развитию новых технологий в горно-добывающей и металлургической промышленностях. Биовыщелачивание является привлекательной альтернативой традиционным физическим и химическим методам обогащения руд благодаря снижению ресурсоемкости технологии и менее пагубному воздействию на окружающую среду.

За последние десятилетия промышленное применение микроорганизмов с целью извлечения ценных компонентов из руд достигло широких масштабов в разных странах мира.

Одним из направлений научно-технического прогресса в области переработки минерального сырья является применение комбинированных технологий, позволяющих значительно повысить комплексность использования руд, снизить стоимость переработки и обеспечить эффективную защиту окружающей среды. Примером таких технологий может быть сочетание процессов обогащения с последующим бактериальным выщелачиванием.

Выяснение роли микроорганизмов в процессе изменения и превращения полезных ископаемых является одной из основных задач геологической микробиологии. Многие ценные металлы, такие как медь, цинк, никель, молибден и др., встречаются в природе в форме сульфидов. В окислительных условиях земной коры сульфиды под воздействием различных окислительных агентов превращаются в сульфаты. Большинство сульфатов хорошо растворимы в воде. Поэтому окисление сульфидов в месторождениях сопровождается их выщелачиванием [6].

Бактериальные процессы, протекающие в сульфидных месторождениях, могут быть использованы для интенсификации гидрометаллургической переработки сульфидных руд.

Первые указания о роли бактериального фактора в окислении и выщелачивании сульфидов были получены в 1947 г. Колмером и Хинклом, которые установили, что интенсивное окисление ионов двухвалентного железа в трехвалентное состояние, наблюдаемое в кислых дренажных водах пиритоносных угольных месторождений, обусловлено участием бактерий Acidithiobacillus ferrooxidans (Thiobacillus Ferrooxidans). Трехвалентное железо является одним из наиболее сильных окислителей сульфидов, при взаимодействии с которыми оно восстанавливается в двухвалентное состояние, поэтому бактериальная регенерация трехвалентного железа из двухвалентной формы имеет, несомненно, большое значение в общем процессе окисления и выщелачивания сульфидных минералов [7].

Несмотря на то, что роль бактерий в круговороте веществ давно известна, многие десятилетия деятельность микроорганизмов сводилась только к разрушению и преобразованию различных органических соединений. В настоящее время известно более 5000 видов микроорганизмов, среди которых бактерии, принимающие участие в деструкции и синтезе неорганических веществ, в геохимических процессах. Начало исследований геохимической деятельности микроорганизмов было положено открытием С.Н.Виноградским явления хемосинтеза – автотрофного усвоения углекислоты микроорганизмами. Первые установки по выщелачиванию металлов из руд и горных пород появились еще в XV в. (Венгрия, Германия, Испания). Но началом биогидрометаллургии считается 1947 г., когда Хинкелем и Колмером из дренажных кислых вод угольной шахты штата Западная Вирджиния были выделены микроорганизмы, способные принимать участие в окислении двухвалентного железа до трехвалетного. В настоящее время в промышленных масштабах бактериальные методы выщелачивания применяются примерно в 20 странах мира, на 40 предприятиях при подземном и кучном выщелачивании меди, урана из бедных и забалансовых руд, при переработке отвалов обогатительных фабрик и горно-рудных предприятий. В настоящее время бактериально-химическими методами добывается около 20 % меди и значительная часть урана (США, Канада, Мексика, Перу, Испания, Австралия и др.). Построены и действуют около 15 промышленных установок бактериального выщелачивания в восьми странах (ЮАР, Австралия, Бразилия, США, Канада, Замбия, Гана, Россия), большое количество опытно-промышленных установок в целом ряде стран [12].

В России освоена и развивается в промышленных масштабах биотехнологическая переработка золотомышьяковистых концентратов руд Олимпиадинского месторождения ЗАО «Полюс», мощность которого в настоящий момент составляет 3 млн т первичной руды в год, а средняя производительность биоцеха – 300 т/сут. Время процесса 100-120 ч, плотность пульпы 120-150 г/л, рабочая температура 38-39 °С, концентрация клеток в пульпе 3-5 г/л.

По оценкам специалистов, объемы переработки руд с использованием биотехнологий с каждым годом будут возрастать вместе с расширением перечня извлекаемых металлов.

Интеграция наукоемких и энергоэффективных технологий в металлургическую промышленность России является стратегической задачей как для роста экономики в целом, так и для развития регионов. Например, высоким минерально-сырьевым потенциалом обладает Камчатский регион, способный стать базой для развития горно-добывающей промышленности на полуострове. Благоприятной является внутрироссийская и экспортная конъюнктура относительно никеля и кобальта. На территории России Камчатка является третьей по значимости никель-кобальтовой провинцией, причем, первые две – Кольский полуостров и Норильский район – уже подходят к черте истощения запасов руд этого типа. Однако разработка месторождений Камчатки традиционными способами представляет экологическую опасность вследствие непосредственной близости к ним нерестовых рек. Применение инновационных, малоотходных биогеотехнологических методов представляется наиболее рациональным путем развития горно-добывающей промышленности Камчатского края [1].

Многие из описанных к настоящему времени микроорганизмов, применяемых в биогеотехнологии, были обнаружены как в природных, так и в промышленных условиях, например, вблизи серных геотермальных источников и в рудничных водах [14].

