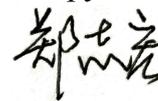


**Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»**

На правах рукописи



ЧЖЭН ЧЖИХУН

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА КУЧНОГО БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
СУЛЬФИДНЫХ РУД НА ОСНОВЕ ИНТЕНСИФИКАЦИИ СИНТЕЗА
БИОРЕАГЕНТА ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ**

специальность 25.00.13 – “Обогащение полезных ископаемых”

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

**Научный руководитель
к.т.н., в.н.с. Л.Н. Крылова**

Москва 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1 Основы и современное состояние биовыщелачивания металлов	9
1.2 Исследования иммобилизации железоокисляющих бактерий	12
1.3 Применение микроорганизмов для кучного выщелачивания сульфидных руд ...	16
Выводы по главе 1	24
Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	26
2.1 Вещественный состав руды	26
2.2 Штаммы микроорганизмов	30
2.3 Питательные среды	30
2.4 Определение физико-химических параметров	30
2.5 Оборудование и установки для исследований	31
2.6 Способ иммобилизации микроорганизмов	33
2.7 Показатели процессов иммобилизации микроорганизмов и синтеза биореагента иммобилизованными клетками	34
Выводы по главе 2	35
Глава 3. ИЗУЧЕНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЫ БИОРЕАГЕНТА	37
3.1 Структура и квантово-химические характеристики молекул реагентов	39
3.2 Теоретическая оценка взаимодействия сульфидных минералов с реагентами	47
Выводы по главе 3	49
Глава 4. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИММОБИЛИЗАЦИИ МИКРООРГАНИЗМОВ И СИНТЕЗА БИОРЕАГЕНТА ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ КЛЕТКАМИ	51
4.1 Изучение процесса иммобилизации микроорганизмов на твердых материалах- носителях	51
4.1.1 Иммобилизация микроорганизмов на пирите	51
4.1.2 Иммобилизация микроорганизмов на активированном угле	52
4.1.3 Иммобилизация микроорганизмов на цеолите и ионообменной смоле	54
4.1.4. Иммобилизация микроорганизмов на древесной стружке	56
4.2 Изучение процесса синтеза биореагента иммобилизованными микроорганизмами	58
4.2.1 Обоснование показателей синтеза биореагента	58
4.2.2 Влияние скорости и способа подачи раствора в биореактор	60
4.2.3 Влияние концентрации железа в растворе	65
4.2.4 Влияние значения рН раствора	67
4.2.5 Влияние способа и режима аэрации	68
Выводы по главе 4	72

Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КУЧНОГО БИОХИМИЧЕСКОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНОЙ МЕДНО-НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ С УЧАСТИЕМ БИОРЕАГЕНТА	74
5.1 Зависимость осаждения биореагента от значения pH	74
5.2 Определение крупности руды	76
5.3 Влияние концентрации биореагента	78
5.4 Экономическая эффективность усовершенствованного процесса кучного биовыщелачивания сульфидных руд	83
Выводы по главе 5	84
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	86
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	86
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	88
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 Свидетельство о регистрации ноу-хау	96
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 Акт испытаний	97
ПРИЛОЖЕНИЕ 3 Справка об использовании результатов	98

ВВЕДЕНИЕ

Одной из составляющих рационального природопользования является вовлечение в переработку бедных, труднообогатимых, забалансовых сульфидных руд цветных металлов, рентабельного с использованием низкочастотных способов как кучное биохимическое выщелачивание. Кучным способом с участием микроорганизмов из сульфидных и смешанных медных руд извлекается более 25% меди в мире с содержанием 0,2-2,5% меди более чем на 20 предприятиях в Чили, США, Австралии, Перу, Мексике, Китае, Мьянме и др., сульфидные медно-никелевые руды выщелачиваются на одном крупном предприятии в Финляндии и нескольких опытно-промышленных в Австралии и Китае.

В настоящее время признано, что при биовыщелачивании сульфиды металлов окисляются соединением, образуемым аэробными хемолитотрофными микроорганизмами при окислении ионов железа в растворе серной кислоты - биореагентом. Экспериментально показано, что состав и свойства биореагента отличаются от сульфата железа (III), биореагент характеризуется большей окислительной активностью при взаимодействии с сульфидами металлов [Н.В.Фомченко, М.С.Гусаков]. Квантово-химические характеристики молекулы биореагента, определяющие его свойства при взаимодействии с минералами, не изучались.

В применяемых процессах кучного биовыщелачивания сульфидных руд микроорганизмы находятся и «работают» в куче, синтез биореагента и окисление минералов происходят в рудном штабеле, проводится длительная инокуляция руды культуральной средой, для обеспечения активной жизнедеятельности микроорганизмов осуществляется аэрация всей массы руды с расходом до 0,2 м³/ч/т руды, регулирование температурой в куче и составом раствора.

Извлечение металлов при кучном биовыщелачивании сульфидных руд происходит медленно, продолжительность выщелачивания составляет 2-3 года, так как условия для жизнедеятельности микроорганизмов, создающиеся в куче, отличаются от условий интенсивного окисления сульфидов – температура, pH, концентрация биореагента. Капитальные и эксплуатационные затраты на аэрацию и регулирование температуры велики, управление параметрами биоокисления в куче сложно, дорого и не всегда эффективно. Вследствие экзотермических реакций окисления часто происходит разогрев кучи до 80°C, микроорганизмы гибнут, выщелачивание металлов прекращается, требуется повторная длительная инокуляция руды для восстановления биомассы в куче.

Для повышения эффективности, экономичности и устойчивости процесса кучного биовыщелачивания синтез биореагента необходимо осуществлять отдельно от выщелачивания руды и создавать оптимальные условия для каждого процесса. Применение сконцентрированных адсорбционной иммобилизацией на твердых материалах-носителях

микроорганизмов ускоряет синтез биореагента и повышает устойчивость клеток к изменению параметров среды. Скорость биоокисления иммобилизованной биомассой в разработанном в МИСиС способе [М.С.Гусаков] для чанового выщелачивания сульфидных концентратов 10-15 г/(лч) $[\text{Fe}^{+2}]$ недостаточна для кучного процесса, в котором применяются значительно большие объемы растворов и требуется соответственно больше объем реакторов для биоокисления, количество материала-носителя, реагентов и электроэнергии.

Для совершенствования процесса кучного биовыщелачивания сульфидных руд необходимо интенсифицировать синтез биореагента, применяемого для выщелачивания металлов, на основе углубленных исследований закономерностей, способов и режимов иммобилизации микроорганизмов на твердых материалах-носителях и биосинтеза иммобилизованными клетками, и изучить условия повышения показателей кучного выщелачивания сульфидных руд с использованием биореагента.

Актуальными задачами являются повышение эффективности, экономичности и управляемости кучного биовыщелачивания сульфидных руд, интенсификация синтеза иммобилизованными микроорганизмами биореагента-окислителя применяемого для выщелачивания цветных металлов из сульфидного минерального сырья, теоретическое обоснование повышенной окислительной активности биореагента при взаимодействии с сульфидными минералами.

Целью работы является совершенствование процесса кучного биовыщелачивания сульфидных руд на основе интенсификации синтеза биореагента иммобилизованными на твердых материалах-носителях микроорганизмами, обеспечивающего повышение эффективности, экономичности и управляемости извлечения металлов из минерального сырья.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- на основе анализа научных информационных источников определить направления исследований для совершенствования процесса кучного биохимического выщелачивания сульфидных руд;

- теоретически обосновать установленную экспериментально повышенную окислительную активность биореагента, применяемого для извлечения металлов, относительно сульфата железа (III), и эффективность взаимодействия биореагента с сульфидами металлов;

- изучить закономерности и режимы интенсификации синтеза биореагента-окислителя для выщелачивания металлов иммобилизованной биомассой железобактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans* на твердых материалах-носителях;

- изучить режимы повышения эффективности процесса кучного биовыщелачивания сульфидных руд с использованием биореагента, на примере выщелачивания упорных сульфидных медно-никелевых руд.

Научная новизна работы

1. Предложено теоретическое обоснование повышенной окислительной активности биореагента, синтезируемого железобактериями и применяемого для выщелачивания металлов из сульфидного минерального сырья, относительно сульфата железа (III), в соответствии с рассчитанными квантово-химическими характеристиками наиболее энергетически вероятных конформаций молекул, заключающееся в большем частичном заряде атома железа и меньшей энергии низшей свободной молекулярной орбитали молекулы биореагента, большей степенью переноса заряда при взаимодействии биореагента с сульфидами.

2. Установлено повышенное растворение кислорода в процессе биоокисления иммобилизованными на твердом материале-носителе микроорганизмами при протекании раствора сверху, проявляющееся в интенсификации в 3,8-8,8 раза скорости синтеза биореагента без принудительной аэрации при скорости подачи раствора 0,6-3,0 л/ч по сравнению с прокачиванием раствора снизу с аэрацией.

3. Выявлена зависимость эффективности процесса кучного биовыщелачивания сульфидных руд от концентрации биореагента-окислителя, заключающаяся в повышении извлечения металлов в раствор, снижении расхода серной кислоты и продолжительности процесса при увеличении концентрации биореагента, что позволяет повысить эффективность и экономичность извлечения металлов из руды.

Практическая значимость работы

Усовершенствован процесс кучного биовыщелачивания сульфидных руд на основе синтеза биореагента-окислителя иммобилизованными на твердом материале-носителе железобактериями, позволяющий создавать оптимальные условия для извлечения металлов из руды и получения биореагента, обеспечивающий повышение эффективности, экономичности и устойчивости процесса. Применение процесса интенсифицирует извлечение металлов и снижает расход серной кислоты по сравнению с известным кучным выщелачиванием с инокуляцией руды: извлечение никеля в раствор за 100 суток выщелачивания медно-никелевой руды крупностью -10 мм с содержанием 0,32% никеля и 0,26% меди повышается на 6,3-19,5%, меди на 5,8-24,2% при меньшем на 4,4-14,6% расходе серной кислоты.

Разработаны способ и режимы интенсификации синтеза биореагента-окислителя иммобилизованными на твердых материалах-носителях микроорганизмами в 2-3 раза до 52 г/(л ч) по $[\text{Fe}^{+2}]$ с использованием в качестве материалов-носителей цеолита и древесной стружки, без принудительной аэрации, применение которых повышает производительность и экономичность получения окислителя для кучного выщелачивания сульфидных руд.

На защиту выносятся

- теоретическое обоснование повышенной окислительной активности биореагента, применяемого для выщелачивания металлов, относительно сульфата железа (III), и эффективности взаимодействия биореагента с сульфидами металлов по рассчитанным квантово-химическим характеристикам наиболее энергетически вероятных конформаций молекул;

- установленные закономерности и режимы иммобилизации железозакисляющих микроорганизмов на твердых материалах-носителях и интенсификации синтеза биореагента-окислителя иммобилизованными микроорганизмами для извлечения металлов из сульфидных руд в зависимости от способа и режима подачи раствора в биореактор, аэрации процесса, материала иммобилизатора;

- выявленные зависимости показателей кучного биовыщелачивания сульфидных руд с участием биореагента-окислителя от параметров процесса.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлялись и обсуждались на конгрессах обогатителей стран СНГ (Москва, 2013 и 2015 гг.), на международных московских конгрессах «Биотехнология-состояние и перспективы» (Москва, 2013 и 2015 гг.), на международном совещании «Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья» (Петрозаводск, 2012 г.), на международной научно-практической конференции «Создание высокоэффективных производств на предприятиях горно-металлургического комплекса» (Екатеринбург, 2013 г.), на 12-й международной научной школе ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (Москва, ИПКОН РАН, 2015 г.).

Реализация исследований. Разработанный в диссертационной работе процесс кучного биовыщелачивания сульфидных руд по результатам укрупненных испытаний рекомендован для внедрения в проектирование предприятий по переработке бедных сульфидных руд кучным способом (акт испытаний) и использован ОАО «ГИПРОЦВЕТМЕТ» в методических рекомендациях для проектирования предприятий кучного выщелачивания сульфидных руд (справка о внедрении).

Методы исследований. Для выполнения работы использованы полуэмпирический пакет программ ChemBio3D специализированного комплекса ChemOffice и программного модуля МОРАС 2012 молекулярного компьютерного моделирования, теория граничных молекулярных орбиталей, оптические минералогические методы исследований, в том числе рентгено-флюорисцентный и спектрально-эмиссионный методы с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer Optima 7000DV, системные экспериментальные исследования.

Публикации по теме диссертации. Основные результаты диссертационной работы отражены в 10 публикациях, в том числе 2 в рецензируемых журналах рекомендованных ВАК, 6 статей и 2 тезиса в материалах российских и зарубежных научных конференций, зарегистрировано ноу-хау.

Достоверность научных выводов, положений и результатов, подтверждается применением современных методов исследований, представительным объемом экспериментальных данных, соответствием теоретических результатов и выводов с результатами экспериментальных исследований.

Личный вклад автора состоит в обобщении и анализе открытых научных информационных источников по теме диссертации; выполнении расчетов и анализе квантово-химических характеристик молекул реагентов и сульфидов металлов; планировании, подготовке и проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе результатов исследований, установлении закономерностей и зависимостей изученных процессов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и заключения, 22 таблицы, 33 рисунка, 3 приложения, список использованной литературы, включающий 102 источника.

Автор выражает благодарность за помощь при подготовке диссертации ведущему научному сотруднику Крыловой Л.Н., профессору Соложенкину П.М., профессору Адамову Э.В., проректору Восточного китайского технологического института Сан Чжэншюэ.

Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Применение микроорганизмов для выщелачивания металлов из руд и концентратов характеризуется меньшим расходом реагентов, в том числе серной кислоты, по сравнению с другими гидрометаллургическими процессами, достаточно простой реализацией, низкими капитальными и эксплуатационными затратами, повышенной скоростью осаждения в бактериальных растворах твердой фазы. Последние 40 лет активно проводятся исследования применения микроорганизмов для извлечения металлов из упорных руд, продуктов обогащения и техногенных отходов: меди, золота, цинка, никеля, кобальта, железа и др.

1.1 Основы и современное состояние биовыщелачивания металлов

Биовыщелачивание металлов основано на применении ацидофильных хемолитоавтотрофных микроорганизмов, которые в процессе эволюции приобрели способность получать и использовать для своей жизнедеятельности энергию окисления неорганических веществ – железа (II), элементарной серы и других соединений, катализировать для этого химические реакции. Для конструктивного обмена - синтеза белковых соединений, эти микроорганизмы используют углерод неорганических соединений - углекислого газа или карбонатов, что называют автотрофным питанием [1].

В биогидрометаллургии применяются бактерии родов *Acidithiobacillus* и *Leptospirillum* – преимущественно виды *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, бактерии рода *Sulfobacillus*, а также некоторые археи - представители родов *Acidianus*, *Metallosphaera*, *Sulfolobus* и *Ferroplasma* [2]. В сообществе мезофильных ацидофильных хемолитотрофных железоокисляющих микроорганизмов доминирующими являются бактерии вида *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*A. ferrooxidans*), кинетика окисления ионов Fe(II) которыми наиболее полно изучена, ускоряющих окисление железа в сотни тысяч раз. Ведущую роль *A. ferrooxidans* в бактериально-химических процессах обуславливает устойчивость к ионам тяжёлых металлов (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} и др.), низкие значения pH и высокий уровень изменчивости в экстремальных условиях среды [2, 3]. Штаммы *A. ferrooxidans* различаются размером генома, оптимальными pH и температурой, устойчивостью к ионам тяжёлых металлов и токсичных элементов, активностью окисления разных субстратов и др. [4-6]. Наиболее легким субстратом для бактерий *A. Ferrooxidans* являются ионы железа (II). Окисление железа, катализируемое бактериями, упрощенно представляют реакцией (1.1), происходящей с выделением энергии (изменение энергии Гиббса при pH 2 33 кДж/моль).



Известны данные об интенсификации окисления с участием микроорганизмов практически всех сульфидов металлов [7]. В результате микробиологического окисления ионов

железа (II) образуется биореагент-окислитель - соединения железа (III) с синтезируемыми клетками экзополисахаридами, кислотными остатками глюкуроновой кислотой [8, 9], окислительный потенциал с которым в сернокислых растворах на 80-120 мВ выше, реакционная способность больше и растворимость железа меньше, чем растворов сульфата железа (III) [10]. В соответствии с современными представлениями упорные минералы окисляются в основном биореагентом, доля взаимодействия минералов с ферментами клеток не значительна [11]. Окисление сульфидных минералов упрощенно представляют в соответствии с реакцией (1.2):



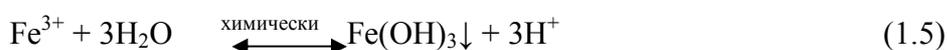
Химическое окисление минералов кислородом и кислотами происходит очень медленно по реакции (1.3).



Образующаяся при окислении сульфидов элементарная сера окисляется микроорганизмами при непосредственном контакте клетки с поверхностью серы упрощенно по реакции (1.4) с образованием серной кислоты:



При осаждении гидроксида железа из раствора сульфата железа и биореагента происходит освобождение протонов (1.5), что позволяет регулировать pH и концентрацию железа.



От температуры при биоокислении железа зависит скорость ферментативных процессов, стабильность ферментов, концентрация растворенных кислорода и углекислого газа. При низкой температуре активность бактерий замедляется, клетки становятся неспособными синтезировать высоконасыщенные жирные кислоты, входящие в состав липидов. При превышении температуры раствора выше предельной жизнедеятельность и окисление неорганических соединений бактериями прекращаются [12].

Аэробные бактерии как *A. ferrooxidans* развиваются только в присутствии свободного кислорода, кислород требуется для эндогенного дыхания и для реакции окисления железа (1.1), поэтому для поддержания активной жизнедеятельности микроорганизмов необходима принудительная аэрация [13]. Концентрация кислорода и углекислого газа при биоокислении является одним из основных параметров, определяющих рост, активность аэробных бактерий и скорость биоокисления.

Кислотность среды оказывает влияние на клетки, состояние поверхности минерала и его электродный потенциал, на растворимость химических соединений. Оптимальные значения pH для роста и размножения клеток и для окисления минералов различаются: наибольший

рост и активность бактерий наблюдается при рН 2,2-2,5, окисление минералов – при рН 1,1-1,5 [14].

В присутствии токсичных для бактерий металлов происходит ингибирование биоокисления, в результате увеличивается продолжительность выщелачивания и снижается извлечение металлов. Микроорганизмы обладают способностью адаптироваться, приобретать резистентность к ингибирующим ионам без изменения их генотипа, которые утрачиваются при изменении параметров среды [15-19].

Разработаны технологии извлечения металлов с применением мезофильных и термофильных микроорганизмов агитационным чановым [20-24], кучным и подземным выщелачиванием сульфидных руд и концентратов. Агитационное чановое выщелачивание разработано и применяется для извлечения металлов из упорных сульфидных золотосодержащих концентратов и руды «BIOX» [20], «BacTech/Mintek Process» [21], «BIONORD» [22-24], медных концентратов «BioCOP™» [25], никелевых концентратов «BioNIC™», цинковых концентратов «BioZINC™», кобальтовых концентратов [26-28]. В этих технологиях выщелачивание и биоокисление проводится в непрерывном режиме в одном объеме, где создаются условия для жизнедеятельности бактерий, продолжительность выщелачивания составляет 80-150 ч. Параметры выщелачивания ограничены условиями жизнедеятельности бактерий, концентрация бактерий не большая, так как микроорганизмы «вымываются» с потоком раствора и разрушаются при перемешивании, продукты выщелачивания ингибируют активность биомассы. Условия, при которых достигается наибольшая скорость выщелачивания металлов из минералов - температура, значение рН, концентрация Fe(III), существенно отличаются от условий, при которых бактерии активно окисляют железо [29]. Разработаны технологии чанового биовыщелачивания, в которых биоокисление проводится в отдельном аппарате от выщелачивания и создаются оптимальные условия для каждого процесса, например, выщелачивание при температуре 50-80°C и плотности пульпы Т:Ж=1:2: технологии выщелачивания медных шлаков и концентратов BRISSA™ (Испания), выщелачивания медных и медно-цинковых концентратов, упорных золотосодержащих концентратов (Россия) [30-32]. Биоокисление железа в этих технологиях осуществляется не концентрированной биомассой, поэтому скорость не превышает 1,5 г/л в час и требуется большой объем аппаратов, но продолжительность выщелачивания снижается с 80-150 до 15-50 ч. В НИТУ «МИСиС» разработана технология чанового выщелачивания сульфидных медно-никелевых концентратов биореагентом, получаемым биоокислением концентрированной биомассой бактерий иммобилизованных на нейтральных материалах-носителях в отдельном аппарате, в результате скорость биоокисления увеличивается в десятки раз и достигают 10-15 г/л в час, продолжительность выщелачивания пирротиновых медно-никелевых концентратов составляет 15-20 ч [33-35].

