

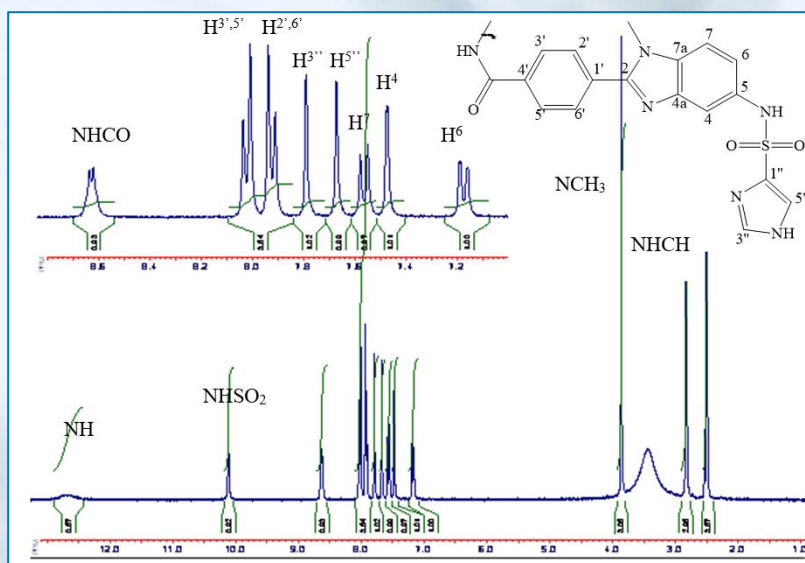
Бутлеровские сообщения

№2, том 65. 2021



ISSN 2074-0212

русскоязычная печатная
версия с 2009 года



International Edition in English from 2009 (Print):

Butlerov Communications ISSN 2074-0948

International Edition in English from 2021 (Online):

Butlerov Communications A

Advances in Organic Chemistry & Technologies

Butlerov Communications B

Advances in Chemistry & Thermophysics

Butlerov Communications C

Advances in Biochemistry & Technologies

**Юридическим учредителем журнала “Бутлеровские сообщения” является
ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”**

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова (НФБ), которому также делегировано право юридически представлять интересы журнала.

Организационно в журнале существует институт соучредительства, в рамках которого с соучредителем подписывается Договор или Соглашение о научно-техническом, инновационном и научном издательском сотрудничестве.

В 2021 году соучредителями журнала являются:

1. Бурятский государственный университет,
2. Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности,
3. Ивановский государственный университет,
4. Институт химии нефти СО РАН,
5. Кемеровский государственный университет,
6. Научный фонд им. А.М. Бутлерова,
7. Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана,
8. Пермская государственная фармацевтическая академия,
9. Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
10. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
11. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
12. Самарский государственный технический университет,
13. Самарский государственный университет,
14. Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
15. Саратовский государственный университет,
16. Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
17. Тульский государственный университет,
18. Федеральное казенное предприятие “НИИ химических продуктов” (г. Казань),
19. Челябинский государственный университет,
20. Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Главные редакторы: Миронов Владимир Фёдорович и Самуилов Яков Дмитриевич

Исполнительный редактор: Курдюков Александр Иванович

Адрес редакции:

ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.

Контактная информация:

Сот. тел.: 8 917 891 2622

Электронная почта: butlerov@mail.ru или journal.bc@gmail.ru

Интернет: <http://butlerov.com/>

Свободная цена.

Тираж – менее 1100 шт.

Тираж отпечатан 28 февраля 2021 г.

Применение микроорганизмов для обогащения сульфидных руд

© Амелина* Дарья Евгеньевна, Астахов⁺ Михаил Васильевич,
Аширбаева Евгения, Игнатов Дмитрий Олегович,
Табаров Фаррух Саадиевич, Терехова Анастасия Юрьевна,
Шайхутдинов Талгат Финилович и Кочетов Иван Иванович

Кафедра физической химии. Институт новых материалов и нанотехнологий. Национальный
исследовательский технологический университет «МИСиС» НИТУ "МИСиС".

Ленинский проспект, 4. г. Москва, 119991. Российская Федерация.

Тел.: (495) 236-87-38. E-mail: darya.porova.11@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: бактериальное выщелачивание, тионовые бактерии, биогидрометаллургия.