Таблица 1

Микроорганизмы, применяемые в промышленности

Микроорганизмы	Температура для роста, °С Источник энергий для роста Процессы Форма, размер, мкм	Возможная сфера применения
	Мезофильные (25-40 °С)	
Acidithiobacillus ferrooxidans	25-40 Fe, S, Окисление сульфидных минералов Палочки с одним жгутиком 0,4 × (1-1,5)	Кучное, подземное и чановое выщелачивание металлов из сульфидных и смешанных руд и концентратов, из отходов
Acidithiobacillus thiooxidans	25-40 S Окисление сульфидных минералов Палочки со спиралевидным жгутиком 1 × (0,5-0,8)	То же
Leptospirillum ferrooxidans	30-40 Fe То же Спиралевидная палочка длиной до 3,5	То же
	Термофильные (40-50 °С)	
Sulfobacillus thermosulfidooxidans	50 Fe, S То же Палочки с округлыми концами	То же
Acidithiobacillus caldus	45 S То же Палочки	То же
Acidimicrobium ferrooxidans	45-50 Fe, S То же Палочки	То же
	Умеренно-термофильные (60-80 °С)	
Sulfolobus metallicus	60-70 Fe, S То же Сферическая	То же
Metallosphaera sedula	65-75 Fe, S То же Сферическая	То же
Acidianus brierleyi	70 Fe, S То же Сферическая	То же
Гетеротропные микроорганизмы и их метаболиты (бактерии, мицелиальные грибы, дрожжи, водоросли)	Деструктирование сульфидных, силикатных, алюмосиликатных минералов, восстановление и окисление марганца, растворение золота, биосорбция металлов	Извлечение металлов из карбонатных и силикатных руд и горных пород, обогащение руд, выщелачивание золота, использование бактериальной биомассы и метаболитов во флотации руд

Гетерогенные условия таких районов с перепадами температур и кислотности поддерживают широкое разнообразие ацидофильной микрофлоры. Детальное понимание и исследование физиологии и биоэнергетики отдельных видов микроорганизмов являются решающими для внедрения и успешного развития биотехнологии (табл.1).

Биогеотехнология подразумевает использование хемолитотрофных бактерий, источником энергии для которых служат неорганические соединения (в том числе, сульфидные минералы). Отечественными и зарубежными микробиологами выявлено множество потенциально полезных микроорганизмов, способствующих окислению сульфидных минералов, однако характеристика большинства наиболее активных штаммов остается неполной. Развитие и оптимизация технологий биовыщелачивания требует знаний механизмов и кинетики взаимодействия бактерий с сульфидными рудами [15].

Обычно использование микроорганизмов при извлечении металлов преследует одну из двух целей: превращение (или окисление) нерастворимых сульфидов металлов в растворимые сульфаты или создание условий для лучшего взаимодействия химических веществ с поверхностью минерала и растворения необходимого металла. Примером первого процесса является превращение таких нерастворимых соединений меди, как ковеллин (CuS) или халькозин (Cu_2S), в растворимые сульфаты. Примером второго процесса служит извлечение железа, мышьяка и серы из золотоносного арсенопирита (FeAsS), в результате чего оставшееся в минерале золото легче выделяется при помощи цианирования. Оба этих процесса являются окислительными. Если добываемый металл переводится в раствор, речь идет о биовыщелачивании. Когда же металл остается в руде – о биоокислении. Тем не менее термин «биовыщелачивание» часто используется в обоих случаях [7].

Биологическое выщелачивание может быть применено к рудам, содержащим железо или восстановленные формы серы. Роль микроорганизмов в биовыщелачивании до сих пор не выяснена до конца. Сильверман и Эрлих в 1964 г. сделали первую попытку объяснить механизм биовыщелачивания, предложив «прямой» и «непрямой» пути.

Прямое бактериальное выщелачивание происходит при физическом контакте бактериальных клеток с поверхностью минерала в несколько стадий, которые катализируются ферментами:

$$4FeS_2 + 14O_2 + 4H_2O \rightarrow (\text{бактерии}) \rightarrow 4FeSO_4 + 4H_2SO_4;$$

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow (\text{бактерии}) \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O.$$

В сумме:

$$4FeS_2 + 15O_2 + 2H_2O \rightarrow (\text{бактерии}) \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4.$$

При прямом взаимодействии Acidithiobacillus ferrooxidans могут быть окислены следующие сульфиды металлов, не содержащие железа: ковеллин (CuS), халькозин (Cu_2S), сфалерит (ZnS), галенит (PbS), молибденит (MoS_2), стибнит (Sb_2S3), кобальтин (CoS), миллерит (NiS).

Таким образом, прямое бактериальное выщелачивание может быть описано следующей реакцией:

$$MeS + 2O_2 \rightarrow (\text{бактерии}) \rightarrow MeSO_4,$$

где MeS – сульфид металла.

При этом бактерии должны находиться в тесном контакте с поверхностью минерала. Механизм бактериального прикрепления и инициации растворения металлов пока не ясен. Предположительно бактерии прикрепляются не ко всей поверхности минерала, а предпочитают специфические участки дефектов кристаллической решетки.