1.2 Исследования иммобилизации железоокисляющих бактерий

На скорость окисления железа бактериями существенно влияет концентрация клеток или количество биомассы, условия окисления - концентрация растворенного O_2 , CO_2 , значение pH, температура, присутствие ингибирующих ионов [36]. Существенное увеличение концентрации биомассы и предотвращение вымывания клеток достигается прикреплением бактерий адсорбцией на твердых материалах-носителях – иммобилизаторах, при этом скорость окисления железа микроорганизмами повышается более чем в 10 раз [33-35].

Многими исследованиями отмечаются преимущества применения прикрепленных бактерий по сравнению с неприкрепленными, свободно плавающими в растворе [37, 38]:

- увеличение периода жизнедеятельности и эксплуатации биокаталитических свойств микроорганизмов;
- снижение возможности замещения применяемых штаммов аборигенными штаммами;
- повышение резистентности бактерий к колебаниям pH и температуры, концентрации токсичных и ингибирующих ионов;
- снижение влияния на микроорганизмы механических воздействий.

Большинство исследований иммобилизации железоокисляющих микроорганизмов проводится с использованием мезофильных бактерий вида *A. ferrooxidans*, характеризующихся продолжительным сроком метаболизма и медленным ростом. Для проведения исследований бактерии выделяются из кислых рудничных вод [39-43], или культивируются из образцов коллекций банков промышленных бактерий находящиеся в национальных музеях или в институтах, занимающихся биоокислением и биогидрометаллургией [44-46].

В исследованиях иммобилизации клеток используется классическая или модифицированная питательная среда Сильвермана и Лундгрена (среда 9К), концентрация железа (II) изменяется от 3 до 20 г/л, модифицированная среда содержит меньшее количество солей, либо дополнительные соли: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, $NaVO_3$ [39], в некоторых исследованиях среда содержит меньшее количество минеральных солей, не содержит KCl и $Ca(NO_3)_2$ [45, 46].

Для иммобилизации микроорганизмов в большинстве случаев используются аппараты колонного типа, заполненные материалом-носителем одного вида, в аппарат на биоокисление раствор подается перистальтическим насосом снизу биореактора и протекает снизу вверх [42], иногда раствор подается сверху биореактора и протекает сверху вниз под действием силы тяжести [43]. В одном исследовании иммобилизация бактерий проводилась в горизонтальном аппарате с натянутой на рамы тканью из нитрона, лавсана, полипропилена, бельтинга, дорнита или других искусственных волокон, через которые прокачивался раствор [47].

Для иммобилизации бактерий применяется принудительная аэрация с подачей воздуха с

температурой окружающей среды в поступающий раствор или снизу биореактора, иногда воздух предварительно подогревается [45].

Основные факторы, влияющие на эффективность иммобилизации бактерий [38]:

- свойства бактерий, условия их культивирования, активность, концентрация;
- свойства материала-носителя, его химический состав, свойства поверхности материала;
- характеристика жидкой среды – значение pH, температура, концентрация субстрата.

Эти факторы взаимосвязаны: от свойств иммобилизатора зависит активность бактерий, прочность прикрепления бактерий и образованной биопленки, и др.; от крупности частиц материала-носителя зависит заполнение биореактора и площадь поверхности для прикрепления микроорганизмов и, соответственно, количество иммобилизованных клеток, площадь контакта биопленки на поверхности носителя.

При выборе материала-иммобилизатора учитываются следующие свойства [48]:

- инертность и нетоксичность для микроорганизмов;
- достаточная механическая прочность и химическая стабильность, устойчивость к разложению микроорганизмами;
- большая удельная поверхность, и грубая поверхность, соответствующая прикреплению микроорганизмов для образования большой концентрации иммобилизованных клеток;
- простота использования;
- небольшое сопротивление диффузии субстрата и продукта, хорошие показатели массопереноса;
- возможность длительного и многократного использования;
- низкая стоимость и доступность.

Адсорбция бактерий на натуральных неорганических материалах как кварцевый песок, булыжник, диатомит и др. ограничено из-за высокой плотности и небольшой адсорбции микроорганизмов, непрочностью их прикрепления.

Натуральные органические материалы-носители как полисахариды, целлюлоза и ее производные, агар, альгинат натрия и кальция, каррагинан и хитозан, имеют хорошую биосовместимость и не токсичны для микроорганизмов, но обладают низкой прочностью, используются и разрушаются микроорганизмами, поэтому не могут применяться для иммобилизации продолжительное время.

Большинство неорганических материалов как пористая керамика, активированный уголь, пористые стеклянные шарики, металлическая пена и др. имеют развитую пористую структуру, большую механическую прочность, нетоксичны для микроорганизмов и не разрушаются микроорганизмами, и могут долго использоваться, но эти материалы стоят довольно дорого для применения биоокисления.

Скорость биоокисления ионов железа иммобилизованной биомассой по сравнению со

свободными клетками на различных материалах повышается в десятки раз, но в основном не превышает 10-15 г/л·ч [38-55]. Скорость окисления иммобилизованной биомассой в исследованиях определяется разными способами и в разных условиях, поэтому результаты исследований сравнивать невозможно. Скорость биоокисления иммобилизованной биомассой может достигать 78 г/(л·ч) при использовании в качестве материала-носителя активированного угля [54], 31,7 г/(л·ч) - пенополиуретана [46] и 29,3 г/(л·ч) - ионообменной смолы [54], однако при низкой продуктивности биоокисления. Скорость окисления иммобилизованной биомассой зависит кроме материала-носителя от скорости протекания раствора через аппарат (скорость потока) которая определяется скоростью подачи раствора, температуры, значения рН, способа и режима аэрации, концентрации железа (II) и др. и в разных исследованиях существенно отличаться при использовании одного материала [38-56].

В процессе иммобилизации микроорганизмов скорость окисления ионов железа повышается, так как увеличивается количество окисляющих клеток на материале-носителе, после образования биопленки количество клеток заканчивается, скорость окисления ионов железа стабилизируется [51].

Количество прикрепленной к материалу биомассы зависит от условий иммобилизации – температуры и значения рН. Оптимальной температурой является 30°C и значение рН 2,0, при температуре 35°C и 40°C и значении рН 1,7 и 1,4 количество иммобилизованной биомассы значительно снижается [57].

Скорость биоокисления железа иммобилизованными бактериями зависит от температуры [45, 58] и значения рН [42, 49, 58]. При повышении температуры раствора с 20 до 30°C увеличивается скорость окисления железа иммобилизованными мезофильными бактериями, при температуре более 32°C превращение железа снижается. Иммобилизованные на твердом материале-носителе бактерии выдерживают температуру на несколько градусов выше, чем свободноплавающие в растворе [34].

Оптимальным значением рН для превращения железа (II) иммобилизованной биомассой и свободными клетками является 2,0. Рекомендуется поддерживать рН раствора при биоокислении ниже 1,8, так как от рН зависит скорость образования осадка железа (III) на поверхности материала-носителя, уменьшающего свободный объем в биореакторе. Иммобилизованные клетки, способны поддерживать высокую скорость окисления железа (II) при значении рН раствора 1,6-1,8 при этом образование осадка значительно снижается [59].

Показано, что расход воздуха существенно влияет на скорость биоокисления железа иммобилизованной биомассой. В большинстве исследований расход воздуха на биоокисление изучен при расходе 1-3 объема воздуха на 1 объем биореактора в минуту. Для достижения наибольшей скорости биоокисления расход воздуха составляет от 0,3 до 4,71 л/л/мин [42].

Скорость биоокисления повышается при уменьшении концентрации железа (II) в

исходном растворе в диапазоне 5-10 г/л [39, 43, 45, 55], при увеличении концентрации железа до 13 и 20 г/л скорость окисления значительно снижается [44]. Влияние концентрации железа в исходном растворе на снижение скорости окисления значительно возрастает при повышении скорости потока от 0,2 до 0,8 ч⁻¹ [55].

Влияние расхода раствора на скорость окисления железа иммобилизованной биомассой исследовано в диапазоне 0,11-7 ч⁻¹ с подачей раствора снизу биореактора [39, 40, 42-46, 49, 50, 52-58]. Максимальная скорость потока, при которой скорость окисления не уменьшается, не превышает обычно 1 ч⁻¹ [39-41, 49, 58], но высокая скорость биоокисления достигается в отдельных исследованиях и при 5-7 ч⁻¹ [44,45]. Показателями работы иммобилизованной биомассой являются скорость биоокисления в биореакторе, степень превращения железа (II) и скорость потока. Превращение железа (II) с увеличением скорости потока уменьшается, при этом скорость биоокисления сначала увеличивается, потом стабилизируется и затем уменьшается [41, 52, 54-56, 58], чем ниже скорость потока, тем выше степень превращения Fe(II) [58]. При увеличении скорости потока раствора образование осадка уменьшается, ингибирующая активность бактерий продукты метаболизма удаляются быстрее и скорость биоокисления возрастает до определенного предела, и в тоже время раствор быстрее протекает через биореактор, продолжительность контакта раствора с субстратом с прикрепленной на носителе биомассой уменьшается, в результате превращения железа снижается [52].

В ряде исследований отмечается образование осадка на поверхности материала при окислении иммобилизованной биомассой [39, 56, 58, 59], в осадке определено содержание ярозитов калия и аммония [39, 49, 51, 56, 59], скорость формирования осадков составляет 0,1 - 0,8 г/(л·ч) [48]. Осадок с одной стороны увеличивает шероховатость поверхности материала и способствует иммобилизации бактерий [44, 54, 57], с другой стороны - занимает часть поверхности носителя, загромождавает микропоры и проходы потоков, влияет на массоперенос субстратов и метаболитов, что может приводить к недостатку питательных веществ для роста и жизнедеятельности бактерий и снижению концентрирования клеток.

Образование ярозитов зависит от pH, температуры среды, состава и концентрации питательной среды [51, 59, 60]. Ярозиты начинают образовываться при pH более 1,6, и особенно много образуется при pH более 2,2 [60]. Для уменьшения негативного действия осадков ярозитов их количество регулируют pH среды, состав и концентрацией солей в питательной среде или удаляют с поверхности материала [56]. Для уменьшения образования осадков без существенного снижения скорости биоокисления концентрация (NH₄)₂SO₄ и K₂HPO₄ в питательной среде может снижаться до 0,5 г/л. Для восстановления эксплуатационных свойств материалов-носителей после иммобилизации и повторного использования их промывают раствором серной кислоты при pH 1,0-1,5, когда растворяются ярозиты [49, 51, 56, 58].

Таким образом, для достижения высокой скорости и продуктивности биоокисления

необходимо исследовать в более широком диапазоне параметры и режимы иммобилизации и биоокисления иммобилизованной биомассой, в частности с подачей раствора сверху биореактора, практическая организация которого проще и продуктивность биоокисления выше, чем с подачей раствора снизу биореактора.

1.3 Применение микроорганизмов для кучного выщелачивания сульфидных руд

Извлечение металлов из бедных руд, вскрышных и отвальных пород, содержащих сульфиды цветных металлов, рентабельно с использованием кучного бактериального выщелачивания, где окислитель сульфидов непрерывно регенерируется микроорганизмами. Кучное бактериальное выщелачивание металлов из медных руд применяется более 50 лет, медно-никелевых руд менее 15 лет. Компания «Kennecott Mining» в 1958 году запатентовала железобактерии *A. ferrooxidans* для выщелачивания медных руд и применила их для руды месторождения «Bingham Canyon Mine» (США) [61, 62]. В промышленном масштабе биотехнология впервые использована в 1982 году для извлечения меди на руднике *Lo Aguirre* компании *Sociedad Minera Pudahuel* (Чили) из низкосортной руды с содержанием около 1% меди с получением катодной меди по технологии SX-EW [19]. Вскоре аналогичный процесс внедрен на 17 предприятиях, в том числе на 10 рудниках Чили, а также в США, Перу, Австралии. В настоящее время с использованием кучного биовыщелачивания добывается около 25% меди на 24 предприятиях в Чили, Австралии, США, Мексике, Перу, Китае, Мьянме, Болгарии и др., работают несколько предприятий по выщелачиванию медно-никелевых руд в Австралии, Финляндии, Китае, Колумбии, Турции и др.), также извлекается цинк и золото [11, 61-92]. Особенно активно в последнее время кучное бактериальное выщелачивание медных и медно-никелевых руд исследуется и внедряется в Китае [81, 87, 75-78].

Кучному бактериальному выщелачиванию подвергаются содержащие сульфиды металлов бедная, забалансовая, отвальная руда, концентраты обогащения, и применяются запатентованные способы и разработанные в результате исследований и испытаний, которые прежде зависят от вещественного состава и текстурно-структурных особенностей выщелачиваемого минерального сырья.

Способы кучного биохимического выщелачивания руды различаются следующими параметрами и режимами:

- крупность и вид выщелачиваемого материала – дробленая руда, обесшламленная руда, агломерированная руда или концентрат обогащения, концентрат, нанесенный на основу;
- физические характеристики руды и агломератов - трещиноватость, пористость, плотность, проницаемость для растворов;
- климатические условия выщелачивания и температура, создаваемая в куче;

- состав и параметры раствора выщелачивания – концентрация серной кислоты (значение pH), концентрация ионов Fe^{+3} и Fe^{+2} , ОВП, температура, ингибирующих ионов;
- способ и степень аэрирования процесса биоокисления, расход воздуха на аэрацию;
- вид и штаммы применяемых микроорганизмов – мезофильные, умеренно-термофильные, термофильные, смесь мезофильных и термофильных бактерий, выделенные из руды аборигенные штаммы бактерий, специально выделенные и адаптированные ассоциации бактерий;
- концентрация и активность бактерий, зависящие от обеспечения условий жизнедеятельности бактерий – температуры, значения pH, концентрации растворенного кислорода и углекислого газа, состава питательных солей и др.;
- применение инокулирования и способ инокулирования кучи микроорганизмами, концентрация бактерий в инокуляте, продолжительность инокулирования;
- способ организации и отсыпки кучи, высота кучи;
- способ подготовки кучи к выщелачиванию – промывка руды раствором кислоты;
- способ ирригации кучи, режим подачи раствора на выщелачивание – орошение, затопление, просушка, расход раствора на выщелачивание, скорость протекания раствора через кучу;
- способ подготовки бактериального раствора (инокулята) для выщелачивания и способ регенерации окислителя – чановые культиваторы, аэрируемые прудки, дополнительная куча;
- продолжительность кучного выщелачивания;
- метод извлечения металлов из растворов выщелачивания – SX-EW; осаждение в виде сульфидов, гидроксидов; сорбция; цементация.

В разработанном GeoBiotics способе GEOLEACH™ выщелачивается агломерированная серной кислотой руда, которая предварительно закисляется кислотой и затем орошается бактериальным раствором, подготовленным в культиваторе с добавлением питательных солей и небольшого количества сульфидов или руды и элементной серы (рисунок 1.1).

Применяется смешанная культура железо- и сероокисляющих бактерий, включающая мезофильные, умеренно-термофильные и термофильные микроорганизмы, что позволяет бактериям сохранять жизнеспособность и окислительную активность при различной температуре от 38–42°C до 65–70°C. Температура в руде регулируется расходом воздуха на аэрацию, куча орошается раствором через форсунки с расходом 10 л/(м²×ч). Раствор выщелачивания собирается в пруды, из раствора металлы извлекаются методом SX-EW, рафинат экстракции возвращается на выщелачивание. Технология предназначена для выщелачивания руд, содержащих сульфиды различных цветных металлов [67, 68].

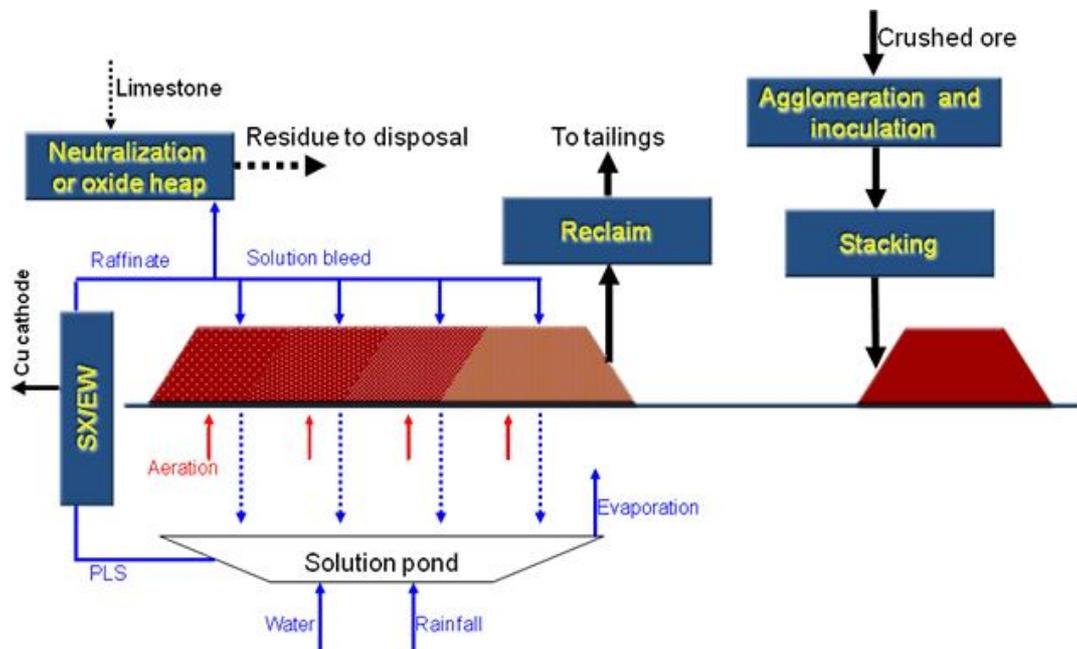


Рисунок 1.1—Схема кучного биовыщелачивания сульфидной агломерированной руды по технологии GEOLEACH™

В отличие от GEOLEACH™ в способе GEOCOAT® выщелачиваются сульфидные концентраты флотации и гравитации, содержащие медь, никель, кобальт, цинк и золото. Концентраты наносят распылением или смешиванием на куски основы слоем толщиной около 1 мм. В качестве основы применяется бедная руда или пустая порода крупностью –15+5 мм. Соотношение массы концентрата к основе составляет от 1:5 до 1:10. Куча формируется из кусков основы, которая после биоокисления отделяется от концентрата, промытая основа используется повторно. Технология испытана для выщелачивания халькопиритовых концентратов, извлечения золота из упорных арсенопиритовых концентратов и др. [69].

Для кучного выщелачивания сульфидных никелевых и медно-никелевых руд наиболее известна технология BioHeap™, разработанная и запатентованная компанией Titan Resources NL (Австралия) [70, 71]. Дробленая или агломерированная руда выщелачивается растворами, получаемыми в результате окисления железа в дополнительной куче - биологическом контакторе, сложенной из пустой породы или бедной руды для биорегенерации окислителя сульфидов, с использованием запатентованной умеренно-термофильной культуры бактерий, работающей в воде, соленость которой в 6 раз больше морской воды. Куча-контактор инокулируется бактериями, лишнее железо из раствора удаляется, обе кучи аэрируются воздухом. Размер кучи-контактора сопоставим с кучей выщелачиваемой руды. Крупность выщелачиваемой руды - 7,5 мм, породы в куче-контакторе – 50 мм, pH раствора менее 2,2, расход воздуха для аэрации куч 0,2 м³/ч/т руды, применяется смешанная культура микроорганизмов, содержащая бактерии *Sulfobacillus* и археи *Thermoplasma*, культивированные при 50–55°C и pH 1,8 [72]. В этой технологии процессы получения

биореагента и выщелачивания руды разделены. С целью поддержания концентрации железа (III) в растворе менее 10 г/л из раствора периодически осаждаются железо.

Технология BioHear успешно используется компаниями Australasian Resources Limited (Австралия), Jinchuan Group Ltd., Western Mining Stockholding Company и Baiyin Non Ferrous Metals (Китай), испытана и применяется в опытно-промышленном масштабе для кучного выщелачивания медно-никелевых руд месторождений RadioHill и MtSholl (0,49–1,04% Cu; 0,43–0,61% Ni), Шерлок Бэй (0,4% Ni, 0,09% Cu и 0,02% Co), рудника Хунеци и др. Результаты испытаний показали, что прекращение ирригации приводит к увеличению температуры в куче до 80°C, снижающейся до 40–50°C после восстановления ирригации. За 350-400 дней в раствор извлекается 88- 90%, никеля, около 50% меди [71-74].