Аннотация

В статье рассмотрены проблемы экологической безопасности при переработки металлургических отходов. В природе широко распространены гетеротрофные микроорганизмы, которые воздействуют на минералы и горные породы. Бактерии ускоряют образование зоны окисления и способны осуществлять процессы, приводящие к разрушению складированных отвальных шлаков. Изучение распространения тионовых бактерий, их физиологии и лабораторные опыты по окислению серной руды показали, что процесс окисления ведут две группы бактерий: *Thiobacillus* и *Ferroxidans*. Использование окислительной деятельности тионовых бактерий приводит к сокращению отчужденных земель из-за складированных на них металлургических отходов. В статье описаны механизм бактериального выщелачивания и основные фазы роста этих микроорганизмов. Изучение этих процессов важно для теоретических представлений о круговороте элементов на Земле. В работе показано воздействие микроорганизмов на карабашские шлаки. Кроме того, многие микробиологические процессы имеют значение для добычи полезных ископаемых. В настоящее время основной запас российских руд, в том числе и золотосодержащих, находится в коренных сульфидных месторождениях, эти сульфидные руды представляют собой самые большие источники минерального сырья, как для благородных, так и для цветных металлов. Исследовано бактериальное выщелачивание сульфидной руды месторождения «Фестивальное». Установлено, что в полунепрерывном режиме биовыщелачивания происходит полное разрушение арсенопирита, где зачастую присутствуют сотые доли включений драгоценных металлов. В статье также рассмотрена возможность использования предварительного биоокисления золотосодержащего концентрата с применением тионовых бактерий.

Введение

В России, как и во всем мире, в связи с ростом современной металлургии, качество минерального сырья сокращается, а вопрос утилизации отходов металлургического производства активно не рассматривается, как следствие, отчуждение природных территорий. Истощение запасов высококачественного сырья способствует развитию переработки бедных комплексных труднообогатимых руд, а для сокращения отходов металлургического производства, занимающие плодородные и пригодные для строительства земли, требуются современные технологии, не загрязняющие окружающую среду.

Современная металлургия быстро развивается. Но одной из главных проблем данного производства была и остается проблема экологии. Множество вредных веществ выбрасываются в воздух из коксохимических, агломератных и доменных цехах. При выплавке в год чугуна и стали около 100 млн. тонн образуется не менее 10 млн. тонн шлаков. Решением данных проблем могут служить биотехнологии. Бактериальное выщелачивание относится к классу современного направления научно-технического прогресса в области переработки минерального сырья, которая позволяет значительно повысить комплексность использования сырья и обеспечить эффективную защиту окружающей среды. Другой крупной проблемой металлургического производства является проблема потери золотых запасов. Ежегодно пропадает около 30% золота, находящегося в упорных рудах. Так как упорные руды содержат большое количество сульфидов,

определить наличие золота во фракциях визуальным путем невозможно. Для извлечения скрытых включений драгоценных металлов применяют цианирование. Цианирование относят к классу дорогой обработки сульфидных руд с большими выбросами вредных газов. С целью уменьшения затрат и количества сопутствующих вредных компонентов требуется промежуточная стадия вскрытия драгоценных металлов в сульфидных рудах.

Механизм бактериального выщелачивания. Железобактерии известны очень давно. В 1836 г. Эренберг высказал предположение, что эти организмы принимают участие в образовании болотных и дерновых железных руд. Из-за трудностей культивирования железобактерий в лабораторных условиях физиологические свойства этих микроорганизмов мало изучены. Бактериальное выщелачивание – современное направление научно-технического прогресса в области переработки минерального сырья – биотехнологии металлов, которая позволяет значительно повысить комплексность использования сырья и обеспечить эффективную защиту окружающей среды.