При непрямом биовыщелачивании бактерии генерируют «окислитель», который химически взаимодействует с сульфидным минералом. В кислых растворах таким окислителем служит Fe^{3+}. Растворение металла может быть описано следующей реакцией:

$$MeS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow MeSO_4 + 2FeSO_4 + S^0.$$

Для поддержания достаточного количества железа в растворе химическое окисление сульфидов металлов должно проводиться в кислых условиях при pH < 5,0. Двухвалентное железо, выделяющееся в данной реакции, может быть заново окислено до трехвалентного железоокисляющими бактериями (At. ferrooxidans или L. ferrooxidans). При непрямом выщелачивании бактерии не нуждаются в контакте с поверхностью руды. Они выполняют только каталитическую функцию, ускоряя окисление Fe^{2+} до Fe^{3+}. При pH = 2,0-3,0 бактериальное окисление Fe^{2+} примерно в 10^5-10^6 раз быстрее, чем химическое [7].

Выделяющаяся в процессе сера может быть окислена до серной кислоты бактериями At. ferrooxidans. Но окисление серы бактериями At. thiooxidans, которые часто встречаются вместе с At. ferrooxidans, происходит гораздо быстрее:

$$2SO + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow (\text{бактерии}) \rightarrow 2H_2SO_4.$$

Роль At. thiooxidans, вероятно, заключается в создании благоприятных условий для роста железоокисляющих бактерий, таких как At. ferrooxidans или L. ferrooxidans.

Таким образом, биовыщелачивание основано на взаимодействии биологических и химических окислительных процессов.

Несмотря на большое количество исследований особенностей прикрепления микроорганизмов к поверхности пирита и прямого микробиологического окисления на ранних стадиях выщелачивания, существуют сомнения в оценке «степени важности» прямого механизма биовыщелачивания. В последнее время некоторые исследователи отвергают существование прямого биовыщелачивания и признают непрямое окисление единственным механизмом данного процесса. Результаты исследований натолкнули ученых на создание новой гипотезы. Одна из последних теорий о непрямом механизме через тиосульфат предложена Шипперсом и Сэндом. Согласно ей, как только клетка микроорганизма прикрепляется к поверхности не растворимого в кислоте сульфида металла (пирита FeS_2, молибденита MoS_2, тангстенита WS_2), ион трехвалентного железа (Fe^{3+}), содержащийся во внеклеточном экзополимерном слое, начинает непрямое действие на сульфид металла по реакции

$$FeS_2 + 6Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow 7Fe^{2+} + S_2O_3^{2-} + 6H^+.$$

Тиосульфат является начальным промежуточным продуктом, который далее превращается в последующие промежуточные продукты (тетратионат, тритионат) с формированием сульфата в качестве конечного продукта общей реакции

$$S_2O_3^{2-} + 8Fe^{3+} + 5H_2O \rightarrow 8Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 10H^+.$$

Полисульфидный механизм характерен для сульфидов, растворимых в кислотах (электронная структура позволяет им вступать в реакцию как с Fe^{3+}, так и с кислотами), таких как сфалерит (ZnS), халькопирит ($CuFeS_2$) или галенит (PbS). В данном случае растворение сульфида происходит вследствие комбинированного действия Fe^{3+} и протонов. Основным промежуточным продуктом становится элементная сера, которая может окисляться до сульфата сероокисляющими бактериями At. thiooxidans и At. caldus:

$$MS + Fe3^+ + H^+ \rightarrow M^{2+} + 0{,}5H_2Sn^+ + Fe^{2+} \; (n \geq 2);$$

$$0{,}5H_2S_n + Fe^{3+} \rightarrow 0{,}125S_8 + Fe^{2+} + H^+;$$

$$0{,}125S_8 + 1{,}5O_2 + H_2O \rightarrow (\text{микроорганизмы}) \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+.$$

Образующееся Fe^{2+} может быть вновь преобразовано в Fe^{3+} благодаря активности железоокисляющих бактерий At. ferrooxidans или Leptospirillum и Sulfobacillus:

$$2Fe^{2+} + 0{,}5O_2 + 2H^+ \rightarrow (\text{микроорганизмы}) \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O.$$

Таким образом, роль микроорганизмов заключается в образовании серной кислоты и Fe^{3+}.

Открытие внеклеточных полимерных соединений (ВПС), выделяемых микроорганизмами, прикрепляющимися к поверхности минерала, также способствовало выяснению механизма микробного воздействия и поддержке новой гипотезы [17]. Согласно исследованиям, формирование экзополимерного материала является важным условием прикрепления клеток к минералу и его последующего растворения. Железо, содержащееся в ВПС, придает клетке положительный заряд, обеспечивая электростатическое притяжение между микробной клеткой и отрицательно заряженной поверхностью пирита. Более того, Fe^{3+} участвует в первой стадии разрушения пирита, что обусловливает необходимость присутствия определенного количества Fe^{3+} в среде бактерий в начале процесса биовыщелачивания ($\geq$ 0,2 г/л). Таким образом, ВПС могут считаться местом начала процесса выщелачивания, где концентрированный во внеклеточном материале микробной клетки Fe^{3+} реагирует с сульфидом металла.

Существует гипотеза о трех «стратегиях» биовыщелачивания [18]:

1) непрямое биовыщелачивание: микроорганизмы не прикрепляются к поверхности минерала, и их действие ограничено возобновлением выщелачивающего агента Fe^{3+};

2) контактное биовыщелачивание: микроорганизмы прикрепляются к поверхности минерала, способствуя его электрохимическому растворению с помощью Fe^{3+}, содержащегося в ВПС; экзополимеры производятся клеткой для прикрепления ее к твердой поверхности минерала;

3) кооперативное биовыщелачивание: микроорганизмы, прикрепленные к минеральной поверхности, кооперируют со свободными клетками из раствора; прикрепленные бактерии высвобождают окисляемые металлы, которые служат источником энергии для микроорганизмов в растворе.