Исследования кучного бактериального выщелачивания бедных сульфидных медных руд месторождения Dexing в Китае начаты в 1979 г. и продолжены в 1981 г., через 3 года проведены испытания по биовыщелачиванию руды массой 1000 т. Извлечение меди из руды содержащей 0,12-0,28% меди не превышало 16,6-30,0%. На основе результатов исследований спроектировано предприятие кучного биовыщелачивания медьсодержащей вскрышной породы месторождения Dexing содержащей 0,18% Cu с использованием бактерий шахтных кислых вод, извлечение меди составляет 20% [75].

Кучное биохимическое выщелачивание медной руды применяется в Китае на месторождении Zijinshan, где основными медными минералами являются ковеллин и дигенит. При выщелачивании руды крупностью минус 40 мм содержащей 0,68% меди извлечение меди за 35 дней превысило 20% [76, 77]. В 2000 г. построена пилотная установка кучного биовыщелачивания медных руд производительностью 300 т катодной меди в год, в 2002 г. установка реконструирована с получением 1000 т катодной меди в год, извлечение меди составляет 80% за 200 дней [78]. Принято решение о строительстве завода с использованием кучного биовыщелачивания руд производительностью 20 тыс.т катодной меди в год.

Компанией Jinchuan Group Ltd. (JNMC), лидирующим китайским производителем никеля, кобальта и металлов платиновой группы, и вторым по объему производства меди, исследовалось биовыщелачивание в колоннах и кучах руды месторождения никеля Jinchuan , где сосредоточено около 80% никелевых сульфидов Китая. Руда содержит 0,4–0,6% Ni, 0,2% Cu, 30–35% MgO, основные сульфидные минералы пирротин (~3,0%), пентландит (~1,5%), халькопирит (~0,7%) и пирит (~0,7%). Культивирование мезофильных бактерий *A. ferrooxidans* и *A. thiooxidans* проводилось при температуре 30–33°C и pH 1,8–2,0 на питательной среде с добавлением и 3–6% руды и постепенной адаптацией к ионам Mg. При биовыщелачивании руды в небольших колоннах при комнатной температуре извлечение никеля за 300 дней достигло 90,3%, 88,6% Co, извлечение меди не превысило 22%. Испытания кучного

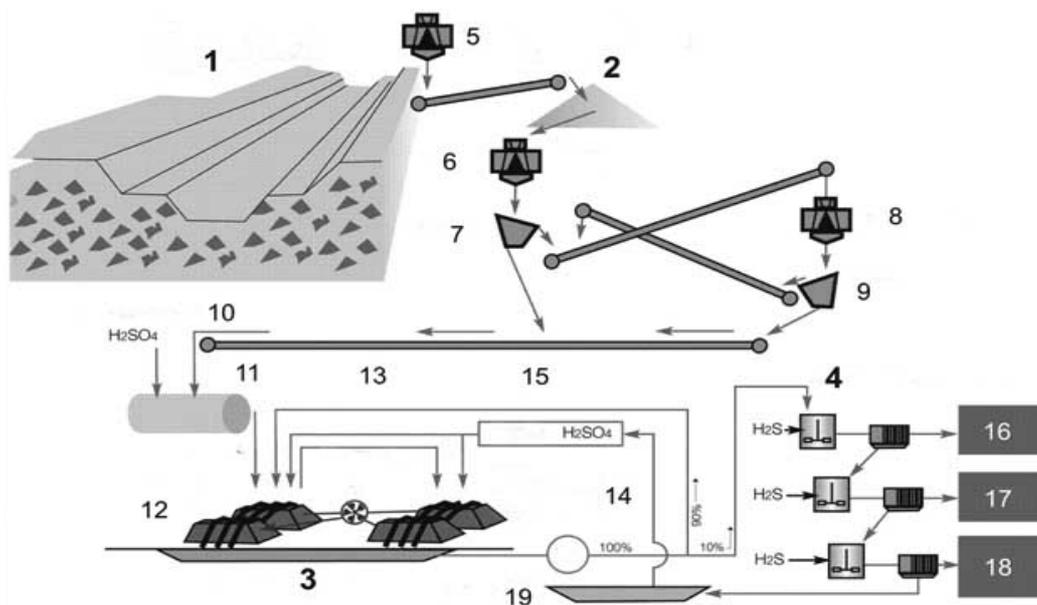
выщелачивания руды проведены аналогично технологии BioHear™, но без участия запатентованной смешанной культуры бактерий [79,80].

Проведены пилотные испытания кучного выщелачивания сульфидной никелевой руды месторождения в Mojiang County (пр. Юньнань, Китай) крупностью – 15 мм, содержащей 0,6% Ni, 0,05% Co, 0,59% As, минералы никеля герсдорфит (NiAsS) и раммельсбергит (NiAs₂), в шести кучах высотой 6-9 м руды без принудительной аэрации. После орошения бактериальными растворами pH 1,7–2,0 концентрация в продуктивных растворах составляла >2 г/л никеля, извлечение никеля и кобальта составило более 60% за год. В 2005 году построено предприятие производительностью 100 тыс.т руды в год с получением в качестве товарного продукта гидроксидов никеля и кобальта. Основными проблемами эксплуатации являются контроль концентрации железа и баланс кислоты [81].

Орошение бактериальным раствором после сернокислотного выщелачивания в течение месяца разбавленной серной кислотой при pH 1,0–1,8 медно-никелевой руды месторождения Намі (Китай), содержащей 0,4% Ni, и минералы пирротин, пентландит и халькопирит, концентрация никеля в продуктивном растворе составляет ~ 2 г/л, железа 25 г/л, извлечение никеля за 4 месяца ~35% [82,83].

Переработка бедной упорной руды крупнейшего месторождения никеля в Европе Талвиваара, находящегося в субарктической зоне на северо-востоке Финляндии, содержащей 0,27% Ni, 0,56% Zn, 0,02 % Co и 0,14% Cu, до 70% никеля содержится в пентландите, 8% в пирите и 21% в пирротине, оказалось рентабельно только с использованием кучного выщелачивания с участием микроорганизмов [84, 85]. Выщелачивание руды изучалось в течение двух десятилетий, от лабораторных исследований в колоннах до демонстрационной кучи, в результате разработана технология, построено промышленное предприятие, работающее с 2008 года [86] (рисунок 1.2).

На предприятии Talvivaara руда крупностью – 8 мм агломерированная серной кислотой орошается в кучах высотой до 8 м бактериальным раствором приготовленным в культиваторе при pH 1,8, температуре 4-20°C плотность орошения 5 дм³/м² в час с аэрацией воздухом. Особенностью технологии является применяемая ассоциация микроорганизмов и метод селективного извлечения из растворов никеля, меди, цинка и кобальта осаждением в сульфидах в результате взаимодействия с сероводородом. Количество клеток в фильтрате варьируется в интервале 10⁵–10⁸ кл/мл, в руде 10⁵–10⁷ кл/г. В промышленной куче вследствие активного окисления температура повышается до 80°C даже зимой. Извлечение никеля в раствор за 500 дней составило 92%, цинка – 82%, кобальта – 14% и меди – 2%. Низкое извлечение меди из руды исследователи объясняют электрохимическими взаимодействиями минералов [84, 87].



- 1 – открытые горные работы; 2 – дробление; 3 – кучное биовыщелачивание; 4 – извлечение металлов из растворов; 5 – первичное дробление; 6 – вторая стадия дробления; 7, 9 – грохочение;
- 8 – третья стадия дробления; 10 – агломерация; 11 – стакер (штабелеукладчик); 12 – первичные кучи; 13 – «рекламационный» восстановительный штабелеукладчик; 14 – вторичные кучи; 15 – раствор с бактериями; 16 – сульфид меди; 17 – сульфид цинка; 18 – сульфиды никеля и кобальта; 19 – пруд для оборотного рафината

Рисунок 1.2 – Технологическая схема кучного бактериального выщелачивания полиметаллической сульфидной руды на предприятии Talvivaara в Финляндии

В США кучное биовыщелачивание медных руд применяется на 5 предприятиях. Наиболее крупное предприятие Mogenci перерабатывает 88 т/сут руды с содержанием 0,28% Cu, Equatorial Toporah - 24 т/сут, Lisbon Valley – 18,3 т/сут. На руднике Пинто Вэлли с 1981 года кучным способом выщелачивают отвалы сульфидных руд с содержанием меди 0,27%, производительностью 8 тыс.т меди в год. На руднике Тайрон, принадлежащем компании Phelps Dodge Corp, кучным бактериальным выщелачиванием извлекается медь из старых отвалов, содержащих 0,77% меди в основном в халькозине. На крупнейшем в мире руднике «Бингэм Каньон» ежедневно складировается до 200 тыс. т забалансовой руды с содержанием 0,3÷0,5% меди. Медь из раствора выщелачивания извлекается цементацией при достижении концентрации 1,8 г/л. Окислитель сульфидов регенерируется бактериями в культиваторах и непосредственно в куче. Растворы в обороте очищаются от солей железа и аммония для снижения концентрации железа до 3 г/л, регулируется значение pH 1,9÷2,4. Кучному бактериальному выщелачиванию на руднике «Рам Джангл» подвергается сульфидная медная руда, содержащая 1,7% меди орошением бактериальным раствором при pH 2 с питательными солями. После выщелачивания продуктивные растворы собираются и закачиваются на кучу окисленной руды, содержащей 2,0% меди. После цементации отработанный раствор, содержащий 0,16 г/л меди, при pH 2,1÷2,2 регенерируется в бассейне микроорганизмами *A.*

ferrooxidans, и возвращается на орошение сульфидной руды. За 52 суток выщелачивания извлечение меди из сульфидной руды достигает 50%. Для улучшения аэрации орошение руды чередуется с просушками (Сильвер Белл, Бингэм Каньон США) [79, 88, 89].

Больше других стран медь производит Чили, кучное бактериальное выщелачивание сульфидных и смешанных руд применяется на 12 предприятиях, наиболее крупные - Lomas Bayas (124 т/сут руды) и Escondida Norte (110 т/сут). На медном горно-обогатительном комплексе Серро Colorado выщелачивается сульфидная медная руда, содержащая 1,04-1,39% меди, крупностью минус 10-13 мм агломерированная рафинатом экстракции. Высота куч 10 м, в сутки складывается 40 тыс.т руды. Руда в куче аэрируется по заложенным в кучу пластиковым воздуховодам. Руда в кучах орошается сначала бактериальными растворами при pH 1,8–2,5, содержащими питательные соли температуре 10–35°C, затем рафинатом экстракции, содержащим 0,3 г/л Cu, 3,2 г/л Fe и 10 г/л H₂SO₄. Расход кислоты составляет 10–15 кг/т руды, добавляется 4500 м³/сут свежей воды. Медьсодержащий раствор с концентрацией 3,2 г/л Cu и 1,5 г/л H₂SO₄ собирается в коллекторный прудок и перекачивается на установку SX-EW. Извлечение меди за 360–540 сут выщелачивания составляет 80%, производительность предприятия 126 тыс. т меди в год, себестоимость 880 долл/т меди. Кучным выщелачиванием с использованием бактерий перерабатывается смешанная руда месторождения Quebrada Blanca с содержанием меди 0,8-1,15%, крупностью 80% минус 6 мм, продолжительность 210 суток. Для обеспечения активности бактерий организована аэрация куч и подогрев зимой раствора орошения, оптимальная температура в куче 20–25°C. Кучи орошают рудными водами, содержащими бактерии, и рафинатом экстракции. На предприятии Lo Aguirre руда агломерируется раствором серной кислоты [88-90].

На руднике Кананеа принадлежащем крупнейшей мексиканской металлургической компании «Grupo Mexico» бактериальным выщелачиванием ежегодно перерабатывается до 11 тыс. т меди в год, что составляет 26% от меди, производимой компанией. Выщелачивается сульфидная руда, содержащая 0,15–0,35% меди представленной вторичными сульфидными минералами, в основном халькозином. Руда взрывается и без дробления складывается в отвалы высотой 30 м. Кучное выщелачивание отвалов руды проводится сернокислыми растворами сульфата железа при pH 1,8, в которых содержится до 10⁸ кл/мл железоокисляющих бактерий *A. ferrooxidans*. Концентрация меди в продуктивном растворе 1,8–2,0 г/л. Продолжительность выщелачивания составляет 5–6 лет до извлечения 55–60% меди [88].

В Перу с применением бактерий выщелачиваются отвалы и руда на предприятии Токепала & Суажоне (компания «Southern Peru Copper Corp.») со средним содержанием меди 0,18-0,24% производительностью 128,5 т/сут, на предприятии Cerro Verde – производительностью 63 т/сут руды с содержанием меди 0,51%. Руды Токепала содержат 80% меди в халькопирите, 13% – в халькозине, 5% – в борните и 2% – в оксидах. Руда орошается

раствором серной кислоты концентрацией 0,8 г/л с расходом 7–15 л/м²/час. Цикл выщелачивания участка длится 8 недель, затем участок оставляется для просушки в течение 24 недель. В растворе после выщелачивания отвалов концентрация меди 1,43 г/л [89].

В Мьянме функционируют два предприятия кучного бактериального выщелачивания: Letpadaung производительностью 75 т/сут руды с содержанием меди 0,4% и S&K Copper производительностью 30 т/сут руды с содержанием меди 0,29% [89].

Компанией Newmont Mining Company (США) разработана технология BIOPRO™ Process для вскрытия золота в упорных сульфидных рудах в куче с использованием бактерий перед выщелачиванием цианидом. Фирмой «Ньюмонт Голд» на месторождении «Карлин» создана демонстрационная установка кучного бактериального выщелачивания сульфидной золотосодержащей руды, где проводится отработка технологии для внедрения [91, 92].

В СССР с участием Института микробиологии испытано кучное и подземное бактериальное выщелачивание медно-цинковых руд Блявинского месторождения (1987-1989 гг.) и Николаевского рудника (Казахстан), медных руд Бошекульского месторождения (1990 г.), колчеданной руды Сафьяновского и Гайского месторождений, медных забалансовых руд Волковского и Кальмакырского месторождения (Узбекистан), отвальных руд Коунрадского рудника (Казахстан) [2, 7, 19]. В России в настоящее время кучное биовыщелачивание не применяется. На основе испытаний кучного бактериального выщелачивания песков медных хвостов флотации разработана биотехнология для обогатительной фабрики Алмалыкского ГМК (Узбекистан) с извлечением до 76% меди и из кеков биоокисления золота выщелачиванием тиосульфатом до 95% [93].

Анализ применяемых способов кучного биовыщелачивания показал, что они включают три основных передела: предварительное закисление руды раствором серной кислоты до стабилизации значения рН около 1,8-2,2; инокулирование руды (засев бактериями) орошением сернокислым раствором, содержащим приготовленную культуральную среду с бактериями, ионами железа (II) и (III), и питательными солями; выщелачивание вытекающими из руды растворами после извлечения металлов и регулирования рН. Концентрация серной кислоты в растворе орошения бактериального выщелачивания регулируется в диапазоне рН 1,8-3,0, концентрация железа (III) - в диапазоне 3-5 г/л. Для выщелачивания наиболее часто используются ассоциации мезофильных железо- и сероокисляющих микроорганизмов, в последнее время термофильных или ассоциации мезофильных и термофильных микроорганизмов, культивируемых отдельно и добавляемых в растворы орошения. При использовании подотвальных вод, содержащих небольшое количество микроорганизмов и биореагента, скорость выщелачивания низкая.

Кучному выщелачиванию подвергаются не дробленые отвальные руды, дробленые до крупности от – 300 мм до – 6 мм, с содержанием меди от 0,18% (Dexing Китай) до 2,5% (Ivan

Zar, Чили), никеля 0,27-0,61%, кобальта 0,02 %, цинка 0,56%. Руда и рудная мелочь крупностью -6-13 мм во многих способах агломерируется концентрированными растворами серной кислоты в барабанах. Скорость выщелачивания и извлечение металлов повышаются при меньшей крупности руды. Извлечение меди и никеля при кучном выщелачивании руды зависит от минерального состава руды, содержания металлов, крупности руды и условий выщелачивания.

В известных способах кучного выщелачивания биоокисление железа осуществляется микроорганизмами непосредственно в куче после инокулирования. Для активного биоокисления создаются в куче условия для жизнедеятельности микроорганизмов – температура, значение рН, концентрация растворенного кислорода и углекислого газа аэрацией воздухом всей кучи через заложенные в кучу трубы, расход воздуха составляет 0,2 м³/ч на т руды. В холодный период раствор орошения подогревается или биохимическое выщелачивание останавливается. При активном окислении и прекращении орошения температура в куче повышается до 80°С, в результате микроорганизмы гибнут и окисление останавливается. Регулирование температурой в куче руды осуществляется расходом воздуха на аэрацию.

Выводы по главе 1

В применяемых процессах кучного биовыщелачивания сульфидных руд микроорганизмы находятся и «работают» в куче, синтез биореагента и окисление минералов происходят в рудном штабеле, проводится длительная инокуляция руды культуральной средой, для обеспечения активной жизнедеятельности микроорганизмов осуществляется аэрация всей массы руды с расходом до 0,2 м³/ч/т руды, регулирование температурой в куче и составом раствора.

Извлечение металлов при кучном биовыщелачивании сульфидных руд происходит медленно, продолжительность выщелачивания составляет 2-3 года, так как условия для жизнедеятельности микроорганизмов создающиеся в куче отличаются от условий интенсивного окисления сульфидов – температура, рН, концентрация биореагента.

Процесс биовыщелачивания сульфидных руд с использованием биореагента-окислителя синтезируемого иммобилизованными микроорганизмами в отдельном аппарате с интенсификацией каждого процесса в настоящее время в биогидрометаллургических процессах извлечения металлов из сульфидных руд и концентратов не разработан.

Скорость биоокисления иммобилизованными биомассой железобактерий на твердых материалах-носителях определяется в разных условиях и различными способами, что не позволяет сравнивать их значения, в основном не превышает 10-15 г/л·ч [Fe⁺²], которая недостаточна для кучного процесса, в котором применяются значительно большие объемы

растворов и требуется соответственно больше объем реакторов для биоокисления, количество материала-носителя, реагентов и электроэнергии.

Для интенсификации процесса синтеза биореагента необходимо углубленные исследования процесса иммобилизации микроорганизмов на твердых материалах-носителях и процесса биоокисления иммобилизованной биомассой в более широком диапазоне параметров и режимов, в частности с подачей раствора сверху биореактора, практическая организация которого проще и продуктивность биоокисления выше, чем с подачей раствора снизу биореактора, проведение иммобилизации бактерий до стабилизации скорости окисления.

В применяемых процессах кучного биовыщелачивания сульфидного минерального сырья концентрация серной кислоты в растворе орошения бактериального выщелачивания регулируется в диапазоне pH 1,8-3,0, концентрация биореагента наиболее часто в диапазоне 3-10 г/л. Для выщелачивания наиболее часто используются ассоциации мезофильных железо- и сероокисляющих микроорганизмов, в последнее время термофильных или ассоциации мезофильных и термофильных микроорганизмов, которые культивируются отдельно и добавляются в растворы орошения.

Кучному выщелачиванию подвергаются не дробленые отвальные руды, дробленые до крупности от – 300 мм до – 6 мм, с содержанием меди от 0,18% (Dexing Китай) до 2,5% (Ivan Zar, Чили), никеля 0,27-0,61%, кобальта 0,02 %, цинка 0,56%. Руда и рудная мелочь крупностью -6-13 мм во многих способах агломерируется концентрированными растворами серной кислоты в барабанах.

Основными параметрами, влияющими на показатели кучного биохимического выщелачивания, являются крупность руды, концентрация серной кислоты, концентрация биореагента, показателями эффективности кучного выщелачивания являются извлечение металлов в раствор, расход серной кислоты, воздуха, продолжительность выщелачивания.

Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Вещественный состав руды

Извлечение металлов при выщелачивании зависит от вещественного и гранулометрического состава, текстурно-структурных особенностей руды. Изучение состава руды проводилось с использованием комплекса методов технологической минералогии, включая химический анализ, визуальные и оптические минералогические методы исследований, электронный микронзондовый анализ. Для исследований кучного биохимического выщелачивания использована медно-никелевая руда месторождения Южного Китая.

Для исследований использовалась бедная, тонковкрапленная и труднообогатимая сульфидная медно-никелевая руда, переработка которой традиционными методами флотационным обогащением не эффективна. Содержание никеля в руде 0,32%, в том числе сульфидного – 0,26%, меди 0,11% (таблица 2.1). Соотношение $Ni_{общ.}/Cu$ в руде составляет 3,0, $Ni_{общ.}/Co$ – 14,4, $Ni_{сульф.}/Ni_{общ.}$ - 79,5%.