Суть процесса заключается в избирательном извлечении химических элементов из многокомпонентных соединений посредством их растворения специальными микроорганизмами в разбавленных сернокислотных растворах. Благодаря бактериальному выщелачиванию появляется возможность извлекать из руд, отходов производства и т.д. ценные компоненты (например, медь, уран) или вредные примеси (например, мышьяк в рудах черных и цветных металлов). Наиболее широко для выщелачивания применяют разновидность тионовых бактерий: *Thiobacillus ferrooxidans*. Тионовые бактерии также называют серобактериями. Серобактерии способны окислять серу и многие ее соединения: сульфиды, тиосульфаты, сульфиты и так далее. Принадлежат к одноклеточным микроорганизмам, чаще имеющим форму палочки. Размер бактериальных клеток составляет доли микрона или микроны. *Thiobacillus ferrooxidans* получают энергию, окисляя также двухвалентное железо. Тионовые бактерии присутствуют в различных сульфидных месторождениях. Неспорообразующие, подвижные клетки, имеют один жгутик и являются строгим аэробом (нуждаются в кислороде). Клетки железобактерий покрыты чехлом, состоящим из гидроокиси железа. Размножение происходит путем поперечного деления. Установлено, что клетки мало проницаемы для некоторых токсичных металлов, например, для меди и цинка, и отличаются сравнительно высокой адаптацией к среде. Для эффективного биопроцесса необходимо использовать только активную ассоциацию микроорганизмов. Различными исследованиями установлено несколько фаз роста микроорганизмов:

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

Экспоненциальная фаза характеризуется максимальной скоростью деления клеток, высокой геохимической активностью, играющей большую роль в случае окисления сульфидов [1-8]. Для длительного поддержания этой фазы требуется постоянно переносить клетки через определенные промежутки времени на свежую питательную среду или привносить в емкость определенный объем свежей среды, при этом удаляя соответствующий объем бактериальной суспензии. Это условие лежит в основе метода непрерывного культивирования бактерий.

Оптимальными условиями для развития тионовых ацидофильных бактерий являются:

- питательная среда с показателем кислотности pH на уровне 1.5-3.4;
- окислительно-восстановительный потенциал в диапазоне значений 740.0-780.0 мВ;
- постоянная аэрация;
- температура 25-30 °C при возможном интервале 17-41 °C.

В настоящее время получает широкое распространение гидрометаллургия. Бактериальное выщелачивание занимает среди других гидрометаллургических методов одно из первых мест. Лабораторные опыты по воздействию бактерий на сульфиды, в кристаллической решетке которых цинк или свинец изоморфно замещается редким металлом, показали, что под действием бактерий в растворе создается в 2-6 раз большая концентрация редкого элемента, чем при химическом окислении [9-12].

Таким образом, в миграции редких элементов и в обеднении ими зоны окисления сульфидных месторождений бактерии играют большую роль. В такие сульфиды, как пирит, арсенопирит, антимонит, бывают включены мельчайшие частицы золота, которые могут быть извлечены при химическом и бактериальном окислении сульфидов [13-15].

Экспериментальная часть

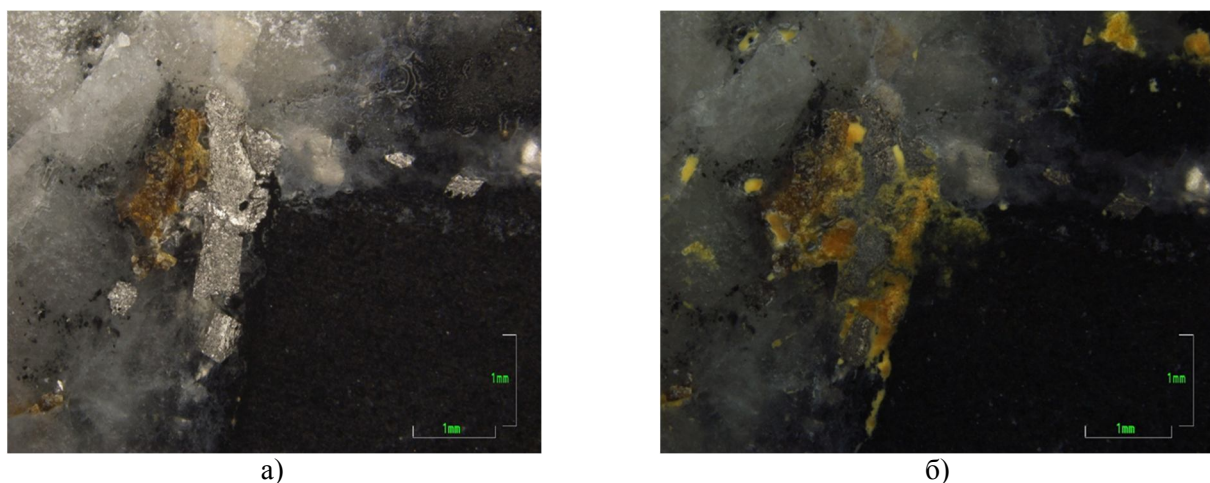
В качестве образцов использовали шлак медного производства, золотосодержащий концентрат и сульфидные руды.