На основе результатов экспериментов и данных других исследователей, испанские ученые установили, что бактериальное выщелачивание пирита является двухстадийным.

На первой стадии окисление происходит с помощью микроорганизмов, прикрепившихся к твердой поверхности минерала посредством контактного механизма. На второй стадии основным фактором растворения пирита является непрямой механизм с помощью Fe^{3+}, регенерируемого микроорганизмами в растворе. Следовательно, изначальное прикрепление микроорганизмов к поверхности сульфида играет важную роль в достижении высокой скорости растворения минерала на второй стадии, т.е. биовыщелачивание включает непрямой и контактный механизмы, и их эффективность зависит от степени прикрепления клеток и концентрации железоокисляющих бактерий в растворе [16].

В процессах биохимического выщелачивания сульфидных руд участвуют автотрофные бактерии, способные окислять серу, тиосульфат, а также двухвалентное железо. К таким бактериям относятся тионовые бактерии Acidithiobacillus ferrooxidans [5].

Также существуют бактерии, способные разлагать оксидную составляющую, в частности силикатную (Bacillus mucilagenosus). Литературных данных по бактериальному выщелачиванию кремнезема и разрушению различных групп силикатов и алюмосиликатов с использованием силикатных бактерий крайне мало.

Исследования по изучению и применению биотехнологии и разработке комплексных технологий переработки металлсодержащих руд различного состава проводятся до настоящего времени на кафедре металлургии Горного университета.

Цикл исследований по изучению вскрываемости оксидных и сульфидных руд, содержащих золото и другие ценные металлы, проводился с применением силикатных и тионовых бактерий.

Исследования по разработке технологии извлечения ценных металлов с применением предварительной обработки силикатными бактериями вида Bacillus mucilagenosus проводились со следующими образцами руд: кварцсодержащая руда (до 80 % кремния), содержащая алюминий, железо, магний, кальций; золотосодержащая руда (до 60 % кварца), окисленно-никелевая руда с содержанием алюминия, железа, магния, кальция; сульфидный

медно-никелевый концентрат (до 10 % кремния), содержащий железо, магний, серу, никель, медь, алюминий, кальций; медно-никелевая руда (до 70 % кремния), содержащая медь, молибден и железо. Обработка проводилась в оптимальной для культивирования бактерий среде при температуре 28-32 °С, pH = 5-8 [2, 3].

В ходе исследований проводился анализ химического состава образцов до и после обработки, а также изучена динамика изменений истинной плотности и пористости проб. Во всех пробах после обработки бактериальным раствором увеличилось содержание кремния наряду с уменьшением содержания кальция и железа. Плотность образцов уменьшилась при увеличении пористости. При этом скорость измельчения образцов медно-молибденовой руды увеличилась в 2 раза.

Полученные результаты исследований деструктивного воздействия бактериального раствора свидетельствовали о схожем механизме разрушения структуры как кварцевых образцов, так и сульфидного материала.

Следующий этап исследований был посвящен разработке технологии извлечения золота, железа и других металлов с применением предварительной биообработки руд силикатными бактериями.

Пробы материалов, описанные ранее, подвергались бактериальной обработке в течение 28 сут с контролем параметров среды и дифференциальным анализом химического состава проб. Из данных материального баланса материалов следует, что при выщелачивании железа из твердой фазы происходит его переход в жидкую фазу в виде Fe^{3+} с ростом скорости процесса выщелачивания при биообработке образцов. Магнитная фракция была определена в кварцсодержащей и золотосодержащей рудах со значительным увеличением количественных показателей: в 19 и 15,5 раз соответственно. Также наблюдалось изменение структуры и пористости образцов, в частности золотосодержащей руды.

Исследования, направленные на разработку способа извлечения золота из кварцсодержащих руд, позволили определить оптимальные параметры выщелачивания после предварительного обогащения биообработкой. Предложенный способ, включающий выщелачивание царской водкой предварительно обработанную силикатными бактериями руду, позволил обеспечить извлечение золота до 99 % [10].

Исследования по биообработке сульфидных руд были продолжены с образцами медно-молибденовых руд и золотосодержащих концентратов.

Основными минералами, входящими в состав медно-молибденовых руд, являются халькозин, ковеллин, молибденит, пирит и халькопирит. Халькозин и ковеллин выщелачиваются серно-кислотным раствором значительно быстрее, чем халькопирит, что приводит к росту устойчивости руды по мере выщелачивания. Растворимость медных минералов определяется энергией кристаллической решетки, наибольшей у первичных минералов. Данный факт приводит к тому, что для выщелачивания борнита, энергита, халькопирита требуются высокие температуры и давление, что делает технологию более опасной и затратной. Исследования по применению биотехнологии для данного типа сырья были направлены на решение указанной проблемы.

Эксперименты проводились с пробами руд месторождения «Эрдэнэтийн Овоо» с содержанием меди в окисленной руде 2,53 %, первичных сульфидов – 54,5 %. Медь в основном представлена халькопиритом. Биообработка силикатными бактериями проводилась при оптимальных условиях: 28-32 °С и pH = 5-8 %. По завершении эксперимента были выполнены исследования по измельчению образцов. Обработка руды осуществлялась от 2 до 36 сут. Проведенный эксперимент показал возможность перехода меди из халькопирита в раствор. В ходе исследований была определена истинная плотность после обработки, которая уменьшилась с 2,05 до 1,41. Скорость измельчения увеличилась в 2 раза.