Таблица 2.1 – Химический состав руды

Компоненты	Содержание, % масс.	Компоненты	Содержание, % масс.	Компоненты	Содержание, г/т
$Ni_{общ.}$	0,32	Al_2O_3	2,99	Au	<0,02
$Ni_{сульф.}$	0,26	MnO	0,21	Ag	0,9
Cu	0,11	CaO	2,59	Ru	<0,02
Co	0,02	K_2O	0,17	Rh	<0,02
S	0,79	Na_2O	0,21	Pd	<0,02
$Fe_{общ.}$	12,5	P_2O_5	0,09	Pt	<0,02
SiO_2	35,7	Cr_2O_3	0,52	Ir	<0,01
MgO	30,5	TiO_2	1,04	ппп	10,1%

Минеральный состав руды представлен упорными для выщелачивания сульфидами никеля и меди – пентландит и халькопирит, и легко выщелачиваемым пирротинном. Присутствует крупновкрапленный пирротин размером 0,3–0,7 мм, с мелко-среднезернистым пентландитом, с незначительным замещением сульфидов магнетитом и силикатами (рисунки 2.1, 2.2). Часть минералов интенсивно замещена силикатами и магнетитом с сохранением мелких реликтовых участков сульфидов с преимущественным размером 10–20 мкм (рисунки 2.3, 2.4). Степень замещения сульфидов магнетитом составляет 20%, степень замещения сульфидов силикатами – 20-25%. Доля вкрапленности минералов крупностью менее 0,05 мм составляет 40-60%.

Проба характеризуется неоднородностью орудинения: крупной, простой по морфологии вкрапленностью сульфидов, интенсивно замещенной магнетитом и вторичными силикатами.

Таблица 2.2 - Минеральный состав руды

Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Пентландит	0,8	Хлорит	3
Халькопирит	0,3	Тальк	8
Пирротин	1,8	Амфиболы	4
Пирротин моноклинный	4	Биотит	4
Магнетит	8	Карбонат	<1
Серпентин	66		

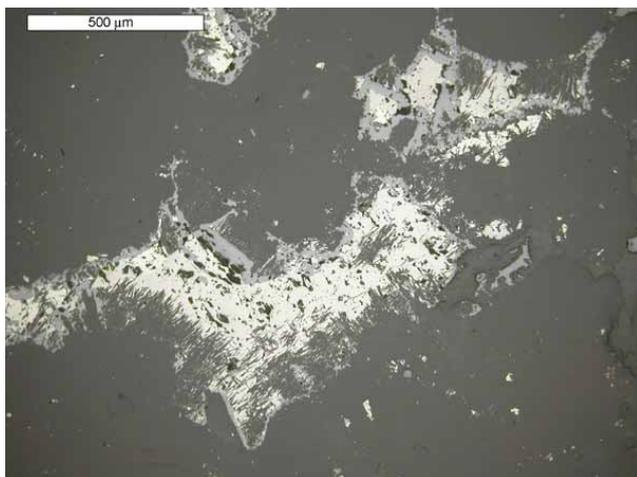


Рисунок 2.1– Крупновкрапленный пирротин с незначительным замещением сульфидов магнетитом и вторичными силикатами

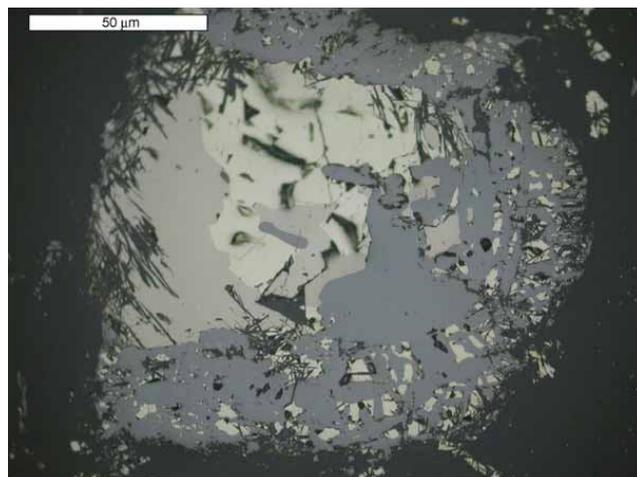


Рисунок 2.2– Крупные участки сульфидов, в том числе пентландита, не затронутые замещением магнетитом

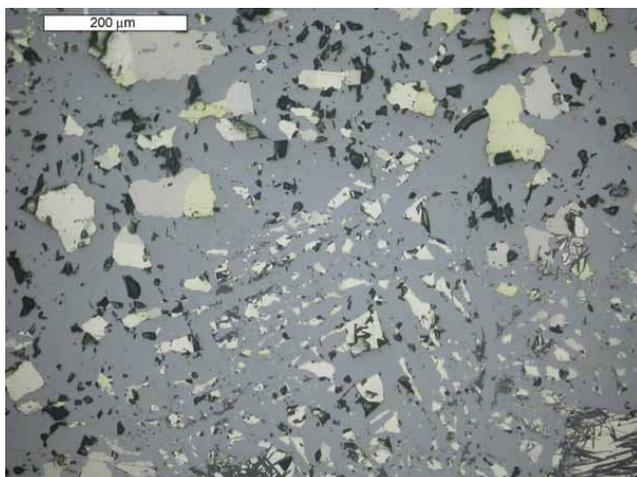


Рисунок 2.3 – Фрагмент сульфидного вкрапленника, замещенного магнетитом

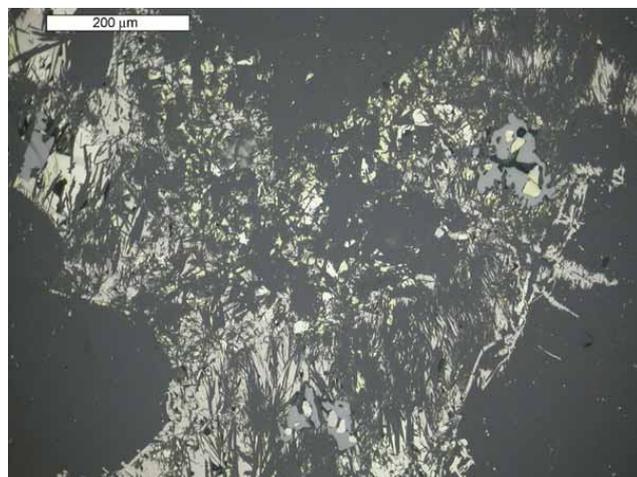


Рисунок 2.4 – Замещение сульфидов во вкрапленнике вторичными силикатами

Пентландит образует порфировидные, средне-крупнозернистые агрегаты в простых по морфологии пирротиновых вкрапленниках (рисунки 2.5, 2.6), мелкую вкрапленность в агрегатных срастаниях с пирротином и халькопиритом во вкрапленниках, интенсивно замещенных вторичными силикатами и магнетитом (рисунок 2.5), выделяется в виде тонких реликтовых зерен в магнетите (рисунок 2.7) и эмульсиевидной вкрапленности в силикатах (рисунок 2.8).

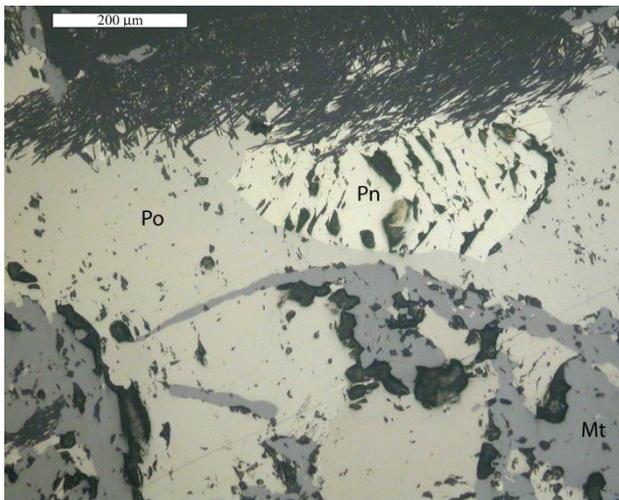


Рисунок 2.5 – Порфировидный пентландит в крупном пирротиновом вкрапленнике

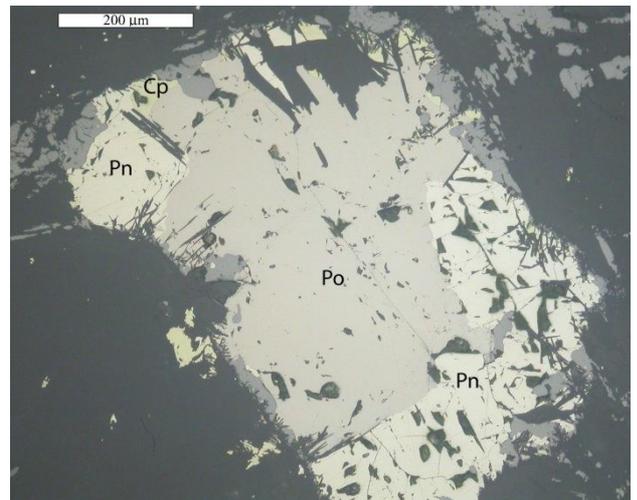


Рисунок 2.6 – Средне-крупнозернистый пентландит в краевых участках пирротинового вкрапленника. Мелкозернистый халькопирит на границе с силикатами

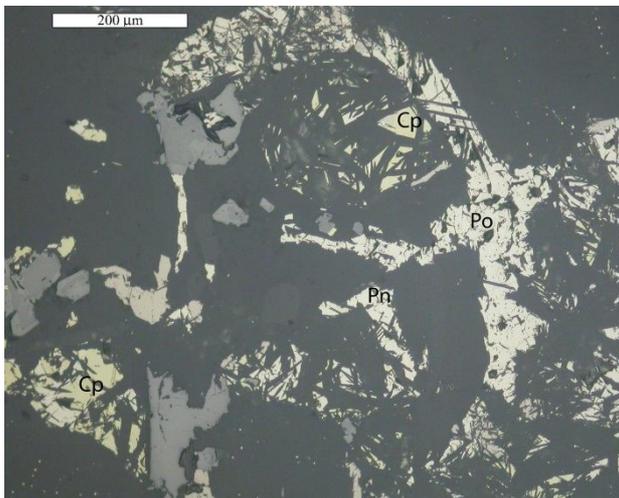


Рисунок 2.7– Интенсивное замещение пирротина, пентландита и халькопирита вторичными силикатами и магнетитом

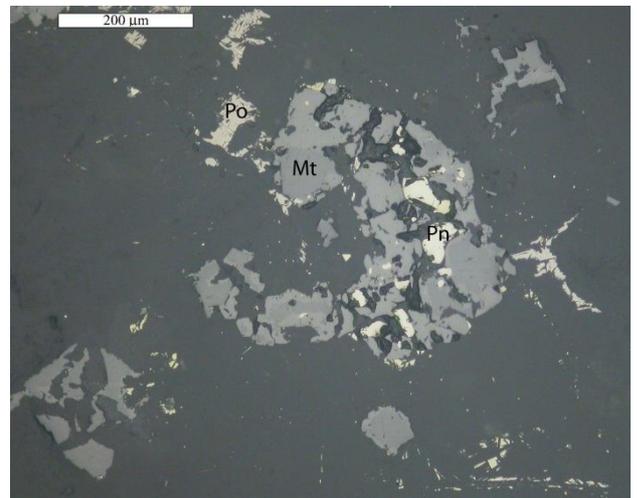


Рисунок 2.8– Реликты пентландита в магнетите

В различных морфологических разновидностях состав пентландита близок и соответствует составу вкрапленных руд в измененных перидотитах. Пирротин во вкрапленности присутствует только в гексагональной модификации, среднее отношение металл к сере составляет 0,944, халькопирит по составу близок к стехиометрическому.

По результатам гранулометрического анализа подвергнутая дроблению до минус 30 мм проба руды состоит на 80,77% из частиц крупнее 5 мм, выход класса $-30+15$ мм составляет практически половину от всей массы навески – 45,70% (таблица 2.3). По результатам рентгеноспектрального анализа установлено, что содержание никеля и меди во всех классах руды практически одинаково и изменяется в пределах 0,20 – 0,25% никеля, 0,08 – 0,10% меди. Распределение металлов и других элементов по классам крупности зависит только от выхода каждой фракции, то есть их количество снижается с уменьшением крупности (таблица 2.3).

2.2 Штаммы микроорганизмов

Для исследований использована ассоциация мезофильных ацидофильных аэробных хемолитоавтотрофных железокисляющих микроорганизмов из коллекций микроорганизмов микробиологической лаборатории Восточного технологического китайского института, с доминированием бактерий вида *Acidithiobacillus ferrooxidans* (87-94%).

Для получения энергии для жизнедеятельности хемолитотрофные микроорганизмы катализируют окисление неорганических соединений, бактерии *A. ferrooxidans* - окисление ионов железа (II) с участием кислорода. Для конструктивного обмена автотрофные микроорганизмы в качестве источника углерода используют неорганические соединения - углекислый газ или карбонаты.

2.3 Питательные среды

Для нормального роста и развития бактерий требуется наличие в растворе минеральных солей, прежде всего содержащих азот, фосфор и калий, используемых клетками в энергетическом метаболизме. Для окисления железа (II) бактериями вида *Acidithiobacillus ferrooxidans* применялась питательная среда Сильвермана и Лунгрена [7], называемая также средой 9К, имеющая следующий состав на 1 литр воды: 1 мл 1 н серной кислоты, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 3 г; KCl – 0,1 г; K_2HPO_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, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - до требуемой концентрации. Для уменьшения количества осадков элементов среды при иммобилизации микроорганизмов использовалась менее концентрированная среда 9К/2.

2.4 Определение физико-химических параметров

Значения водородного показателя (pH) и окислительно–восстановительного потенциала (Eh) раствора определялись с помощью иономера И–160МИ. Для измерения значения Eh раствора использовался измерительный электрод - платиновый электрод марки ЭТПЛ–01М, вспомогательный – хлорсеребряный электрод марки ЭСр–10103.

Влажность руды и твердых продуктов выщелачивания (кеков) определялась с использованием сушки до постоянной массы по методике ГОСТ 5180–84.

Концентрация серной кислоты в растворе определялась кислотно–основным методом титрования [94]. Концентрация железа в растворе определялась трилометрическим методом с погрешность измерения 5 % [95].

Для определения концентрации никеля и меди в растворе и твердой фазе использовались атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer Optima 7000DV (США) и спектрометр энерго-дисперсионный рентгено-флуорисцентный Ex-Calibur (США).

Учет численности микроорганизмов в растворе осуществляли методом предельных десятикратных разведений и методом прямого счета клеток под микроскопом с фазово-контрастным устройством.

Концентрация растворенного кислорода в растворах определялась оксиметром WTW Oxi 3310 (Германия) с электрохимическим датчиком DurOx 325, имеющим встроенную термокомпенсацию, измерение которого основана на электродметрическом методе. Сигнал датчика погружаемого в пульпу обрабатывается оксиметром, пределы измерений концентрации растворенного кислорода 0 – 20 мг/л, рабочий диапазон температуры от минус 5 до плюс 50°C.

Расход воздуха, поступающего в биореактор на биоокисление иммобилизованной биомассой, определялся поплавковыми ротаметрами типов РМ-04-2,5ГУЗ и РМ-2-0,25ГУЗ.

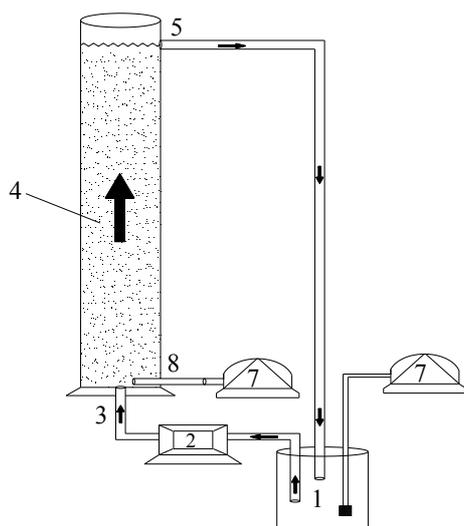
Скорость фильтрации раствора через отсыпанный слой дробленой руды определялась как объем вытекающего раствора в секунду на единицу поверхности фильтрации. Для определения скорости фильтрации руда массой 3 кг загружалась в перколяторы объемом 3 литра, высота слоя руды составляла около 600 мм. Руда в перколяторах заливалась водой до определенного уровня над поверхностью руды, затем внизу перколятора открывался кран для вытекания раствора и одновременно начиналась подача воды насосами сверху перколятора для поддержания уровня воды над рудой постоянным, и измерялся объем вытекающей в единицу времени воды из перколятора.

2.5 Оборудование и установки для исследований

Культивирование бактерий и получение инокулята для иммобилизации биомассы на материалах-носителях и орошения руды проводилось в колбах Эйленмейера с использованием термостатических шейкеров со скоростью качания 120 об/мин, обеспечивающих перемешивание, аэрацию и необходимую температуру.

Для исследований иммобилизации микроорганизмов на твердых материалах-носителях использовались биореакторы колонного типа из оргстекла объемом 1,0-1,1 л, высотой 1000 мм и внутренним диаметром 50 мм. Схема установки состоит из емкости с исходным раствором (1), насоса (2) для подачи раствора снизу (3) или сверху биореактора, биореактора (4) - аппарата колонного типа заполненного материалом-носителем (рисунок 2.9).

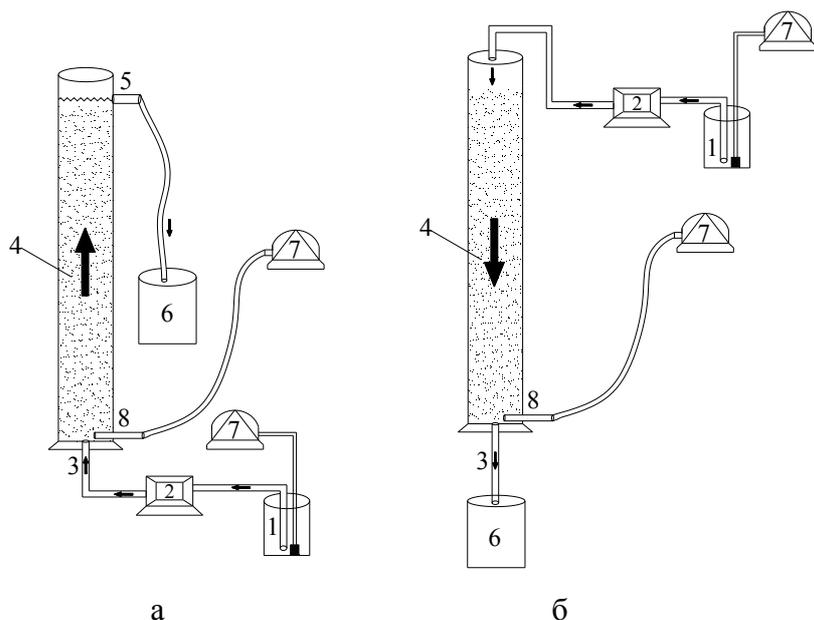
Раствор поступает снизу биореактора, протекает через биореактор снизу-вверх и вытекает сверху (5), или поступает сверху биореактора, протекает через биореактор сверху-вниз и вытекает снизу, вытекающий раствор сливается в емкость с исходным раствором (1). Воздух для аэрации подается в исходный раствор и/или в нижнюю часть (8) биореактора компрессором (7).



- 1- емкость-сборник с исходным и вытекающим раствором;
- 2 - перистальтический насос;
- 3 - вход раствора;
- 4 - биореактор колонного типа, заполненный материалом-носителем;
- 5 - выход раствора;
- 7 - компрессор воздуха;
- 8 - вход воздуха

Рисунок 2.9 – Схема установки для исследований иммобилизации бактерий на материалах-носителях

Для исследований биоокисления ионов железа в растворе серной кислоты иммобилизованной биомассой бактерий с подачей раствора в биореактор снизу использовалась установка, схема которой представлена на рисунке 2.10а, с подачей раствора в биореактор сверху – на рисунке 2.10б.