Сульфидная руда месторождения «Фестивальное». Наибольший интерес с научной точки зрения представляют фазы арсенопирита и сфалерита.

Образец подвергали выщелачиванию с помощью бактериального раствора. Жизнедеятельность бактериального комплекса контролировали, измеряя концентрацию $\text{Fe}^{(2+)}/\text{Fe}^{(3+)}$, pH среды и наличие постоянной аэрации.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена микроструктура исследованного образца до и после биовыщелачивания. Видно, что серебристые включения почти полностью исчезли, а на их месте появился желто-оранжевый налет. Предположительно, это – фаза ярозита с переменным химическим составом.



а) б)
Рис. 1. Микроструктура сульфидной руды месторождения «Фестивальное», а) до и б) после выщелачивания

Установлено, что оранжево-коричневые включения сфалерита не подверглись выщелачиванию. Данное явление можно объяснить разницей в электродных потенциалах арсенопирита и сфалерита. По литературным данным [1] известно, что тионовые бактерии предпочитают перерабатывать в первую очередь элементы с более низким электродным потенциалом. Для успешного выщелачивания цветных металлов особенно большое значение имеет скорость процесса окисления сульфидов. Скорость бактериального окисления сульфидных минералов зависит как от природы сульфидов, так и условий среды, в которых идет процесс окисления.

Золотосодержащий концентрат. Содержание золота составляет 0.001 % по массе. Из литературных данных известно, что включения частиц золота чаще всего встречаются в сульфидах таких как, арсенопирит. В образцах упорной сульфидной руды по разным оценкам содержание золота может достигать 5-10 грамм на тонну. К таким упорным труднообогатимым рудам нашли подход с помощью бактерий, которые помогают извлекать золото. Бактерии окисляют сульфиды, в результате чего высвобождается частицы золота, которое извлекают с помощью цианирования в сернокислой среде. Микронное золото при измельчении руды, даже до 20-ти микронной крупности, обычным цианированием не извлекается.

Жизнедеятельность бактериального комплекса контролировали аналогично предыдущим опытам.

На рис. 2 представлен исследуемый образец до и после биовыщелачивания. По результатам предыдущих работ установлена возможность разрушения сложных сульфидов. В дан-

Полная исследовательская публикация ____ Амелина Д.Е., Астахов М.В., Аширбаева Е., Игнатов Д.О., Табаров Ф.С., Терехова А.Ю., Шайхутдинов Т.Ф. и Кочетов И.И.
 ном случае бактериальное выщелачивание является промежуточной стадией и позволяет снизить расход реагентов для дальнейшего цианирования.

Уже в недалёком будущем упорные руды могут стать основным сырьем в добыче золота.

Карабашский медьсодержащий шлак. На рис. 3 представлен исследуемый образец до и после биовыщелачивания. Размер образца существенно уменьшился, его вес снизился на 5%, поверхность образца целиком покрыта ярозитом. Это доказывает факт переработки шлака бактериями. При снятии налета ярозита становится видна слоистая структура оставшегося шлака. Образец со временем тускнел и на его поверхности появились шероховатости. Данное изменение оптических свойств шлака до и после обработки, свидетельствует об аморфной структуре шлака.