Исследования по изучению механизма воздействия биокультур на сульфидные и окисленные руды проводились с пробами руд и горных пород с различным содержанием ценных металлов и кварцевых включений.

Исследования по разработке технологии извлечения золота из сульфидных концентратов проводились с применением бактерий Acidithiobacillus ferrooxidans [9, 13]. Пробу сульфидной золотосодержащей руды измельчали до класса 0,74 мм, после чего она подвергалась флотации. Полученный концентрат подвергался биоокислению тионовыми бактериями при pH = 1,7-2,0 с барботированием газовоздушной смесью, нагретой до 40 °С.

Определение режима энергонасыщения смеси базируется на исследованиях по осаждению из растворов труднорастворимых соединений при различных температурных режимах, в ходе которых были установлены закономерности влияния нагретой газовоздушной смеси на механизм процесса и свойства получаемых осадков [8, 10].

Согласно результатам моделирования и экспериментальным данным, необходимость нагрева смеси обуславливается следующим. При подаче воздуха в реактор и низкой температуре атмосферной среды (например, 20 °С) создаются условия, вызывающие снижение активности бактерий, влияющих на кинетику окисления сульфидов. В реакторе образуется большая охлаждающая поверхность из пузырьков и вероятность их прогрева за время нахождения в реакторе крайне мала. Нагрев газовоздушной смеси до 40 °С позволяет обеспечить оптимальный температурный режим в реакторе (около 28-30 °С), при котором создаются наилучшие условия для жизнедеятельности бактерий.

Механизм бактериального выщелачивания для пирита описывается следующим уравнением:

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4.$$

Образующееся при деструкции сульфидов двухвалентное железо окисляется в основном в растворе, причем при повышении температуры газовой фазы до 40 °С скорость реакции возрастает в 2 раза, что обеспечивает высокую скорость всего процесса:

$$2FeS_2 + 0{,}5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O.$$

Сульфат окиси железа, получающийся при окислении Fe^{2+} бактериями, выступает как сильный окислитель металлов, поэтому с увеличением его концентраций растет скорость бактериального выщелачивания.

После бактериального выщелачивания полученный окисленный флотоконцентрат подвергают цианированию. В процессе цианирования золото переходит в раствор в виде цианистого комплекса $[Au(CN)_2]^-$, после чего раствор направляется на осаждение золота, а твердая фаза после промывки – в отвал.

Предложенный способ позволяет достичь высоких показателей извлечения золота при оптимальном режиме биообработки концентрата.

Исследования по извлечению металлов из полиметаллических сульфидных руд Норильского месторождения проводились с бактериями Acidithiobacillus ferrooxidans (табл.2). Количественный учет микроорганизмов проводился на среде Ваксмана с элементарной серой. О развитии популяции судят по подкислению среды и появлению специфического опалесцирующего помутнения. В сомнительных случаях проводят микроскопию среды и повторные пересевы на свежую питательную среду.

Химический состав образцов Норильского месторождения по основным элементам (расчетное содержание элементов к исследуемому участку образца) следующий:

	Ni, %	Cu, %	Fe, %	S, %
Образец 1	3,3	16,68	37,53	33,05
Образец 2	4,84	6,41	44,4	34,47

Таблица 2

Распространенность микроорганизма Acidithiobacillus ferrooxidans в рудах некоторых месторождений

Месторождение	Температура проб, °С	pH растворов	Eh	Количество клеток в 1 г руды
Медно-колчеданные месторождения				
Дегтярское (Средний Урал)	10-21	2,2-30	0,50-0,78	10^5-10^8
Блявинское (Южный Урал)	10-12	0,7-1,7	0,54-0,78	10^6
Кафансоре (Армения)	15-17	2,0-2,5	0,75-0,77	10^5
Колчеданно-полиметаллические месторождения				
Квемо-Болнисское (Грузия)	–	3,2-4,5	0,48-0,62	10^4-10^7
Маднеульское (Грузия)	–	2,5-3,7	0,52-0,72	10^7
Николаевское (Восточный Казахстан)	–	2,5-5,0	–	10^2-10^5
Полиметаллические месторождения				
Садонская группа (Северный Кавказ):				
Садон	–	6-7	–	0-10
Худес	–	2-4	–	10^2-10^4
Уруп		3-8	–	0-10^3
Медные вкрапленные руды				
Коунрад (Центральный Казахстан)	–	3-4	–	10^4
Пиритизированные породы (*сланцы*, *глины*)				
Черемшанское и Липовское месторождения	10–15	3-4	0,58	10^5
(Средний Урал)	–	4	0,68	10^4
Медно-никелевые месторождения				
Кольская группа:				
Каула	2-4	7-8	–	0-10^2
Ниттис-Кумужье	2-4	6-8	0,20-0,40	0-10^3
Нюд	2-4	2,4-2,8	–	10^3-10^4
Норильская группа:				
Талнах	10-12	6,5-9,0	0,20-0,40	10-10^2
Золотомышьяковые месторождения				
Саяк, Бакырчик (Казахстан)	–	–	–	Не обнаружено

Главными особенностями сырья является минералогический состав и кристаллическая структура. Основные рудные минералы: пирротин и халькопирит, пентландит, кубанит; второстепенные – борнит, миллерит, халькозин, пирит, магнезит. Также в составе представлены различные интерметаллические соединения, в числе которых минералы платины, палладия, золота и серебра. Основной особенностью руды является труднообогатимость ввиду тонкого вкрапления сульфидов. Анализ химического состава образцов был выполнен с помощью сканирующего микроскопа «Tescan».