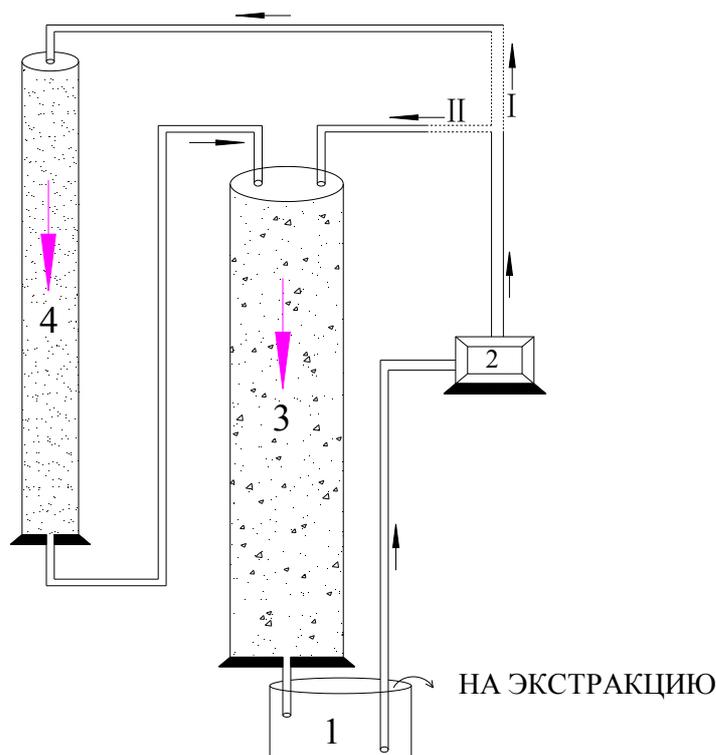


- 1 - емкость исходного раствора;
- 2 - перистальтический насос;
- 3 - вход исходного раствора (а), выход вытекающего раствора (б);
- 4 - биореактор колонного типа, заполненный материал-носителем; 5 - выход раствора;
- 6 - сборник вытекающего раствора; 7 - компрессор;
- 8 - вход воздуха

Рисунок 2.10– Схемы установок для изучения окисления ионов железа в сернокислом растворе иммобилизованной биомассой

Для исследований кучного выщелачивания руды использовалась установка, состоящая из емкости с исходным раствором биореагента, сбора и перекачки вытекающего раствора (1), насоса для подачи раствора (2), перколятора (3) в который загружается руда, биореактора (4) с иммобилизованной биомассой железooksисляющих микроорганизмов на природном цеолите крупностью $-5+2$ мм и древесной стружке крупностью $-50+5$ мм (рисунок 2.11).

Перколяторы для выщелачивания руды объемом ~ 8 л изготовлены из оргстекла, высотой 1 м, диаметром 100 мм. В перколяторы загружается 10 кг руды. Биореакторы объемом ~ 1 л изготовлены из оргстекла, высотой 0,5 м, внутренним диаметром 50 мм.



1 - ёмкость с исходным раствором биореагента и раствором после выщелачивания;
 2 - перистальтический насос; 3 - заполненный рудой перколятор;
 4 – биореактор с иммобилизованной биомассой на материале-носителе
 Рисунок 2.11 - Схема установки для исследований кучного выщелачивания руды

Предварительно на материале-носителе в биореакторе концентрируются адсорбционной иммобилизацией железooksисляющие микроорганизмы. Из сборника (1) исходный или вытекающий после выщелачивания руды раствор насосом (2) перекачивается на получение или регенерацию биореагента-окислителя в биореактор - поток I. При отсутствии в растворе ионов железа (II) он направляется на орошение руды в перколятор - поток II. В растворах, поступающих в биореактор и на орошение руды, регулируется концентрация серной кислоты и ионов железа. При накоплении в растворе выщелачивания меди и никеля часть раствора выводится на экстракцию и заменяется раствором серной кислоты.

2.6 Способ иммобилизации микроорганизмов

Для иммобилизации микроорганизмов материалы-носители загружались в биореакторы, через которые насосом подавался и многократно прокачивался исходный сернокислый раствор, состоящий из питательной среды для бактерий с железом (II) и определенного количества культуральной среды с бактериями (инокулята). Инокулят получался культивированием микроорганизмов в колбах при исходном значении рН 1,6, концентрации железа (II) в исходном растворе ~10 г/л, при культивировании значение рН повышается до 2,1. Скорость подачи раствора насосом устанавливалась с использованием мерного цилиндра и секундомера.

Для обеспечения жизнедеятельности адсорбированных микроорганизмов в исходный раствор или биореактор подавался воздух.

Иммобилизация микроорганизмов проводилась за несколько циклов до достижения стабильной скорости биоокисления. В одном цикле раствор циркулирует между емкостью и биореактором до почти полного окисления железа (II) до минимальной анализируемой концентрации ионов железа, затем раствор сливается - цикл иммобилизации завершается (рисунок 2.3). Непрерывная циркуляция раствора через биореактор обеспечивает увеличение времени контакта раствора с поверхностью материала-носителя и повышения возможности прикрепления микроорганизмов к иммобилизатору.

Новый цикл иммобилизации биомассы проводится с использованием свежего раствора. Содержание инокулята в исходном растворе уменьшается в каждом следующем цикле до достижения устойчивого увеличения скорости окисления железа, в последних циклах инокулят не добавляется. Контроль процесса иммобилизации микроорганизмов на материале-носителе осуществляется измерением концентрации ионов железа (II) в вытекающем растворе и в емкости-сборнике. Иммобилизация биомассы на носителе заканчивается после достижения стабильного увеличения средней скорости окисления железа в цикле без применения инокуляции раствора. Степень концентрирования клеток на материале-носителе и окислительная активность иммобилизованных в биореакторе микроорганизмов определялась по скорости окисления железа (II) в растворе, проходящем через биореактор.

2.7 Показатели процессов иммобилизации микроорганизмов и синтеза биореагента иммобилизованной биомассой

Показателями эффективности иммобилизации бактерий на материалах-носителях является количество иммобилизованной биомассы бактерий, прочность прикрепления микроорганизмов и ее окислительная активность, которые определяются окислением железа (II) в растворе при его протекании через аппарат с материалом. Количество клеток в течение цикла иммобилизации и в каждом следующем цикле может увеличиваться, поэтому показатель иммобилизации бактерий определялся по средней скорости окисления железа (II) за цикл иммобилизации:

$$\bar{v} = \frac{C_0 - C_1}{t_c} = \frac{\Delta C}{t_c} \quad (2.1)$$

где: \bar{v} - средняя скорость окисления железа (II) за цикл иммобилизации, г/(л·ч);

t_c - продолжительность цикла иммобилизации – разница между временем завершения цикла иммобилизации, когда окислилось более 95% железа (II) в исходном растворе и временем подачи исходного раствора, ч;

C_0 - концентрация железа (II) в исходном растворе, г/л;

c_1 - концентрация железа (II) в растворе после завершения цикла иммобилизации, г/л;

Δc - разница концентраций железа (II) в исходном растворе и в растворе после завершения цикла, г/л.

Для оценки процесса синтеза биореагента иммобилизованной биомассой, образующегося при окислении ионов железа (II), использовалась разница концентраций железа в поступающем и вытекающем из биореактора растворе, степень превращения железа в биореакторе, скорость биоокисления железа (II) в биореакторе. Показатель биоокисления «степень превращения железа» определялся по разнице концентраций железа (II) в поступающем и вытекающем растворе измеренных в данный момент деленной на концентрацию поступающего раствора $\Delta c/c_0$, в процентах. При полном окислении ионов железа (II) в биореакторе степень превращения железа составляет 100%.

Для определения скорости синтеза биореагента, биоокисления иммобилизованной биомассой автором предложены и обоснованы наиболее достоверные оценки по скорости окисления железа после установления постоянной концентрации его в вытекающем из биореактора растворе и разнице концентраций железа в поступающем и вытекающем из биореактора растворе измеренных одновременно, делённой на время протекания раствора через биореактор.

$$v = \frac{c_0 - c_1}{t} = \frac{\Delta c}{t} \quad (2.2)$$

где: v - скорость окисления железа (II) в текущий момент, г/(л·ч);

t - время, за которое раствор протекает через биореактор, определяется как время

прошедшее от начала поступления раствора в биореактор до вытекания из него, ч;

c_0 - концентрация железа (II) в растворе поступающем в биореактор в данный момент, г/л;

c_1 - концентрация железа (II) в растворе вытекающем из биореактора в данный момент, г/л;

$\Delta c = c_0 - c_1$ - разница концентраций железа (II) в поступающем и вытекающем растворе, г/л.

Выводы по 2 главе

Изучение процесса кучного биовыщелачивания сульфидной руды проводилось на примере выщелачивания бедной, тонковкрапленной и труднообогатимой сульфидной медно-никелевой руды, извлечение металлов из которой традиционными методами флотационного обогащения невозможна. Содержание никеля в руде 0,32%, в том числе сульфидного – 0,26%, меди 0,11%. Минеральный состав руды представлен упорными для выщелачивания сульфидами никеля и меди – пентландит и халькопирит, и сравнительно легко выщелачиваемым сульфидом железа пирротинном. Доля вкрапленности минералов крупностью менее 0,05 мм составляет 40-60%. Степень замещения сульфидов магнетитом составляет 20%,

степень замещения сульфидов силикатами – 20-25%.

Для исследований использована ассоциация мезофильных ацидофильных аэробных хемолитоавтотрофных железокисляющих микроорганизмов из коллекции микробиологической лаборатории Восточного технологического китайского института с доминированием бактерий вида *Acidithiobacillus ferrooxidans* (87-94%).

Для определения скорости синтеза биореагента, биоокисления иммобилизованной биомассой автором разработаны и обоснованы наиболее достоверные оценки по скорости окисления железа после установления постоянной концентрации его в вытекающем из биореактора растворе и разнице концентраций железа в поступающем и вытекающем из биореактора растворе, степени превращения железа в биореакторе, скорости биоокисления железа (II) в биореакторе.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЫ БИОРЕАГЕНТА

Физико-химические свойства веществ зависят от атомной и электронной структуры, энергетических и других квантово-химических характеристик молекул. Для понимания, объяснения и прогнозирования свойств рассчитаны и проанализированы квантово-химические характеристики молекулы биореагента, образующихся при окислении железа мезофильными микроорганизмами и применяемых для кучного выщелачивания сульфидных руд, и взаимодействия биореагента с сульфидами металлов на примере сульфидов меди.

Для исследований использованы современные пакеты программ молекулярного моделирования (ММ), в которых заложены накопленные теоретические и эмпирические знания о структуре и свойствах молекул, которые непрерывно дополняются. С использованием программ компьютерной химии рассчитываются квантово-химические характеристики молекул с точностью, часто превышающей полученные экспериментальными методами, ММ является полноправным методом химических исследований наряду с экспериментальным методом. С использованием ММ изучаются молекулярная структура и свойства веществ, конструируются соединения с полезными свойствами, преимущественно, новых лекарственных препаратов, реагентов для флотационного обогащения [97, 98]. Геометрическая структура и квантово-химические характеристики биореагента-окислителя, образуемого при окислении ионов железа (II) микроорганизмами, до настоящего времени не определялись.

Для расчета квантово-химических характеристик молекул применялся полуэмпирический пакет программ ChemBio3D специализированного комплекса ChemOffice корпорации «Cambridge Soft» (Великобритания) и полуэмпирический программный модуль МОРАС 2012 (США), включающий метод PM7, при разработке которого использованы экспериментальные данные и результаты расчетов неэмпирическими квантово-химическими методами более 9 тыс. соединений.

В ММ используется атомистический уровень описания молекулярных систем - наименьшими частицами являются атомы или небольшие группы атомов, позволяющий с наименьшей сложностью описывать системы, рассматривать большое число частиц в расчётах. Атомы представляются точечными массами с соответствующими зарядами, взаимодействие между соседними атомами включают упругие взаимодействия соответствующие химическим связям, силы Ван-дер-Ваальса, и электростатические силы.

Перед расчетом квантово-химических характеристик молекул минимизацией потенциальной, стерической (геометрической) энергии молекулы определяется наиболее

энергетически вероятная, устойчивая конформация, геометрическая структура молекулы. Потенциальная энергия молекулы представляет сумму энергетических составляющих, соответствующих отклонению от равновесных значений длин связей атомов, валентных и торсионных углах, и членов для не связанных пар атомов, соответствующих ван-дер-ваальсовым и электростатическим взаимодействиям.

С использованием пакета программ ММ рассчитаны характеристики и параметры молекул:

- термодинамические характеристики - теплота образования, суммарная энергия, энергия электронов;
- габариты молекулы, площадь, объем молекулы, декартовы координаты атомов;
- потенциал ионизации;
- энергия высшей, заполненной молекулярной орбитали - НОМО (Highest Occupied Molecular Orbital);
- энергия низшей, свободной (незаполненной) молекулярной орбитали - ЛУМО (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
- длина и углы связей между атомами;
- частичные заряды атомов и молекулярных орбиталей - заселенность электронами;
- дипольный момент молекул и др.

Для исследований использовалась теория граничных орбиталей, так как теория валентных связей не объясняет многие свойства молекул. Японским химиком-теоретиком Кеничи Фукуи показано, что на реакционную способность молекул в большее влияние оказывают не все молекулярные орбитали, а только так называемые граничные. В теории граничных орбиталей химическая реакция между двумя веществами рассматривается как перераспределение электронов между занятой электронами граничной молекулярной орбиталью молекулы одного вещества и свободной от электронов граничной орбиталью молекулы другого вещества. Рассчитанный объем, пространственная форма и энергия граничных молекулярных орбиталей могут использоваться для интерпретации и прогнозирования физических и химических свойств молекул.

Поведение молекул в химических реакциях характеризуют потенциал ионизации и сродство к электрону. Потенциал ионизации определяет количество энергии, которое нужно затратить, чтобы оторвать электрон от атома или молекулы и удалить его из сферы влияния положительно заряженного атома. Сродство к электрону атома является энергия, выделяющаяся или поглощающаяся при присоединении добавочного электрона к атому и превращения его в отрицательный ион. В соответствии с теоремой Купманса энергия НОМО молекулы

приближенно равна потенциалу ионизации, взятому с обратным знаком, а энергия LUMO – сродству к электрону.

Для объяснения свойств молекул существенное значение имеют относительные уровни граничных орбиталей: абсолютная жесткость молекул - энергетическое расстояние между предельными молекулярными орбиталями, и абсолютная электроотрицательность молекул - среднее положение между уровнями LUMO и HOMO.

Абсолютная жесткость молекул (η) определяется по формуле:

$$\eta = -[\varepsilon(LUMO) - \varepsilon(HOMO)] \quad (3.1)$$

Абсолютная электроотрицательность молекул (χ) рассчитывается по формуле:

$$\chi = -\frac{[\varepsilon(LUMO) + \varepsilon(HOMO)]}{2} \quad (3.2)$$

Абсолютная жесткость и абсолютная электроотрицательность молекул – основные параметры, используемые в принципе Пирсона «жестких и мягких кислот и оснований» (ЖМКО) (HSAB theory) для качественной оценки способности молекул к эффективному взаимодействию, предсказанию и объяснению протекания химических реакций [99].

3.1 Структура и квантово-химические характеристики молекулы биореагента

В биохимическом выщелачивании сульфидов участвуют серная кислота, сульфат железа (III) и биореагент, образуемый при окислении железа (II) аэробными мезофильными железобактериями в присутствии кислорода. Результатами исследований установлено [9], что биореагент состоит из ионов железа (III) с полисахаридами - кислотными остатками глюкуроновой кислотой, синтезируемыми микроорганизмами.

Для определения геометрической структуры биореагента необходимо определить наиболее энергетически вероятную, устойчивую конформацию молекулы глюкуроновой кислоты (эмпирическая формула $C_6H_{10}O_7$). Конформация молекулы глюкуроновой кислоты из литературных источников не известна, может иметь циклическую структуру, образующуюся при окислении глюкозы циклической структуры, или не циклическую - ациклическую [100] (рисунки 3.1, 3.2).

С использованием компьютерных программ молекулярного моделирования проведена минимизация потенциальной, стерической энергии двух возможных конформаций молекулы глюкуроновой кислоты, энергетические характеристики молекул, полученные в результате расчета, представлены в таблице 3.1, термодинамические и геометрические характеристики энергетически вероятных, устойчивых структур молекул - в таблице 3.2.

Минимальная общая стерическая энергия молекулы глюкуроновой кислоты ациклической структуры значительно меньше, чем циклической, и, следовательно, более устойчива. Отсюда следует, что наиболее энергетически вероятна ациклическая конформация глюкуроновой кислоты (рисунок 3.1).

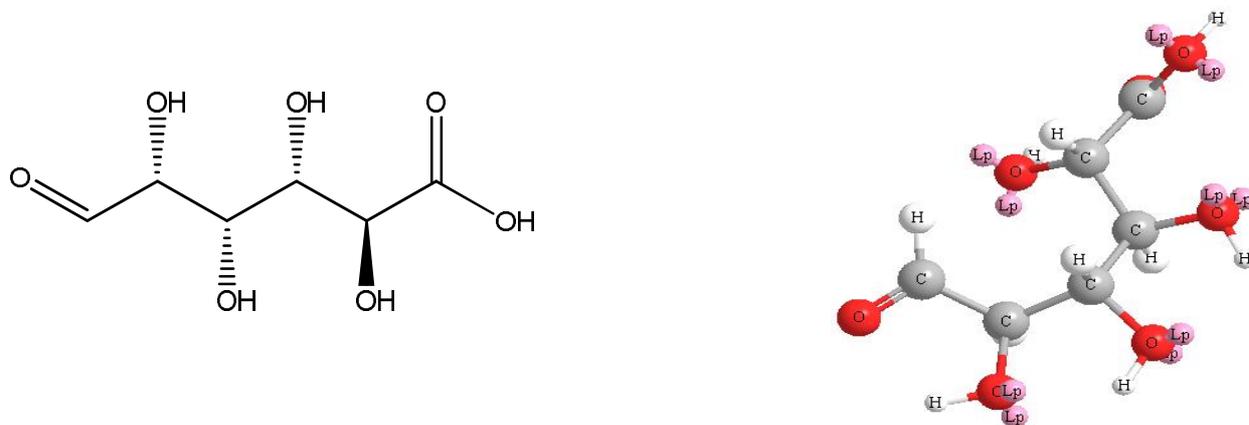


Рисунок 3.1 - Структурная формула и 3D-модель молекулы $C_6H_{10}O_7$ глюкуроновой кислоты не циклической структуры (конформация 1)

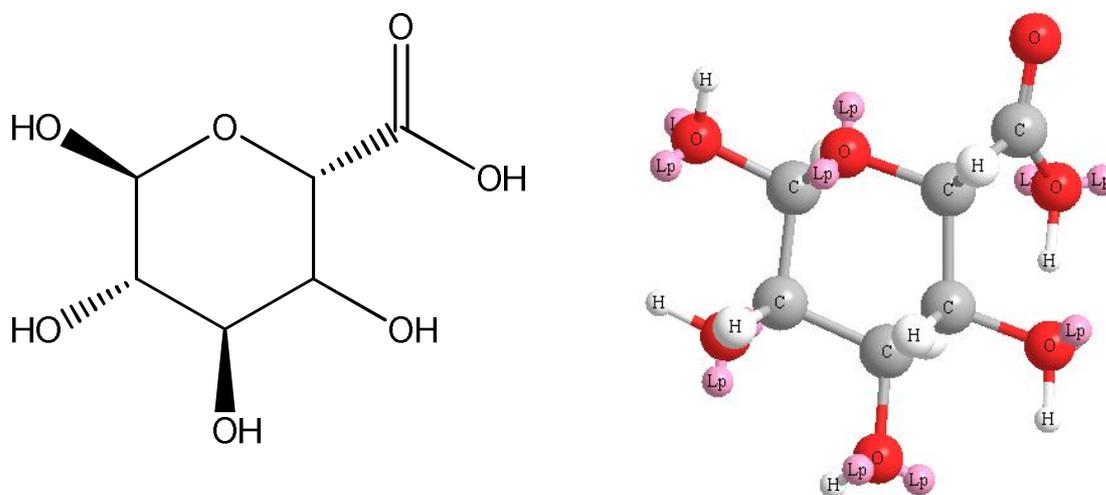


Рисунок 3.2 - Структурная формула и 3D-модель молекулы $C_6H_{10}O_7$ глюкуроновой кислоты циклической структуры (конформация 2)

Оптимизацией структуры молекулы биореагента получено, что стерическая энергия биореагента, содержащего кислотные остатки глюкуроновой кислоты ациклической конформации меньше, чем содержащая циклическую структуру (таблица 3.1, рисунки 3.3, 3.4), следовательно, наиболее энергетически вероятной является конформация молекулы биореагента, содержащая кислотные остатки глюкуроновой кислоты ациклической структуры.