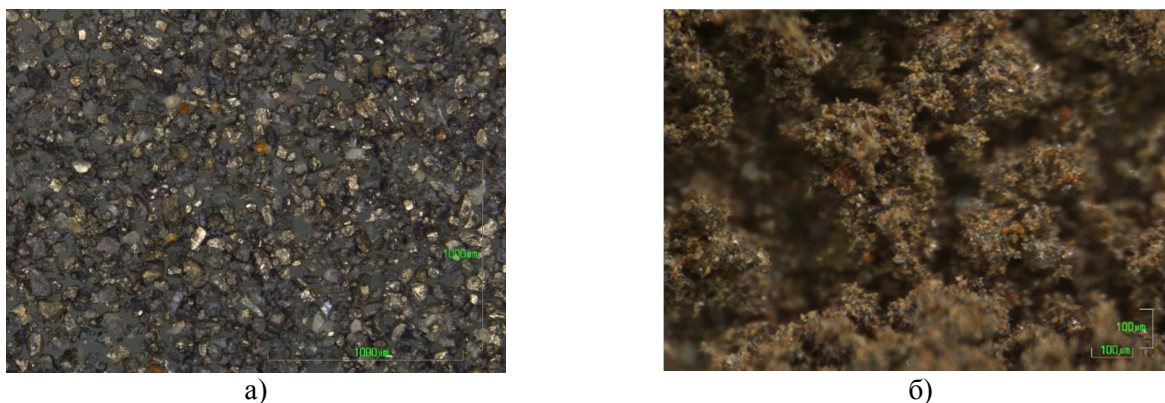


Рис. 2. Микроструктура золотосодержащего концентрата: а) до и б) после выщелачивания.

Установлено, что увеличение температуры способствует ускорению процесса. В процессе бактериального выщелачивания имеет место образование осадков – продуктов жизнедеятельности тионовых бактерий.

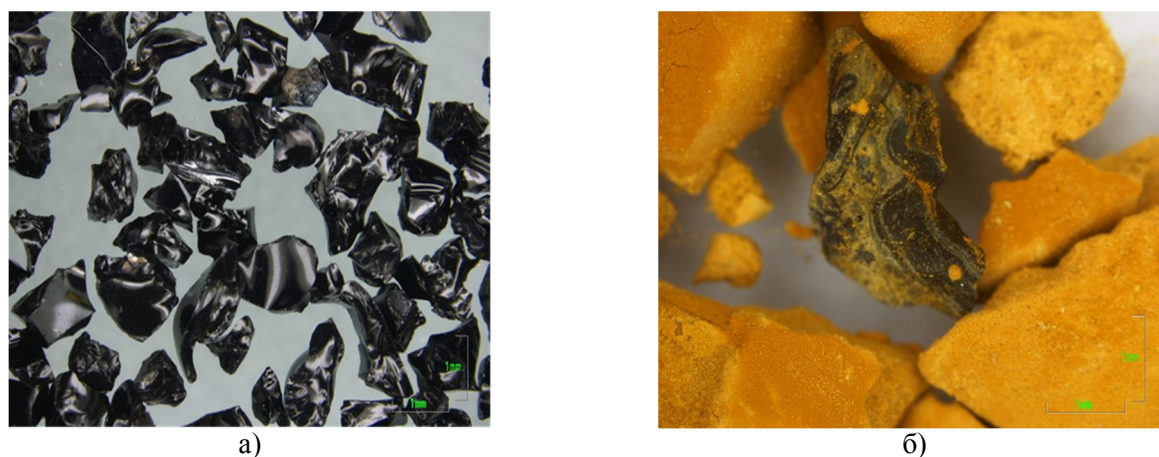


Рис. 3. Микроструктура карабашского медьсодержащего шлака: а) до и б) после выщелачивания.

Продукты жизнедеятельности тионовых бактерий. В работе использовали образцы трех видов. Описание их приводится в табл. 1.

Табл. 1. Описание образцов

Образец	Описание образца
Образец №1	Порошок желтого цвета, немагнитный; получен само-осаждением; образец получен из осадка при окислении бактериями сульфидной руды
Образец №2	Порошок желтого цвета, немагнитный; получен само-осаждением; образец получен из осадка при окислении медьсодержащей руды.
Образец №3	Порошок желтого цвета, немагнитный; получен само-осаждением; образец получен из осадка при окислении бактериями медьсодержащего шлака.

По результатам предыдущих работ установлено, что большая часть продуктов жизнедеятельности тионовых бактерий – малые частицы ионов железа со средним размером около

50 нм, но достаточно большую часть составляют и крупные частицы со средним размером примерно 250-300 нм. На рис. 5 представлено изображение полученного материала.

Образцы сушили и отжигали при различных температурах от 60 до 350 °С. В табл. 2 приведены режимы термообработки. Рентгенофазовый анализ показал, наличие в образцах трех фаз: ярозит, гетит и лепидокрокит.