Выщелачивание проводили при периодическом культивировании бактерий. Процесс биовыщелачивания протекал при аэрации воздухом, поддержании температуры и pH до полного перехода в жидкую фазу сульфидного железа.

Процент извлечения металлов в раствор, который вычислялся по исходным данным их содержания в образцах и результатам измерения их концентрации в жидкой фазе после биовыщелачивания, следующий:

	Ni, %	Cu, %	Fe, %
Образец 1	72,0	35,6	96,3
Образец 2	69,1	28,7	84,6

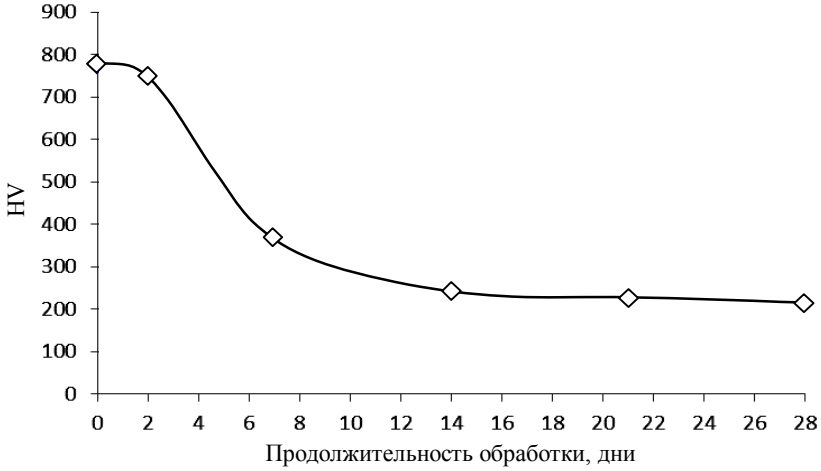


График зависимости твердости образца от времени биообработки

Выщелачивание цветных металлов в раствор показало, что в режиме быстрого окисления продуктов одновременно с пирротином происходит разложение и других сульфидов, что позволяет провести селективное комплексное извлечение. При этом соблюдение кинетических условий процесса и поддержание необходимого режима культивирования микроорганизмов обеспечивает окисление даже наиболее стабильных с термодинамической точки зрения сульфидов. Процесс разрушения минералов тионовыми бактериями интенсифицируется ферментативно, по аналогии с силикатными бактериями, и является жизнеобеспечивающим. Анализ образцов в ходе исследований показал, что существенное значение при выщелачивании сульфидных минералов имеет их химическая и структурная неоднородность, наличие в них примесей и характер сульфидных комплексов.

Цикл исследований механизма деструктивного воздействия микроорганизмов различного типа на структурные элементы горных пород и полиметаллических руд, содержащих кварц, был продолжен с использованием силикатных бактерий [4].

Экспериментальные результаты исследований прочностных свойств образцов были получены методом измерительного индентирования (наноиндентирования) с использованием стандартной методики измерения твердости по Виккерсу (HV). Данный способ является наиболее универсальным и простым для исследования механических свойств различных материалов, покрытий, тонких пленок и т.д. (см. рисунок). Оценку упругопластичных свойств, а также микротвердости проводили на динамическом ультратвердомере (наноиндикаторе) Shimadzu DUH-211.

Динамика снижения твердости образца указывает на интенсификацию процесса дезинтегрирования кварца и развития бактерии внутри образца после начального периода ее поверхностного воздействия (два дня), соответствующего первому горизонтальному участку. Снижение активности микроорганизмов наблюдалось после восьми дней обработки ввиду отмирания культуры и прекращения рекультивации в кластерах.

С увеличением продолжительности воздействия бактериального раствора на материал твердость уменьшилась на 73 %, величина упругой и пластичной деформации увеличилась в 4 и в 3 раза соответственно.

При этом поверхностное воздействие бактериальной культуры на материал оказалось менее интенсивным, чем внутри породы, что указывает на более благоприятные условия жизнедеятельности и частичной рекультивации микроорганизмов в порах при уменьшении воздействий внешней среды.

Развитие поверхности происходит, главным образом, вглубь по всем направлениям локализации кремнийсодержащих кластеров, в частности, содержащих включения металлов, что приводит к разрушению структуры руды и существенному уменьшению плотности и увеличению раскрываемости минералов, входящих в ее состав, что позволит значительно повысить эффективность технологии обогащения и переработки кварцевых руд при промышленном масштабе.

Использование биокультур при подготовке руд, содержащих кварц в гидрометаллургической переработке, позволит при промышленном использовании значительно повысить качественные показатели извлечения металлов и снизить энергоемкость технологии.

Результаты проведенных исследований позволили выявить механизмы воздействия микроорганизмов определенного типа на структурные составляющие горных пород и полиметаллических руд, оценить перспективы внедрения биотехнологии в промышленную практику как первичной, так и вторичной переработки рудного сырья с улучшением качественных показателей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алискеров А.А*. Введение в проблему горнопромышленного освоения Камчатки / А.А.Алискеров, Г.П.Яроцкий. Петропавловск-Камчатский: Изд-во Камчатского педагогического университета, 2003. 265 с.

2. Воздействие силикатных бактерий на минеральные составляющие промышленных руд / М.Пурэвдаш, С.Н.Салтыкова, Е.С.Афанащенко, Н.М.Теляков // Обогащение руд. 2011. № 1. С.15-19.