Таблица 3.1 - Энергетические характеристики устойчивых структур молекул реагентов, ккал/моль

Молекула	Растяжение валентных связей	Изгиб валентных углов	Поправки на изгиб-растяжение	Внутреннее вращение	Не 1/4-ВДВ-взаимодействия	1/4-ВДВ-взаимодействия	Взаимодействие диполь-диполь	Минимум стерической энергии,
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,0096	2,2244	-0,0237	0,000	-0,0523	-3,4905	2,6327	1,300
C ₆ H ₁₀ O ₇ ациклическая	0,4485	5,7449	0,1997	2,349	-11,536	8,1176	-5,2896	0,034
циклическая	0,7984	6,6858	0,4381	5,519	-7,777	8,3086	2,2142	16,187
Fe(C ₆ H ₉ O ₇) ₃ конформация 1	6,4219	83,9953	-1,0153	28,077	72,539	41,5060	28,5431	231,524
конформация 2	275,4280	202,2267	37,7032	27,543	300,447	45,0296	34,7584	923,136

Таблица 3.2 - Геометрические и энергетические характеристики устойчивых структур молекул реагентов

Молекула	Теплота образования, ккал/моль	Общая энергия, эВ	Энергия электронов, эВ	Площадь, А ²	Объем, А ³	Отталкивание атом-атом, эВ	Потенциал ионизации, эВ	Сродство к электрону, эВ
H ₂ SO ₄	-176,867	-1385,421	-3987,510	99,37	82,10	2602,09	12,281	-0,311
Fe ₂ (SO ₄) ₃	-230,974	-4861,14	-26123,08	241,57	267,76	21261,95	10,511	-2,535
C ₆ H ₁₀ O ₇ ациклическая	-304,599	-2939,52	-15137,55	194,11	205,75	12198,03	10,689	-0,104
циклическая	-308,224	-2939,59	-15764,45	186,84	198,37	12824,85	10,505	0,483
Fe(C ₆ H ₉ O ₇) ₃ конформация 1	-813,213	-9173,06	-79238,51	543,63	642,52	70065,45	9,918	-0,503
конформация 2	-810,594	-9172,3	-92354,61	430,33	602,79	83182,38	9,808	-0,803

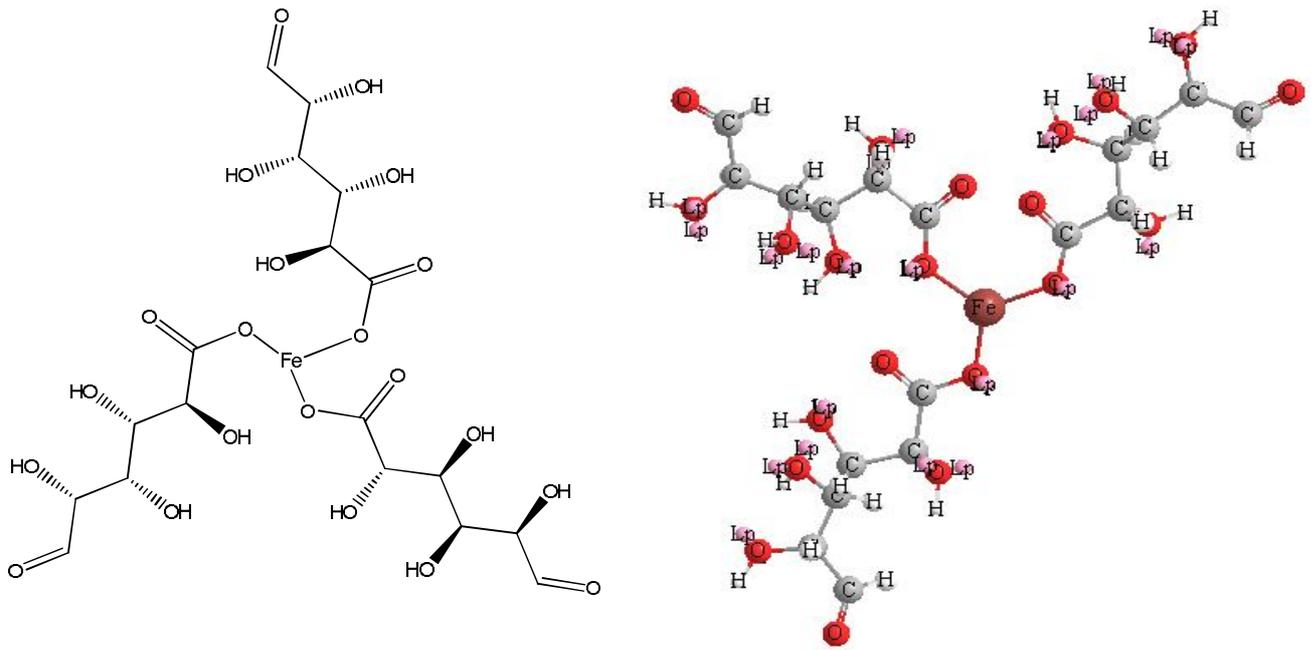


Рисунок 3.3 - Структурная формула и 3D-модель молекулы биореагента $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_3$ (1 конформация)

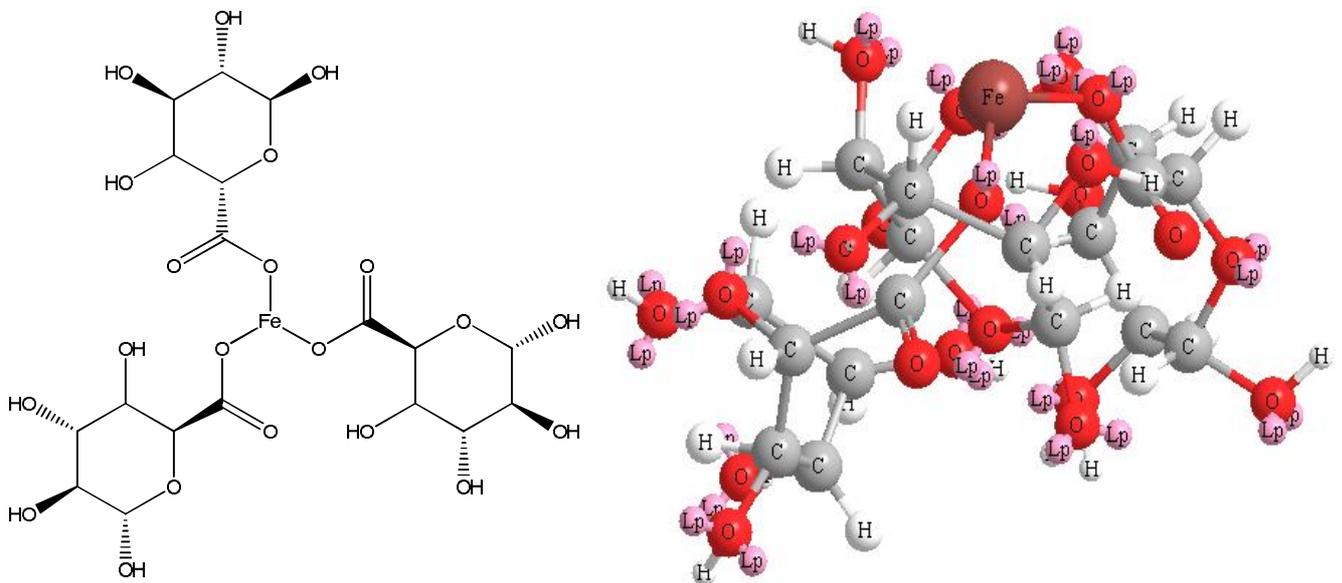


Рисунок 3.4 - Структурная формула и 3D-модель молекулы биореагента $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_3$ (конформация 2)

Теплота образования и общая энергия двух конформаций молекул биореагента практически одинаковы, у 1-й конформации молекулы биореагента энергия электронов, отталкивание атом-атом и сродство к электрону меньше, а площадь и объем молекулы - больше, и немного больше потенциал ионизации, чем у 2-й конформации (таблица 3.2).

Определенные минимизацией стерической энергии наиболее энергетически вероятные, устойчивые структуры молекул серной кислоты и сульфата железа (III) и 3D-модели представлены на рисунках 3.5, 3.6. Рассчитанные энергетические и геометрические характеристики устойчивых структур молекул реагентов представлены в таблице 3.1 и 3.2.



Рисунок 3.5 – Структурная формула и 3D-модель молекулы серной кислоты

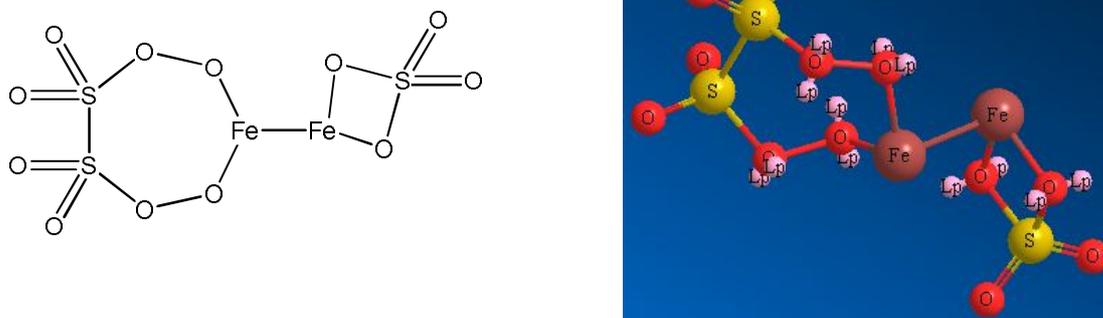


Рисунок 3.6 – Структурная формула и 3D-модель молекулы сульфата железа (III)

Потенциальная, стерическая энергия и ее составляющие (растяжение валентных связей, внутреннее вращение, ван-дер-ваальсовы взаимодействия и др.) молекулы биореагента оптимальной структуры в сотни раз больше, чем сульфата железа (III) (таблица 3.1).

Энергия граничных орбиталей молекул реагентов, абсолютная жесткость и абсолютная электроотрицательность, которые рассчитаны по формулам (3.1) и (3.2), представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Энергия граничных орбиталей, абсолютная жесткость и электроотрицательность молекул реагентов, эВ

Молекула		$E_{\text{НОМО}}$	$E_{\text{ЛУМО}}$	η	χ
H ₂ SO ₄		-12,281	-0,311	-11,97	-6,296
Fe ₂ (SO ₄) ₃		-10,511	-2,535	-7,976	-6,523
Fe(C ₆ H ₉ O ₇) ₃					
1 конформация	ALPHA	-10,125	-0,504	-7,844	-4,876
	BETA	-9,818	-0,503	-9,005	-5,306
2 конформация	ALPHA	-8,798	-0,954	-7,844	-4,876
	BETA	-9.808	-0.803	-9,005	-5,306

Из результатов расчета квантово-химических характеристик следует:

- теплота образования биореагента (1 конформация) более чем в 3,5 раза больше, чем сульфата железа (III), общая энергия больше в 1,9 раз;

- молекула биореагента имеет промежуточные орбитали ALPHA и BETA, отличающиеся одним электроном и энергией;

- энергия граничных орбиталей исследованных молекул реагентов отрицательна, молекула сульфата железа (III) имеет большую энергию орбиталей НОМО и ЛУМО;

- площадь молекулы биореагента в 2,2 раза больше, чем молекулы сульфата железа, объем больше в 2,4 раза, при количестве атомов в биореагенте большем в 9,5 раз (67 атомов и 7 атомов);

- потенциал ионизации на 6% больше, сродство к электрону в 5 раз больше у молекулы сульфата железа (III), чем молекулы биореагента.

- наибольшей абсолютной жесткостью из исследованных молекул реагентов обладает серная кислота, наибольшей абсолютной электроотрицательностью – молекула Fe₂(SO₄)₃;

- молекула биореагента характеризуется большей абсолютной жесткостью и меньшей абсолютной отрицательностью, чем молекула сульфата железа.

Рассчитаны длины связей между атомами, частичные заряды атомов, заселенность орбиталей электронами и дипольные моменты реагентов, которые представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Длина связей между атомами, частичные заряды атомов и заселенность электронами орбиталей, поляризованность молекул

№ I	Атом	Длина связи NA:I, А°	№ NA	Частичный заряд атома	Сумма зарядов орбиталей	Заряды электронных орбиталей		
						s-Pop	p-Pop	d-Pop
H₂SO₄						дипольный момент 3.150 Дебая		
1	S	0.00000000	0	2.584042	3.4160	1.10995	1.80230	0.50371
2	O	1.42358638	1	-0.814299	6.8143	1.89110	4.92320	
3	O	1.43722086	1	-0.935725	6.9357	1.89206	5.04366	
4	O	1.64045460	1	-0.808307	6.8083	1.84132	4.96698	
5	O	1.64081183	1	- 0.809299	6.8093	1.84136	4.96794	

№ I	Атом	Длина связи NA:I, А°	№ NA	Заряд атома	Сумма зарядов орбиталей	Заряды электронных орбиталей		
						s-Pop	p-Pop	d-Pop
6	H	0.97114313	4	0.391744	0.6083	0.60826		
7	H	0.97110211	5	0.391844	0.6082	0.60816		
Fe₂(SO₄)₃ дипольный момент 6.523 Дебая								
1	Fe	0.0000000	0	0.538455	7.4615	0.82453	0.08203	6.55498
2	O	1.98755419	1	-0.847007	6.8470	1.88431	4.96270	
3	O	2.02511691	1	-0.913260	6.9133	1.89799	5.01527	
4	S	1.54895492	2	2.563803	3.4362	1.15682	1.79591	0.48346
5	O	1.40619229	4	-0.703457	6.7035	1.88820	4.81525	
6	O	1.59343947	4	-0.909195	6.9092	1.88224	5.02695	
7	Fe	2.82242694	1	0.905013	7.0950	0.76904	0.34005	5.98590
8	O	1.74921616	7	-0.157284	6.1573	1.92966	4.22763	
9	O	1.76028570	7	-0.198759	6.1988	1.93060	4.26816	
10	O	1.43999431	9	-0.489875	6.4899	1.94629	4.54358	
11	O	1.45135295	8	-0.514552	6.5146	1.94764	4.56691	
12	S	1.69248822	11	1.899216	4.1008	1.31032	2.18179	0.60867
13	O	1.42549643	12	-0.751791	6.7518	1.89240	4.85939	
14	O	1.43066802	12	-0.800182	6.8002	1.89210	4.90808	
15	S	1.69674666	10	1.906333	4.0937	1.30581	2.17611	0.61175
16	O	1.42820943	15	-0.759148	6.7591	1.89308	4.86607	
17	O	1.42463267	15	-0.768308	6.7683	1.89133	4.87698	
Fe(C₆H₉O₇)₃ дипольный момент 3.240 Дебая								
1	C	0.00000000	0	0.648229	3.3518	1.11764	2.23413	
2	C	1.52248549	1	0.055055	3.9449	1.10472	2.84023	
3	C	1.55257468	2	0.065645	3.9344	1.10660	2.82775	
4	C	1.56497794	3	0.063921	3.9361	1.10685	2.82923	
5	C	1.55258339	4	-0.038926	4.0389	1.11603	2.92290	
6	C	1.53290855	5	0.282158	3.7178	1.16508	2.55276	
7	O	1.19864552	1	-0.400487	6.4005	1.87629	4.52419	
8	O	1.35302861	1	-0.721508	6.7215	1.84908	4.87243	
9	O	1.20345326	6	-0.405027	6.4050	1.87808	4.52695	
10	O	1.41015410	5	-0.526381	6.5264	1.85202	4.67436	
11	O	1.40484365	4	-0.513971	6.5140	1.84988	4.66409	
12	O	1.39862179	3	-0.477067	6.4771	1.85634	4.62073	
13	O	1.41442392	2	-0.496408	6.4964	1.85491	4.64150	
14	C	4.86541573	1	0.614902	3.3851	1.13218	2.25292	
15	C	1.51234274	14	0.066045	3.9340	1.10117	2.83278	
16	C	1.55361887	15	0.070883	3.9291	1.10621	2.82291	
17	C	1.56424793	16	0.061601	3.9384	1.10612	2.83228	
18	C	1.55274802	17	-0.037905	4.0379	1.11578	2.92213	
19	C	1.53308376	18	0.278649	3.7214	1.16475	2.55660	
20	O	1.27491467	14	-0.452689	6.4527	1.87378	4.57891	
21	O	1.29993698	14	-0.565441	6.5654	1.87498	4.69046	
22	O	1.20321287	19	-0.399782	6.3998	1.87818	4.52160	
23	O	1.40984430	18	-0.525165	6.5252	1.85187	4.67330	
24	O	1.40403186	17	-0.511646	6.5116	1.84996	4.66169	
25	O	1.39645078	16	-0.472797	6.4728	1.85503	4.61776	

№ I	Атом	Длина связи NA:I, А°	№ NA	Заряд атома	Сумма зарядов орбиталей	Заряды электронных орбиталей		
						s-Pop	p-Pop	d-Pop
26	O	1.41581814	15	-0.494103	6.4941	1.85632	4.63778	
27	C	4.56040658	1	0.669062	3.3309	1.12264	2.20829	
28	C	1.53109072	27	0.049177	3.9508	1.10674	2.84408	
29	C	1.55208872	28	0.082339	3.9177	1.10387	2.81379	
30	C	1.56922050	29	0.054975	3.9450	1.10776	2.83727	
31	C	1.55325071	30	-0.037529	4.0375	1.11613	2.92140	
32	C	1.53260388	31	0.281434	3.7186	1.16542	2.55315	
33	O	1.19870354	27	-0.440315	6.4403	1.87594	4.56438	
34	O	1.34896765	27	-0.641747	6.6417	1.83350	4.80824	
35	O	1.20357400	32	-0.408399	6.4084	1.87798	4.53042	
36	O	1.41001464	31	-0.524486	6.5245	1.85196	4.67253	
37	O	1.40263496	30	-0.496404	6.4964	1.85101	4.64540	
38	O	1.39328072	29	-0.463179	6.4632	1.85179	4.61139	
39	O	1.41252015	28	-0.501652	6.5017	1.85385	4.64780	
40	Fe	1.84726373	8	1.159489	6.8405	0.63815	0.24662	5.95574
41	H	1.12137955	2	0.153766	0.8462	0.84623		
42	H	1.11915778	3	0.136581	0.8634	0.86342		
43	H	1.11538379	4	0.128533	0.8715	0.87147		
44	H	1.11629289	5	0.151912	0.8481	0.84809		
45	H	1.09425892	6	0.124390	0.8756	0.87561		
46	H	0.98799482	10	0.341024	0.6590	0.65898		
47	H	0.98683344	11	0.341540	0.6585	0.65846		
48	H	0.99086500	12	0.334745	0.6653	0.66525		
49	H	0.97976998	13	0.306070	0.6939	0.69393		
50	H	1.12265705	15	0.153669	0.8463	0.84633		
51	H	1.11876035	16	0.141947	0.8581	0.85805		
52	H	1.11543026	17	0.126381	0.8736	0.87362		
53	H	1.11625134	18	0.152887	0.8471	0.84711		
54	H	1.09410141	19	0.122477	0.8775	0.87752		
55	H	0.98825646	23	0.342366	0.6576	0.65763		
56	H	0.98741931	24	0.343731	0.6563	0.65627		
57	H	0.99135609	25	0.342047	0.6580	0.65795		
58	H	0.98135776	26	0.314102	0.6859	0.68590		
59	H	1.12634247	28	0.140369	0.8596	0.85963		
60	H	1.11875381	29	0.129982	0.8700	0.87002		
61	H	1.11471875	30	0.124614	0.8754	0.87539		
62	H	1.11612895	31	0.151042	0.8490	0.84896		
63	H	1.09416515	32	0.122046	0.8780	0.87795		
64	H	0.98758428	36	0.339259	0.6607	0.66074		
65	H	0.98668292	37	0.335594	0.6644	0.66441		
66	H	0.99050369	38	0.339397	0.6606	0.66060		
67	H	0.97998239	39	0.308980	0.6910	0.69102		

Дипольный момент молекулы сульфата железа в 2 раза больше, чем молекулы биореагента, эта молекула более полярна, и менее симметрична, чем молекулы биореагента, что визуализируется на рассчитанной структуре молекулы (рисунок 3.6).

Рассчитанные частичные заряды атомов в молекулах не соответствуют валентностям: заряд атомов серы положителен и в серной кислоте составляет 2,58, в сульфате железа - 2,6 и 1,9. Частичные заряды атомов железа в сульфате железа различается почти в 2 раза 0,54 и 0,91 и каждый меньше, чем в молекуле биореагента 1,15.

В молекуле сульфата железа наименее прочная связь между атомами железа, так как длина связи наибольшая 2,8 ангстрем, и между кислородом и железом – длина связи около 2,0 ангстрем, остальные связи почти одинаково прочные, длина связей в диапазоне 1,4-1,78. В молекуле биореагента наименее прочная связь у атомов углерода 14 и 25 с атомом углерода 1 - 4,56 и 4,86 ангстрем. Связь атома железа с кислородом в биореагенте менее прочная (длина связи 1,85 ангстрем), чем у одного атома железа с атомами кислорода в сульфате железа (длина 1,75 и 1,76), но более прочная, чем у второго атома железа с атомами кислорода в сульфате железа (1,99 и 2,025 ангстрем).

Более высокая окислительная активность биореагента по сравнению с сульфатом железа может объясняться более высоким частичным зарядом атома железа в молекуле биореагента и возможно менее прочной связью атома железа с атомами кислорода.