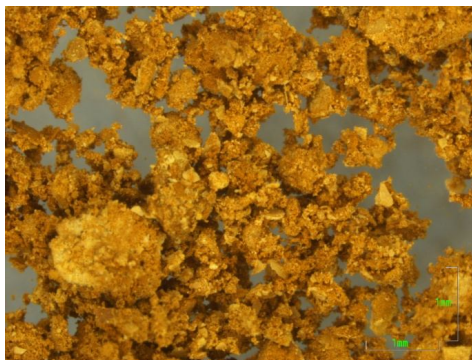


Рис. 5. Продукты жизнедеятельности тионовых бактерий

Табл. 2. Цвет образцов в зависимости от режимов термообработки

Температура отжига, С	Время отжига, мин.	Цвет порошка
60	40	желтый
80	40	желтый
100	40	Желтовато-коричневый
120	40	Желтовато-коричневый
180	40	Светло-коричневый
220	40	коричневый
280	40	Темно-коричневый
350	40	тёмно-бордовый

Суммарные потери массы образцов при отжигах довольно существенны от 10 до 50% в зависимости от температуры отжига. Можно предположить, что потери массы связаны с испарением воды и окислением атомарной серы до SO_2 .

Установлено, что насыщенность цвета определяется температурой отжига. Чем выше температура отжига, тем темнее цвет.

Англоязычная версия данной статьи опубликована в журнале *Butlerov Communications C* [16].

Выводы

1. Изучение химии микроорганизмов и полученных осадков показывают, что микробиологические процессы существенно влияют на процесс выщелачивания ценных компонентов из сульфидных руд и металлургических отходов.
2. В процессах выщелачивания сульфидного сырья большое значение имеют бактериальные окислительные процессы, протекающие при участии тионовых микроорганизмов.
3. Механизм бактериального выщелачивания сульфидов включает постоянное окисление бактериями сульфата двухвалентного железа до трехвалентного, являющегося окислителем сульфидов, что обеспечивает переход извлекаемых ионов металлов в раствор.
4. Оптимальными условиями для бактериального выщелачивания сульфидов являются подкисленная среда, температурный интервал от 20 до 35°C и постоянная аэрация раствора.
5. Полученные осадки от бактериального выщелачивания сульфидов могут быть использованы в виде пигментов для лакокрасочной промышленности.

Благодарности

Авторы выражают благодарность и глубокую признательность директору ООО НВП Центр-ЭСТАгео Башлыковой Татьяне Викторовне за предоставленный биологический материал.