3. Изучение воздействия бактериального раствора на извлечение железа из материалов с разным содержанием оксида кремния / Е.С.Афанащенко, Н.М.Теляков, Г.И.Доливо-Добровольская, Ф.А.Васильев, С.Н.Салтыкова // Обогащение руд. 2012. № 2. С.16-21.

4. Изучение механизма деструктивного воздействия силикатных бактерий на кварцсодержащие руды / А.Н.Теляков, А.А.Дарьин, А.В.Максимова и др. // Обогащение руд. 2015. № 4. С.8-13.

5. *Гудков С.С.* Биогидрометаллургическая переработка сульфидных руд / С.С.Гудков, Ю.Е.Емельянов, И.И.Рязанова // Цветные металлы. 2004. № 8. С.47-48.

6. *Каравайко Г.И.* Биогеотехнология металлов / Г.И.Каравайко, С.Н.Грудев / Центр международных проектов ГКНТ. М., 1989. С.11-29.

7. *Кузякина Т.И.* Биотехнология извлечения металлов из сульфидных руд / Т.И.Кузякина, Т.С.Хайсанова, О.О.Левенец // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2008. № 2. Вып.12. С.76-86.

8. *Литвиненко В.С.* Исследование влияния температуры на осаждение из растворов труднорастворимых соединений / В.С.Литвиненко, Н.М.Теляков, А.В.Смирнов // Цветные металлы. 2010. № 3. С.51-54.

9. Пат. № 2283358 РФ. Способ переработки сульфидных золотосодержащих концентратов / В.С.Литвиненко, О.А.Мезина, Н.М.Теляков. Заявл. 18.04.2005. Опубл. 10.09.06. Бюл. № 25.

10. Пат. № 2405048 РФ. Способ переработки золотосодержащей кварцевой руды для извлечения золота / В.С.Литвиненко, Н.М.Теляков, С.Н.Салтыкова. Заявл. 22.01.2009. Опубл. 27.11.2010. Бюл. № 33.

11. Пат. № 2330899 РФ. Способ очистки растворов от железа / В.С.Литвиненко, Н.М.Теляков, А.В.Смирнов. Заявл. 27.11.2006. Опубл. 10.08.2008. Бюл. № 22.

12. Разработка биотехнологии переработки коллективного сульфидного медно-молибденового концентрата / М.Г.Сагдиева, С.И.Борминский, А.М.Мавжудова и др. // Горный вестник Узбекистана. 2009. № 1. С.64-70.

13. *Теляков Н.М.* Изучение воздействия бактериального раствора на сульфидные медно-молибденовые руды / Н.М.Теляков, С.Н.Салтыкова, М.Пурэвдаш // Записки Горного института. 2011. Т.192. С.54-57.

14. *Яхонтова Л.К.* Основы минералогии гипергенеза: Учеб. пособие / Л.К.Яхонтова, В.П.Зверева. Владивосток: Дальнаука, 2000. 331 с.

15. *Bosecker K.* Bioleaching: metal solubilization by microorganisms // FEMS Microbiol. Rev. 1997. Vol.20. P.591-604.

16. *Rodriguez Y.* New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature / Y.Rodriguez, A.Ballester, M.L.Blazquez et al. // Hydrometallurgy. 2003. Vol.71. P.37-46.

17. *Sand W.* (Bio) chemistry of bacterial leaching – direct vs indirect bioleaching / W.Sand, T.Gehrke, P.-G.Jozsa, A.Schippers // Hydrometallurgy. 2001. Vol.59. P.159-175.

18. *Tributsch H.* Direct vs indirect bioleaching // Hydrometallurgy. 2001. Vol.59. P.177-185.

REFERENCES

1. *Aliskerov A.A.*, *Yarotskii G.P.* Vvedenie v problemu gornopromyshlennogo osvoeniya Kamchatki (*Introduction to the problem of mining development on Kamchatka*). Petropavlovsk-Kamchatskii: Izd-vo Kamchatskogo pedagogicheskogo universiteta, 2003, p.265.

2. *Purevdash M.*, *Saltykova S.N.*, *Afanashchenko E.S.*, *Telyakov N.M.* Vozdeistvie silikatnykh bakterii na mineral'nye sostavlyayushchie promyshlennykh rud (*Impact of silicate bacteria on mineral components of industrial ores*). Obogashchenie rud. 2011. N 1, p.15-19.

3. *Afanashchenko E.S.*, *Telyakov N.M.*, *Dolivo-Dobrovol'skaya G.I.*, *Vasil'ev F.A.*, *Saltykova S.N.* Izuchenie vozdeistviya bakterial'nogo rastvora na izvlechenie zheleza iz materialov s raznym soderzhaniem oksida kremniya (*Studying of impact of bacterial solution on extraction of iron from materials with the different content of oxide of silicon*). Obogashchenie rud. 2012. N 2, p.16-21.

4. *Telyakov A.N.*, *Dar'in A.A.*, *Maksimova A.V.* et al. Izuchenie mekhanizma destruktivnogo vozdeistviya silikatnykh bakterii na kvartssoderzhashchie rudy (*Studying of the mechanism of destructive impact of silicate bacteria on kvartssoderzhashchy ores*). Obogashchenie rud. 2015. N 4, p.8-13.