Биореагент в соответствии с принципом Пирсона ЖМКО относится к более жесткой кислоте Льюиса, акцептору электронов, чем сульфат железа (III), так как молекула биореагента менее поляризована и характеризуется меньшей абсолютной электроотрицательностью и значительно большим размером – в 2 раза больше объем.

3.2 Теоретическая оценка взаимодействия сульфидных минералов с реагентами

Наиболее энергетически вероятные конформации молекул, энергия граничных молекулярных орбиталей, абсолютная жесткость и электроотрицательность сульфидных минералов присутствующих в рудах подвергаемых биовыщелачиванию определены в работах профессора П.М. Соложенкина [101] (таблица 3.5).

Молекулы наиболее упорных минералов пентландита, халькопирита и пирита характеризуются почти в 2 раза меньшей энергией высшей, заполненной молекулярной орбитали НОМО, значительно меньшими значениями абсолютной жесткости и электроотрицательности, по сравнению с молекулами легко выщелачиваемых - пирротина и вторичных сульфидов меди - халькозин и ковеллин (таблица 3,5).

Таблица 3.5 – Квантово-химические характеристики сульфидов металлов, эВ

Минерал	$E_{\text{НОМО}}$	E_{LUMO}	η	χ
Халькопирит $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ (циклическая модель)	-7,369	-6,865	- 0,504	-7,117
Пентландит $\text{Ni}_9\text{Fe}_9\text{S}_8$	-5,964	-2,769	- 3,195	- 4,367
Пирит FeS	-7,664	-7,175	- 0,489	- 7,420
Халькозин Cu_2S	-14,165	-6,035	- 8,13	- 10,1
Ковеллин $\text{Cu}_2\text{CuS}_2\text{S}$	-13,914	-3,237	- 10,677	- 8,576
Пирротин Fe_7F_8	-8,900	-3,358	- 5,542	- 6,129

В соответствии с теорией граничных молекулярных орбиталей (МО) взаимодействие двух молекул происходит при переходе электрона с высшей занятой орбитали НОМО молекулы донора на низшую незаполненную орбиталь LUMO молекулы акцептора. Реакция между молекулами более вероятна, образующийся комплекс или соединение тем устойчивее, чем выше энергия НОМО донора и чем ниже энергия LUMO акцептора, то есть чем больше разница этих энергий.

По разнице уровня энергии НОМО молекул сульфидов и уровня энергии LUMO молекул реагентов следует, что более активно с реагентами взаимодействуют вторичные минералы меди и пирротин, чем первичные сульфиды (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Оценка эффективности взаимодействия молекул реагентов с минералами

Реагент В - акцептор	Неорганические реагенты		Биореагент $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_3$ устойчивая конформация	
	H_2SO_4	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$	ALPHA	BETA
Минерал - донор	Разница уровней энергии НОМО сульфида и LUMO реагента			
Халькопирит (циклическая модель)	7,0580	4,834	6,865	6,866
Пентландит	5,653	3,429	5,46	5,461
Пирит	7,353	5,129	7,16	7,159
Халькозин	13,854	11,63	13,661	13,662
Ковеллин	13,603	13,41	13,41	13,411
Пирротин	8,589	6,365	8,396	8,397
	Степень переноса электрона от сульфида			
Халькопирит (циклическая модель)	0,066	0,07	0,2684	0,1904
Пентландит	0,027	0,093	0,146	0,127
Пирит	0,090	0,106	0,305	0,223
Халькозин	0,189	0,222	0,327	0,2797
Ковеллин	0,101	0,110	0,1997	0,166
Пирротин	0,010	0,029	0,094	0,057

При взаимодействии сульфидов с биореагентом разница НОМО и LUMO больше, чем с сульфатом железа (III), что может служить объяснением большей окислительной активности биореагента по сравнению с сульфатом железа (III).

Количественная оценка реакционной способности взаимодействия молекул А и В зависит от перехода заряда от молекулы донора В к молекуле акцептору А, и оценивается также как разница значений абсолютной электроотрицательности молекул деленная на сумму абсолютной жесткости молекул, и называется степень переноса заряда (ΔN):

$$\Delta N = \frac{(\chi_A - \chi_B)}{(\eta_A + \eta_B)} \quad (3.3)$$

Степень переноса заряда при взаимодействии сульфидных минералов с серной кислотой меньше, чем с сульфатом железа (III), и с биореагентом существенно больше, чем с сульфатом железа (III). Заметно большей степенью переноса заряда характеризуется биореагент с промежуточной орбиталью ALPHA, чем BETA. Установленная экспериментально повышенная окислительная активность биореагента по сравнению с сульфатом железа может объясняться большей степенью переноса заряда.

Выводы по главе 3

Исследованиями впервые установлена структурная формула и квантово-химические характеристики наиболее вероятной, устойчивой конформации молекулы биореагента, синтезируемого железокисляющими микроорганизмами и применяемого для выщелачивания сульфидного минерального сырья, дано теоретическое обоснование повышенной окислительной активности биореагента относительно сульфата железа (III) при взаимодействии с сульфидными минералами и квантово-химическое обоснование упорности сульфидных минералов при выщелачивании с использованием реагентов.

Наиболее энергетически вероятная, устойчивая конформация молекулы биореагента, соответствующая минимуму потенциальной, стерической энергии молекулы, содержит кислотные остатки глюконовой кислоты ациклической структуры.

Большая окислительная активность биореагента по сравнению с сульфатом железа (III) при взаимодействии с сульфидными минералами, установленная экспериментально, в соответствии с рассчитанными с использованием пакета программ компьютерного молекулярного моделирования квантово-химическим характеристикам наиболее вероятных, устойчивых конформаций молекул обусловлена большим частичным зарядом атома железа и меньшей энергией низшей свободной молекулярной орбитали молекулы биореагента, большей степенью переноса заряда при взаимодействии молекул сульфидных минералов с биореагентом, чем с сульфатом железа.

Потенциальная, стерическая энергия и ее составляющие (растяжение валентных связей, внутреннее вращение, ван-дер-ваальсовы взаимодействия и др.) молекулы биореагента оптимальной структуры в сотни раз больше, чем сульфата железа (III).

Рассчитанные частичные заряды атомов в молекулах биореагента и сульфата железа не соответствуют валентностям.

Молекула биореагента менее поляризована - дипольный момент в 2 раза меньше, имеет меньшую абсолютную электроотрицательность и в 2 раза больший объем, чем молекула сульфата железа (III) и в соответствии с принципом Пирсона ЖМКО и квантово-химическим параметрам относится к более жесткой кислоте Льюиса, акцептору электронов.

Упорность минералов пентландита, халькопирита и пирита может обосновываться почти в 2 раза меньшей энергией высшей, заполненной молекулярной орбитали НОМО, значительно меньшими значениями абсолютной жесткости и электроотрицательности молекул упорных минералов, по сравнению с молекулами легко выщелачиваемых минералов – пирротина, халькозина и ковеллина.

При взаимодействии сульфидов с биореагентом разница НОМО и LUMO больше, чем с сульфатом железа (III), что может служить объяснением большей окислительной активности биореагента по сравнению с сульфатом железа (III).

Степень переноса заряда - количественная оценка эффективности взаимодействия молекул, сульфидных минералов с серной кислотой меньше, чем с сульфатом железа (III), и с биореагентом существенно больше, чем с сульфатом железа (III), и может служить объяснением повышенной окислительной активности биореагента по сравнению с сульфатом железа.

Глава 4. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИММОБИЛИЗАЦИИ МИКРООРГАНИЗМОВ И СИНТЕЗА БИОРЕАГЕНТА

Адсорбционная иммобилизация железooksисляющих микроорганизмов на твердом неподвижном материале-носителе позволяет значительно сконцентрировать клетки и повысить скорость биоокисления и получения биореагента, прикрепленные клетки не «вымываются» из процесса и не подвергаются сильным механическим воздействиям, увеличивается период их жизнедеятельности и эксплуатации биокаталитических свойств, повышается резистентность микроорганизмов к действию инактивирующих факторов, таких как кислотность, температура, ионов токсичных металлов. В аппарате с иммобилизованными микроорганизмами проще создать условия для интенсивного окисления с получением биореагента и сохранить биохимическую активность бактерий, что повышает устойчивость и управляемость процесса, продуктивность и производительность получения биореагента.

Повышение экономичности и продуктивности получения биореагента иммобилизованной биомассой для кучного биохимического выщелачивания сульфидных руд достигается интенсификацией процесса биоокисления. Анализ проведенных исследований иммобилизации бактерий и биоокисления иммобилизованной биомассой показал, что скорость процесса определяется различными способами и в основном не превышает 10-20 г/ч, не изучено влияние продолжительности иммобилизации, подачи раствора сверху биореактора, влияние способа аэрации на процесс биоокисления и др..

4.1 Изучение иммобилизации микроорганизмов на твердых материалах-носителях

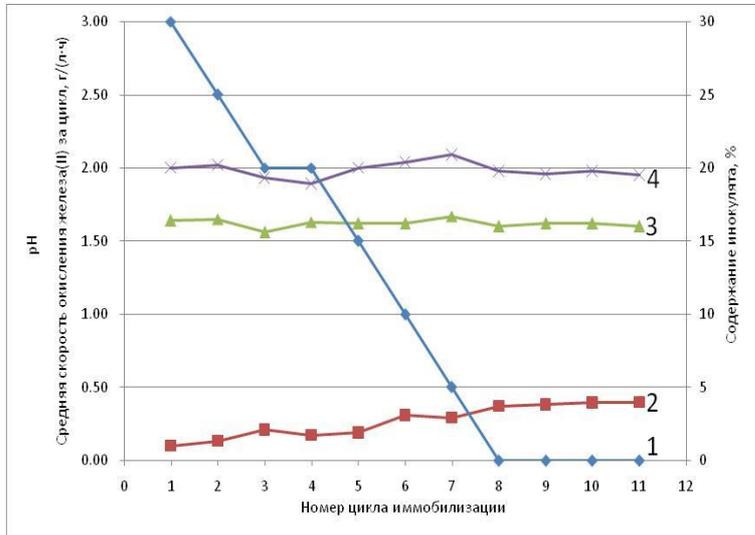
Иммобилизация микроорганизмов исследовалась с использованием установки, изображенной на рисунке 2.9 в разделе 2.5, иммобилизация бактерий осуществлялась способом, описанным в разделе 2.6, скорость окисления при иммобилизации определялась по формуле (2.1) - раздел 2.7.

4.1.1 Иммобилизация микроорганизмов на пирите

При окислении пирита образуется большое количество элементарной серы, которая окисляется серобактериями до серной кислоты, поэтому применение пирита для иммобилизации бактерий может позволить снизить расход кислоты на биоокисление. Пирит является очень упорным минералом, медленно окисляется в условиях биоокисления, может использоваться продолжительное время для концентрирования бактерий.

Иммобилизация микроорганизмов проводилась в аппарате колонного типа – биореактор, объемом около 1 литра, высотой 1000 мм и с внутренним диаметром 36 мм, в который загружался пирит крупностью -5+2 мм массой около 2 кг, не занятый пиритом объем

биореактора составлял 42% от объема аппарата. В одном цикле иммобилизации использовался 1 литр исходного раствора. Содержание инокулята в исходном растворе первого цикла 30%, в следующих циклах постепенно уменьшалось, в последних 4-х циклах в исходный раствор инокулят не подавался (рисунок 4.1).



- 1- содержание инокулята в исходном растворе;
 2- средняя скорость окисления ионов железа (II) за цикл;
 3 - значение рН исходного раствора;
 4 - значение рН в конце цикла

Рисунок 4.1 – Показатели процесса иммобилизации бактерий на пирите (раствор подается снизу биореактора со скоростью 0,6 л/ч, воздух подается в исходный раствор 1,5 л/мин, в исходном растворе $C[Fe(II)]$ 10 г/л)

Подаваемый в биореактор раствор аэрировался воздухом с расходом 1,5 л/мин, раствор подавался перистальтическим насосом снизу биореактора со скоростью 0,6 л/ч, и возвращался в емкость с исходным раствором. Концентрирование микроорганизмов на пирите проводилось 11 циклов со сменами раствора за 21 сутки до стабилизации средней скорости окисления закисного железа в цикле, для иммобилизации биомассы потребовалось 10 циклов. В результате иммобилизации бактерий на поверхности пирита образовывалась биопленка микроорганизмов с гидроксидами и серой светло-жёлтого, охристого цвета. Средняя скорость окисления железа (II) в процессе иммобилизации бактерий увеличивается с каждым циклом с 0,1 г/(л·ч) до 0,4 г/(л·ч) (рисунок 4.1). В последних циклах железо (II) в исходном растворе 9,6 г/л окислилось полностью за сутки. Значение рН раствора при иммобилизации бактерий повышалось с 1,6 до 1,9-2,0.

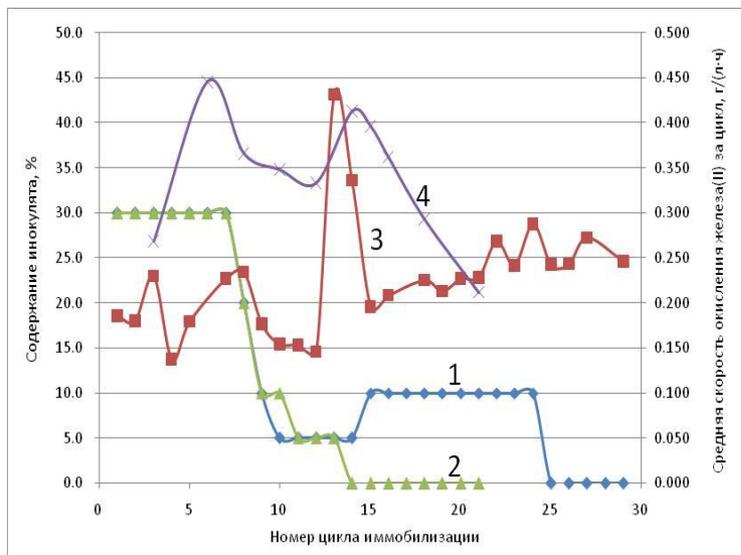
4.1.2 Иммобилизация микроорганизмов на активированном угле

Активированный уголь является инертным, нетоксичным для микроорганизмов материалом, имеет хорошую механическую прочность и химическую стабильность, устойчивость к разложению микроорганизмов, имеет хорошие адсорбционные свойства. По литературным данным иммобилизованными на активированном угле бактериями достигнута наибольшая скорость биоокисления.

Иммобилизация бактерий проводилась в биореакторах колонного типа объемом около 1 л, высотой 500 мм, внутренним диаметром 50 мм, в которые загружался активированный уголь

крупностью $-5+2$ мм, массой 0,6 кг, объем в биореакторе не занятый материалом составлял 36% объема аппарата. Для иммобилизации клеток в биореакторы подавался исходный раствор с концентрацией железа (II) 5 г/л, скоростью 0,5 л/ч, аэрация осуществлялась в исходный раствор с расходом воздуха 1,5 л/мин. Объем циркулирующего раствора в первых 3-х циклах иммобилизации составлял 1,5 л, в следующих циклах - 1 л. Содержание инокулята в растворе первого цикла составляло 30%, в следующих циклах постепенно снижалось в зависимости от активности биоокисления, и после достижения устойчивого увеличения скорости окисления инокулят не добавлялся.

Исследована эффективность иммобилизации бактерий при подаче раствора снизу биореактора закрытого крышкой и сверху биореактора. Иммобилизация микроорганизмов с подачей раствора снизу биореактора проводилась продолжительнее - в течение 62 дней за 29 циклов, чем с подачей раствора сверху - в течение 33 дня за 21 цикл (рисунок 4.2).



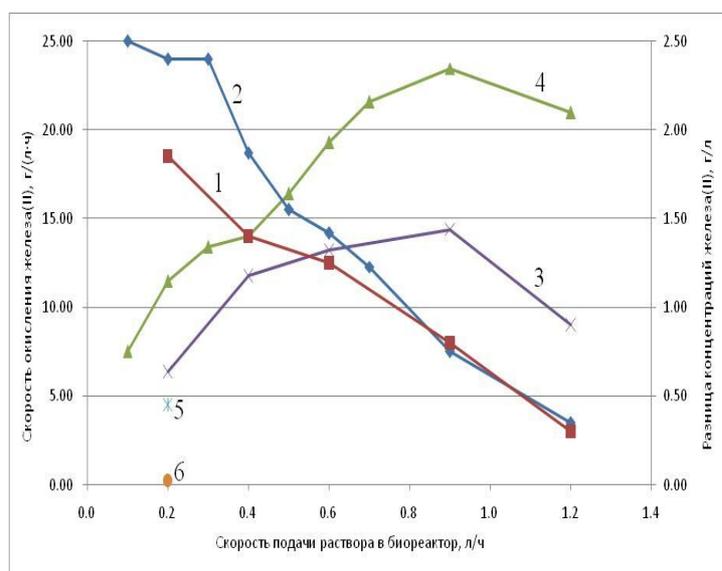
1, 2 - содержание инокулята;
3, 4 – средняя скорость окисления ионов железа (II) за цикл;
Раствор подается в биореактор:
1,3 – снизу; 2, 4 – сверху

Рисунок 4.2 – Влияние способа подачи раствора в биореактор на показатели иммобилизации бактерий на активированном угле (раствор подается со скоростью 0,5 л/ч, воздух подается в исходный раствор 1,5 л/мин, в исходном растворе $C[Fe(II)]$ 5 г/л)

При одинаковом содержании инокулята средняя скорость окисления железа (II) в каждом следующем цикле иммобилизации увеличивается, при уменьшении содержания инокулята - снижается. Скорость окисления ионов железа при иммобилизации бактерий с подачей раствора сверху биореактора в среднем больше, чем с подачей снизу, следовательно, концентрируется больше микроорганизмов или лучше условия биоокисления. В отсутствие инокулята при подаче раствора снизу биореактора скорость окисления железа стабилизируется около 0,25 г/(л·ч), при подаче раствора сверху – скорость окисления снижается с каждым циклом с 0,4 г/(л·ч) до 0,2 г/(л·ч), следовательно, бактерий прикрепилось недостаточно. Отсюда следует, адсорбция микроорганизмов на материале более эффективна при подаче раствора снизу биореактора.

Способ подачи раствора в процессе иммобилизации существенно влияет на показатели последующего биоокисления иммобилизованной биомассой. Показатели процесса

биоокисления иммобилизованной биомассой выше при использовании иммобилизации микроорганизмов с подачей раствора сверху биореактора (рисунок 4.3 линии 2 и 4) по сравнению с иммобилизацией с подачей раствора снизу (рисунок 4.3 линии 1 и 3): максимальная скорость окисления больше в 1,6 раз. Вероятной причиной этого является влияние режима аэрации и, соответственно, растворенного кислорода на жизнедеятельность микроорганизмов, образование и активность биопленки бактерий на материале-носителе.



Процесс иммобилизации:

1,3,5,6 –с подачей раствора снизу;

2, 4 –с подачей раствора сверху биореактора;

Процесс биоокисления:

1,2,3,4 –с подачей раствора сверху,

5, 6 –с подачей раствора снизу биореактора;

1, 2, 5 – разность $[Fe^{+2}]$ в исходном и вытекающем растворах;

3, 4, 6 – скорость биоокисления

Рисунок 4.3- Влияние способа и режима подачи раствора при иммобилизации бактерий и при биоокислении иммобилизованной биомассой

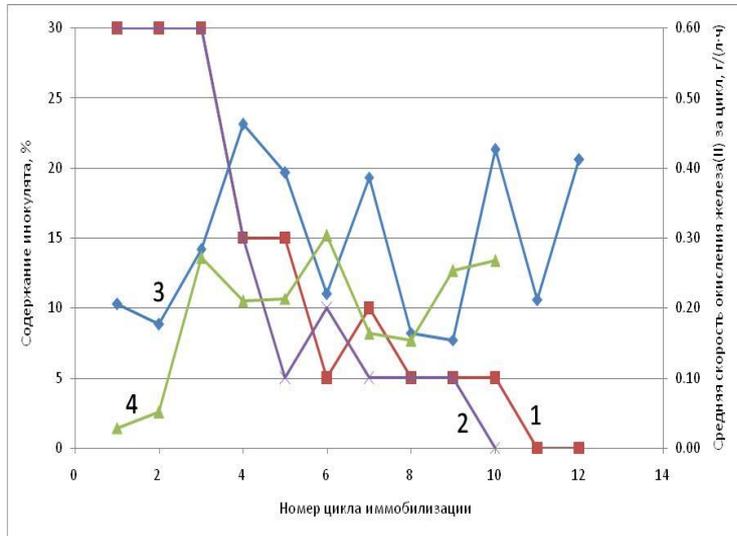
4.1.3 Иммобилизация микроорганизмов на цеолите и ионообменной смоле

Природный цеолит и ионообменная смола являются недорогими и легко доступными материалами, инертными, нетоксичными для микроорганизмов, не разлагаются бактериями, обладают хорошей механической прочностью и химической стабильностью. Применение этих материалов в качестве материалов для иммобилизации практически не изучено.