Литература

- [1] Роль тионовых бактерий в выщелачивании металлов из породных отвалов на «учалинском горно-обогатительном комбинате». Ягафарова Г.Г., Кутлиахметов А.Н., Сафарова В.И., Кубарева С.Ю. *Георесурсы*. **2012**. №6(48). С.84-87.
- [2] Каравайко Г.И., Росси Дж., Агате А., Грудев С., Авакян А. Биотехнология металлов. М.: *центр международных проектов ГКНТ*. **1989**. 374с.
- [3] Волова Т.Г. Биотехнология. Новосибирск: *Издательство СО РАН*. **1999**. 252с.
- [4] Максимович Н.Г., Хмурчик В.Т., Хайрулина Е.А., Деменев А.Д. Изучение микробиологических процессов при инженерных изысканиях. *Инженерные изыскания*. **2015**. №10-11. С.28-32.
- [5] Кузякина Т.И., Хайнасова Т.С., Левенец О.О. Биотехнология извлечения металлов из сульфидных руд. *Вестник камчатской региональной организации учебно-научный центр. Серия: науки о земле*. **2008**. №12. С.76-86.
- [6] Дашко Р.Э., Алексеев И.В. К вопросу о роли биокоррозионных процессов в подземной среде мегаполисов. *Инженерная геология*. **2016**. №1. С.22-29.
- [7] Мусич Е.Г., Демихов Ю.Н. Биовыщелачивание как практический подход к экстракции металлов. *Збірник наукових праць інституту геохімії навколишнього середовища*. **2014**. №23. С.110-122.
- [8] Теляков Н.М., Дарьин А.А., Луганов В.А. Перспективы применения биотехнологий в металлургии и обогащении. *Записки горного института*. **2016**. Т.217. С.113-124.
- [9] Небера В.П., Соложенкин П.В. Проблемы биогеотехнологии. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. **1999**. №2. С.44-48.
- [10] Бактериальное выщелачивание сульфидных руд и углей. *Технология неорганических веществ и материалов*. **2005**. №3. eLIBRARY ID: 8930068
- [11] Мязин В.П., Баранов В.В. Бактериальное выщелачивание упорного золотосодержащего концентрата с оценкой тестового сорбционного цианирования остатков биоокисления. *Вестник забайкальского государственного университета*. **2015**. №1(116). С.37-43.
- [12] Ибрагимов Н.В., Седельникова Г.В., Ким Д.Х., Владыкин А.Ю., Куликов Е.В. Кучное бактериальное выщелачивание техногенных золото-медно-цинковых пиритных хвостов. В сборнике: *прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья плаксинские чтения*. **2014**. С.276-278.
- [13] Сафиуллин Р.А., Шаяхметова С.Г., Смагина Р.М. Утилизация отходов чузовского металлургического завода методом бактериального выщелачивания. *Научная дискуссия: вопросы технических наук*. **2016**. №11(39). С.31-34.
- [14] Рахманов О.Б., Солихов М.М., Аксенов А.В., Капустина А.А. Актуальность применения и перспективы использования бактериального выщелачивания упорных золотосодержащих руд и концентратов в республике Таджикистан. В сборнике: *переработка природного и техногенного сырья сборник научных трудов студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых института металлургии и химической технологии им. С.Б. Леонова. Иркутский Национальный Исследовательский Технический Университет; ответственный редактор Т.А. Подгорбунская*. Иркутск. **2016**. С.158-164.
- [15] Иванов В.И., Степанов Б.А. Применение микробиологических методов в обогащении и гидрометаллургии. М. **1960**. 314с.
- [16] D.E. Amelina, M.V. Astakhov, E.A. Ashirbaeva, D.O. Ignatov, F.S. Tabarov, A.Yu. Terehova, T.F. Shaikhutdinov, and I.I. Kochetov. The role of thionic bacteria in modern world. *Butlerov Communications C*. **2021**. Vol.1. No.1. Id.6. DOI: 10.37952/ROI-jbc-C/21-1-1-6

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications C
Advances in Biochemistry & Technologies

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-C/21-1-1-6

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-C/21-1-1-6

The role of thionic bacteria in modern world

© Daria E. Amelina,^{*} Mikhail V. Astakhov,⁺ Evgenia A. Ashirbaeva, Dmitry O. Ignatov,
Farrukh S. Tabarov, Anastaya Yu. Terehova, Talgat F. Shaikhutdinov, and Ivan I. Kochetov

Physical Chemistry Division. National University of Science and Technology MISiS.

Leninsky Prospekt, 6. Moscow, 119049. Russia. Phone: +7 (495) 638-46-64. darya.popova.11@mail.ru

^{*}Supervising author; ⁺Corresponding author

Keywords: bacterial leaching, thionic bacteria, biohydrometallurgy.

Abstract

The article considers the problems of environmental safety in the processing of metallurgical wastes. In nature, heterotrophic microorganisms are widespread, which affect minerals and rocks. Bacteria accelerate the formation of the oxidation zone and are capable of carrying out processes leading to the destruction of stockpiled slag waste. The study of the distribution of thiobacteria, their physiology and laboratory experiments on the oxidation of sulfuric ore showed that the oxidation process is led by two groups of bacteria: *Thiobacillus* and *Ferrooxidans*. The use of oxidative activity of thiobacteria leads to a reduction of alienated land due to the metallurgical waste stored on them. The paper describes the mechanism of bacterial leaching and the main growth phases of these microorganisms. The study of these processes is important for theoretical concepts of the circulation of elements on the Earth. The work shows the effect of microorganisms on Karabash slags. In addition, many microbiological processes are important for mining. At present, the main stock of Russian ores, including gold, is in indigenous sulfide deposits, these sulfide ores are the largest sources of mineral raw materials, both for precious and non-ferrous metals. The bacterial leaching of sulphide ore of the Festivalnoye deposit was investigated. It is established that in the semi-continuous bioleaching regime, complete destruction of arsenopyrite occurs, where hundreds of parts of inclusions of precious metals are often present. The article also considers the possibility of using the preliminary biooxidation of gold-containing concentrate with the use of thiobacteria.