5. *Gudkov S.S.*, *Emel'yanov Yu.E.*, *Ryazanova I.I.* Biogidrometallurgicheskaya pererabotka sul'fidnykh rud (*Biogidrometallurgical processing of the C.C. sulphidic ores*). Tsvetnye metally. 2004. N 8, p.47-48.

6. *Karavaiko G.I.*, *Grudev S.N.* Biogeotekhnologiya metallov (*Biogeotechnology of metals*). Tsentr mezhdunarodnykh proektov GKNT. Moscow, 1989, p.11-29.

7. *Kuzyakina T.I.*, *Khaisanova T.S.*, *Levenets O.O.* Biotekhnologiya izvlecheniya metallov iz sul'fidnykh rud (*Biotechnology of metals extraction from sulphidic ores*). Vestnik KRAUNTS. Nauki o Zemle. 2008. N 2. Iss.12, p.76-86.

8. *Litvinenko V.S.*, *Telyakov N.M.*, *Smirnov A.V.* Issledovanie vliyaniya temperatury na osazhdenie iz rastvorov trudnorastvorimykh soedinenii (*A study of temperature impact on precipitation in solutions with low solubility*). Tsvetnye metally. 2010. N 3, p.51-54.

9. Patent N 2283358 RF. *Litvinenko V.S.*, *Mezina O.A.*, *Telyakov N.M.* Sposob pererabotki sul'fidnykh zolotosoderzhashchikh kontsentratov (*Way of Processing Sulphidic Gold-bearing Concentrates*). Publ. 10.09.06. Bul. N 25.

10. Patent N 2405048 RF. *Litvinenko V.S.*, *Telyakov N.M.*, *Saltykova S.N.* Sposob pererabotki zolotosoderzhashchei kvartsevoi rudy dlya izvlecheniya zolota (*Way of Processing Gold-bearing Quartz Ore for Gold extraction*). Publ. 27.11.2010. Bul. N 33.

11. Patent N 2330899 RF. *Litvinenko V.S.*, *Telyakov N.M.*, *Smirnov A.V.* Sposob ochistki rastvorov ot zheleza (*Way of purification of solutions from Iron*). Publ. 10.08.2008. Bul. N 22.

12. *Sagdieva M.G.*, *Borminskii S.I.*, *Mavzhudova A.M.* et al. Razrabotka biotekhnologii pererabotki kollektivnogo sul'fidnogo medno-molibdenovogo kontsentrata (*Development of biotechnology of processing a collective sulphidic copper-molybdenum concentrate*). Gornyi vestnik Uzbekistana. 2009. N 1, p.64-70.

13. *Telyakov N.M.*, *Saltykova S.N.*, *Purevdash M.* Izuchenie vozdeistviya bakterial'nogo rastvora na sul'fidnye mednomolibdenovye rudy (*Studing of bacterial solution impact on sulphidic copper-molybdenum ores*). Zapiski Gornogo instituta. 2011. Vol.192, p.54-57.

14. *Yakhontova L.K.*, *Zvereva V.P.* Osnovy mineralogii gipergeneza (*Fundamentals of mineralogy of hyper genesis*): Ucheb. posobie. Vladivostok: Dal'nauka, 2000, p.331.

15. *Bosecker K.* Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. FEMS Microbiol. Rev. 1997. Vol.20, p.591-604.

16. *Rodriguez Y.*, *Ballester A.*, *Blazquez M.L.* et al. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. Hydrometallurgy. 2003. Vol.71, p.37-46.

17. *Sand W.*, *Gehrke T.*, *Jozsa P.-G.*, *Schippers A.* (Bio) chemistry of bacterial leaching – direct vs indirect bioleaching. Hydrometallurgy. 2001. Vol.59, p.159-175.

18. *Tributsch H.* Direct vs indirect bioleaching. Hydrometallurgy. 2001. Vol.59, p.177-185.

PROSPECTS OF BIOTECHNOLOGIES APPLICATION IN METALLURGY AND ENRICHMENT

N.M.TELYAKOV, *Dr. of Engineering Sciences*, *Professor*, *9418960@mail.ru*
A.A.DARYIN, *PhD in Engineering Sciences*, *Assistant Lecturer*, *darinbox@mail.ru*
National Mineral Resources University (*Mining University*), *St Petersburg*, *Russia*
V.A.LUGANOV, *Dr. of Engineering Sciences*, *Professor*, *v_luganov@hotmail.com*
Kazakh National Technical University, *Alma-Ata*, *Kazakhstan*

In recent years, application of biotechnologies in enrichment processes and processing of metal-containing ores has gained broad development, considering essential advantages of these technologies from the point of view of economic efficiency and ecological safety. Processes with the application the hemolitotrofnykh of acidophile microorganisms of Acidithiobacillus ferrooxidans, At. thiooxidans, Leptospirillum ferrooxidans and others, are of great interest. This article is devoted to the problem of biocultures application for efficiency improvement of the ore pretreatment technology and extraction of valuable components from metal-containing crude ore. The analysis of the biotechnologies and microorganisms applied at domestic and foreign enterprises is given, alongside with the theoretical bases of ore bioprocessing, research results of oxide and sulphidic metal-containing ores processing technology development, with the application of microorganisms and research results of the mechanism of destructive impact of a certain type bacteria on siliceous ores.

***Key words*:** leaching, microorganisms, acidithiobacillus ferrooxidans, at. thiooxidans, nonferrous metals, sulphidic ore, hydrometallurgy, enrichment, bioleaching, biodestruction, biotechnologies.