Исследования иммобилизации микроорганизмов проводились параллельно в двух биореакторах на цеолите и смоле объемом около 1 л, высотой 500 мм, внутренним диаметром 50 мм. Крупность цеолита $-5+2$ мм, масса в биореакторе 1,14 кг, объем аппарата не занятый материалом составляет 32%, крупность ионообменной смолы 1 мм, масса 0,66 кг, свободный объем - 25%.

Иммобилизация бактерий на цеолите и ионообменной смоле проводилась в одинаковых условиях: аэрировался исходный раствор с расходом воздуха 1,5 л/мин, раствор подавался в биореактор сверху со скоростью 0,5 л/ч, в исходном растворе концентрация железа (II) 10 г/л, рН 1,5-1,6. В каждом цикле подавался 1 литр исходного раствора, содержание инокулята в растворе первого цикла 30% постепенно снижалось до нуля, и увеличивалось при снижении скорости окисления. Для первого цикла инокулят получали культивированием в колбах, в следующих циклах в качестве инокулята использовался бактериальный раствор предыдущих

циклов. Иммунизация на цеолите проводилась в течение 20 дней за 12 циклов, иммобилизация на ионообменной смоле - 10 циклов (рисунок 4.4).

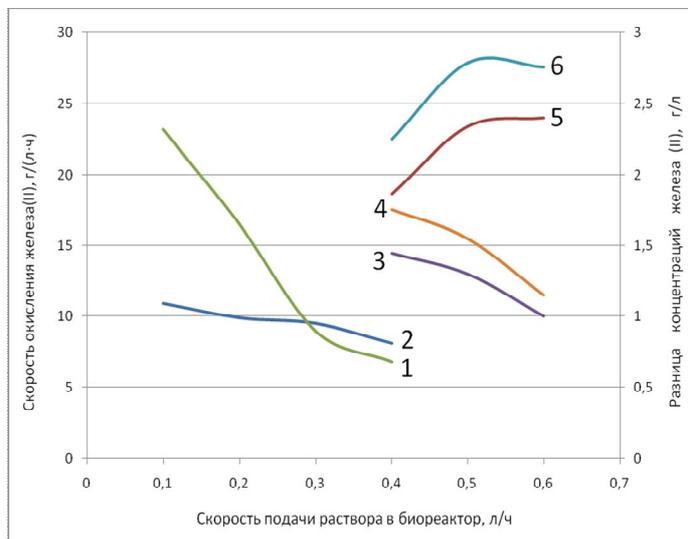


1, 2 – содержание инокулята в исходном растворе;
3, 4 – средняя скорость окисления ионов железа в растворе за цикл;
1, 3 – иммобилизация на цеолите;
2, 4 – иммобилизация на ионообменной смоле

Рисунок 4.4 – Показатели процесса иммобилизации бактерий на цеолите и ионообменной смоле (раствор подается сверху биореактора 0,5 л/ч, воздух подается в исходный раствор 1,5 л/мин, в исходном растворе $C[Fe(II)]$ 10 г/л)

За время иммобилизации на цеолите средняя скорость окисления железа увеличивается в 2 раза с 0,21 г/(л·ч) в первом цикле до 0,41 г/(л·ч) в последнем цикле, на ионообменной смоле с 0,03 г/(л·ч) до 0,27 г/(л·ч). При иммобилизации на цеолите прикрепляется больше бактерий, чем на ионообменной смоле, биоокисление происходит более активно.

Увеличение продолжительности иммобилизации бактерий способствует повышению показателей процесса биоокисления, что объясняется увеличением количества прикрепленных микроорганизмов и прочности прикрепления микроорганизмов на материале-носителе, которые не смываются при больших скоростях протекания раствора. При увеличении продолжительности иммобилизации на 15 дней повышаются более чем в 2 раза скорость биоокисления с 8,16 г/(л·ч) до 18,64 г/(л·ч) и разница концентраций железа в поступающем и вытекающем растворах с 0,65 г/л до 1,4 г/л при скорости подачи раствора 0,4 л/ч (рисунок 4.5).



1,3,4 - разница концентраций железа (II) в поступающем и вытекающем растворе;
2,5,6 - скорость окисления ионов железа;
1,2 – иммобилизация бактерий 20 суток;
3,4,5,6 – иммобилизация 35 суток;
3,5 – аэрации в исходный раствор;
4,6 – аэрация в исходный раствор и в биореактор

Рисунок 4.5 – Влияние способа аэрации и продолжительности иммобилизации на показатели процесса биоокисления железа иммобилизованной на цеолите биомассой бактерий

Скорость окисления биомассой иммобилизованной более длительное время повышается при увеличении скорости подачи раствора: при скорости подачи раствора 0,6 л/ч скорость окисления железа достигает 24,0 г/(л·ч). Увеличение скорости подачи раствора без снижения скорости биоокисления позволяет повысить продуктивность получения биореагента.

Показатели биоокисления иммобилизованной биомассой повышаются при дополнительной аэрации снизу в биореактор с расходом воздуха 1,5 л/ч: при скорости подачи раствора 0,4 л/ч скорость окисления повышается в 1,2 раза с 18,64 г/(л·ч) до 22,5 г/(л·ч), при скорости подачи раствора 0,6 л/ч – в 1,15 раз с 24 г/(л·ч) до 27,6 г/(л·ч) (рисунок 4.5).

Таким образом, увеличение продолжительности иммобилизации и дополнительная аэрация процесса биоокисления способствует повышению показателей процесса биоокисления – скорости окисления, прочности биопленки и продуктивности получения биореагента.

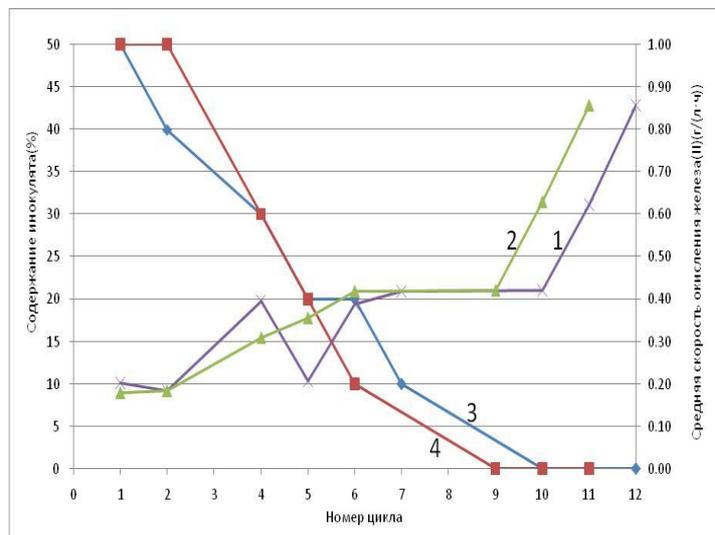
4.1.4 Иммобилизация микроорганизмов на древесной стружке

Древесная стружка является дешевым и доступным материалом, это натуральный материал, не разрушающийся бактериями. Сравнительные исследования иммобилизации бактерий на цеолите и древесной стружке проводились в биореакторах из оргстекла колонного типа объемом 1,1 л, высотой 550 мм и внутренним диаметром 50 мм. Цеолит крупностью -5+2 мм загружался 1,3 кг в биореактор, свободный объем составил 32,7%, древесная стружка размером -50+5 мм, масса в биореакторе 60 г, свободный объем составил 79,8%. В исходном растворе концентрация ионов железа (II) составляла 10 г/л, значение pH около 1,6, температура 25-28°C.

Аэрация при иммобилизации осуществлялась в емкость-сборник исходного раствора, поступающего в биореактор, и одновременно в нижнюю часть биореактора в отличие от исследований иммобилизации на других материалах. Для иммобилизации биомассы в каждом цикле подавалось 1,7 л раствора со скоростью 0,5 л/ч, аэрация осуществлялась в поступающий раствор и в биореактор с расходом воздуха 1,5 л/мин. В первом цикле содержание инокулята в исходном растворе составляло 50% и в каждом следующем цикле уменьшалось, после достижения устойчивого увеличения скорости окисления железа в последние 2-3 цикла инокулят не добавлялся (рисунок 4.6). Средняя скорость окисления железа при иммобилизации биомассы увеличивалась почти в каждом последующем цикле и наибольшего значения достигает в последние циклы (рисунок 4.6).

На древесной стружке микроорганизмы адсорбируются интенсивнее, чем на цеолите, для концентрирования биомассы на стружке требуется меньше циклов со сменами раствора - 9, чем на цеолите – 10 циклов, продолжительность иммобилизации биомассы на обоих материалах составляет 19 суток, масса стружки в 20 раз меньше, чем цеолите. При аэрации

одновременно поступающего раствора и биореактора иммобилизация клеток проходит интенсивно – 19 и 20 дней.



1, 2 - средняя скорость окисления ионов железа за цикл;

3, 4 - содержание инокулята в исходном растворе;

1, 3 – иммобилизация на цеолите;

2, 4 – иммобилизация на древесной стружке

Рисунок 4.6 – Показатели процесса иммобилизации биомассы на цеолите и древесной стружке (раствор подается снизу биореактора 0,5 л/ч, воздух подается в биореактор и поступающий раствор по 1,5 л/мин, в исходном растворе $C[Fe(II)]$ 10 г/л

По результатам исследований процесса иммобилизации бактерий на различных материалах (таблица 4.1) установлено:

- эффективность иммобилизации бактерий повышается при использовании подачи раствора снизу биореактора и аэрацией в поступающий раствор и биореактор. При аэрации биореактора средняя скорость окисления ионов железа (II) за цикл в конце иммобилизации повышается в 2 раза, например при иммобилизации бактерий на цеолите;

Таблица 4.1 – Результаты исследований процесса иммобилизации бактерий на различных материалах-носителях (расход воздуха 1,5 л/мин, скорость подачи раствора 0,5-0,6 л/ч)

Параметры и режимы	Материалы-носители для иммобилизации бактерий						
	Пирит	Активированный уголь	Ионообменная смола	Цеолит		Древесная стружка	
Вес материала, кг	2,0	0,6	0,6	0,66	1,14	1,3	0,06
Крупность материала, мм	-5+2	-5+2	-5+2	1,0	-5+2	-5+2	-50+5
Размеры биореактора, Н – высота, D – диаметр	Н= 1м D=36мм	Н = 0,5 м D = 50 мм с крышкой	Н = 0,5 м D = 50 мм		Н = 0,55 м D = 50 мм		
Рабочий объем биореактора, л	1,02	0,98	0,98	0,98	0,98	1,02	1,02
Свободный объем в биореакторе, %	42	36	36	25	32	34	83
Способ подачи раствора в биореактор	снизу		сверху			снизу	
Способ аэрации при иммобилизации	в поступающий раствор					в поступающий раствор и в биореактор	
Режим иммобилизации	21 сут 11 циклов	62 сут 29 циклов	33 сут 21 цикл	20 сут 9 циклов	20 сут 10 циклов	19 сут 10 циклов	19 сут 9 циклов
Скорость окисления за цикл иммобилизации в конце процесса, г/(л·ч)	0,40	0,25	0,21	0,27	0,41	0,86	0,86

- иммобилизация микроорганизмов на материалах-носителях происходит почти в 2 раза интенсивнее при подаче бактериального раствора сверху биореактора, чем снизу биореактора. Иммобилизация биомассы на активированном угле при подаче раствора сверху проходит 33 суток и средняя скорость окисления ионов железа (II) за цикл в конце составляет 0,21 г/(л·ч), а при подаче раствора снизу - 62 суток и скорость окисления - 0,25 г/(л·ч);

- с использованием недорогих материалов - цеолита и древесной стружки достигаются более высокие показатели иммобилизации бактерий, чем с использованием других материалов, в том числе активированного угля: меньше количество циклов и продолжительность иммобилизации, средняя скорость окисления ионов железа (II) за цикл больше.

4.2 Изучение процесса синтеза биореагента иммобилизованными микроорганизмами

Биореагент образуется микроорганизмами в результате биоокисления ионов железа (II). Процесс биоокисления ионов железа (II) иммобилизованной биомассой изучался прокачиванием исходного раствора через биореактор один раз и вытекающий раствор собирался в отдельную емкость. Для исследований процесса биоокисления использовалась установка, изображенная на рисунке 2.10 в разделе 2.5, показатели синтеза биореагента и биоокисления представлены в разделе 2.7.

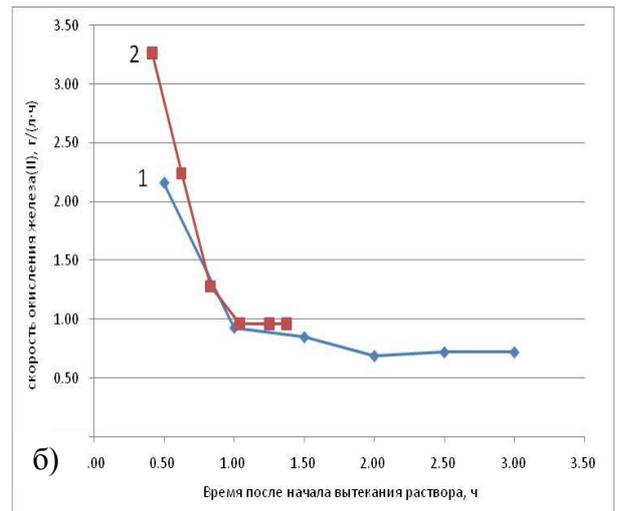
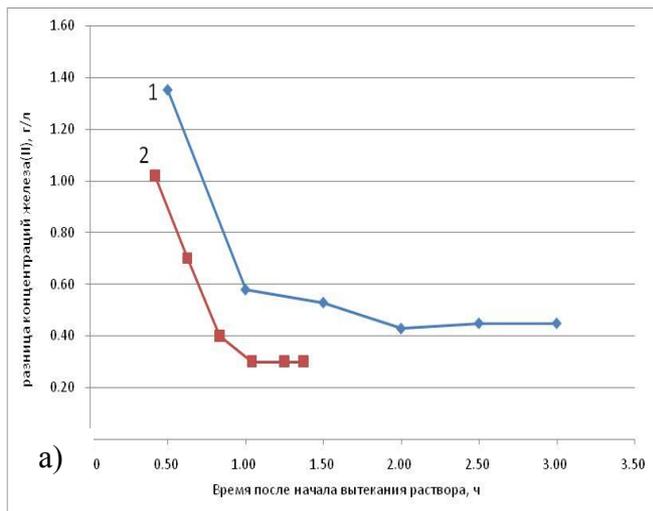
4.2.1 Обоснование оценки показателей синтеза биореагента

Для изучения процесса синтеза биореагента иммобилизованными микроорганизмами важно правильно оценивать его эффективность. При увеличении времени после начала вытекания раствора поступающего в биореактор с иммобилизованной биомассой (на пирите) разница концентраций железа поступающего и вытекающего растворов и скорость биоокисления ионов железа уменьшаются, и стабилизируются после вытекания 1,25-1,5 л раствора (таблица 4.2, рисунок 4.7).

Увеличение скорости подачи раствора приводит к уменьшению разницы концентраций ионов железа в поступающем и вытекающем растворе и повышению скорости окисления при одинаковом времени после начала вытекания раствора (рисунок 4.7). Разница концентраций железа (II) в поступающем $C_{Fe(II)вх}$ и в вытекающем после протекания 1 литра $C_{Fe(II)вых 1л}$ растворе в 4-9 раз больше, чем разница концентраций после установления постоянной концентрации $C_{Fe(II)вых const}$, то есть когда концентрация в растворе уменьшается приблизительно не более чем на 5%, соответственно скорость окисления $V_{ср 1 л}$ определенная после вытекания 1 литра раствора значительно больше, чем после стабилизации концентрации V_{const} (таблица 4.3).

Таблица 4.2 – Изменение показателей биоокисления при протекании раствора через биореактор с иммобилизованной биомассой

Скорость подачи раствора, л/ч	Время после начала вытекания раствора, ч	Объём вытекающего раствора, л	Разница концентраций железа (II) в поступающем и вытекающем растворах	Скорость окисления железа (II)
0,6	0,00	0,00	9,30	
	0,50	0,30	1,35	2,16
	1,00	0,60	0,58	0,93
	1,50	0,90	0,53	0,85
	2,00	1,20	0,43	0,69
	2,50	1,50	0,45	0,72
	3,00	1,80	0,45	0,72
1,2	0,21	0,25	5,08	16,26
	0,42	0,50	1,02	3,26
	0,63	0,75	0,70	2,24
	0,83	1,00	0,40	1,28
	1,04	1,25	0,30	0,96
	1,25	1,50	0,30	0,96
	1,38	1,65	0,30	0,96



Скорость подачи раствора: 1 - 0,6 л/ч, 2 - 1,2 л/ч

Рисунок 4.7 – Зависимость показателей биоокисления от скорости подачи раствора при протекании раствора через биореактор с иммобилизованной биомассой на пирите

Скорость окисления железа микроорганизмами определенная после вытекания из биореактора 1 литра раствора зависит от скорости подачи раствора, концентрации железа и кислотности в исходном растворе и т.д. и не отражает окислительную активность иммобилизованной биомассы.

Наиболее достоверно показатели биоокисления иммобилизованной биомассой оцениваются по скорости окисления ионов железа (II) определяемой после стабилизации концентрации железа в вытекающем из биореактора растворе, по сравнению с применяемой оценкой после вытекания 1 литра раствора. Обоснованный показатель используется в дальнейших исследованиях синтеза биореагента иммобилизованными микроорганизмами.

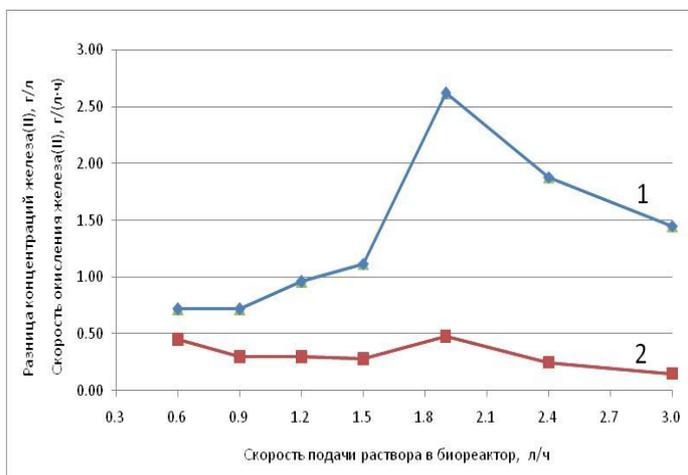
Таблица 4.3– Обоснование оценки показателей синтеза биореагента, влияние скорости подачи раствора (при подаче раствора снизу биореактора, аэрации исходного раствора 1,5 л/мин, температуре 25-30°C, в исходном растворе pH 1,6, $C[Fe(II)] = 10$ г/л)

Скорость подачи раствора, л/ч	Скорость разбавления, ч ⁻¹	Вытекание 1 литра раствора из биореактора			Стабилизация концентрации железа (II) в вытекающем растворе		
		t _{1л} , мин	$\frac{C_{Fe(II) \text{ вх}}}{C_{Fe(II) \text{ вых 1л}}}$, г/л	V _{ср 1 л} , г/(л·ч)	t _{const} , мин	$\frac{C_{Fe(II) \text{ вх}}}{C_{Fe(II) \text{ вых const}}}$, г/л	V _{const} , г/(л·ч)
0,6	1,6	37,5	1,95	3,12	37,5	0,45	0,72
0,9	2,4	25,0	1,75	4,20	25,0	0,30	0,72
1,2	3,2	18,75	1,70	5,44	18,75	0,30	0,96
1,5	4,0	15,0	1,78	7,12	15,0	0,28	1,12
1,8	5,45	11,0	1,93	10,52	11,0	0,48	2,62
2,4	7,5	8,0	1,55	11,63	8,0	0,25	1,88
3,0	9,68	6,2	1,40	13,55	6,2	0,15	1,45

4.2.2 Влияние скорости и способа подачи раствора в биореактор

Окисление ионов железа иммобилизованной на пирите биомассой при подаче раствора снизу биореактора, аэрации в исходный раствор с расходом воздуха 1,5 л/мин, концентрации железа (II) в исходном растворе 10 г/л и pH около 1,6, температуре 25-30°C происходит медленно, скорость окисления железа не превышает 2 г/(л ч), что объясняется недостатком кислорода для биоокисления: концентрация растворенного кислорода 7,6 мг/л в поступающем в биореактор растворе в результате биоокисления значительно снижается в вытекающем растворе до 0,1-0,4 мг/л.

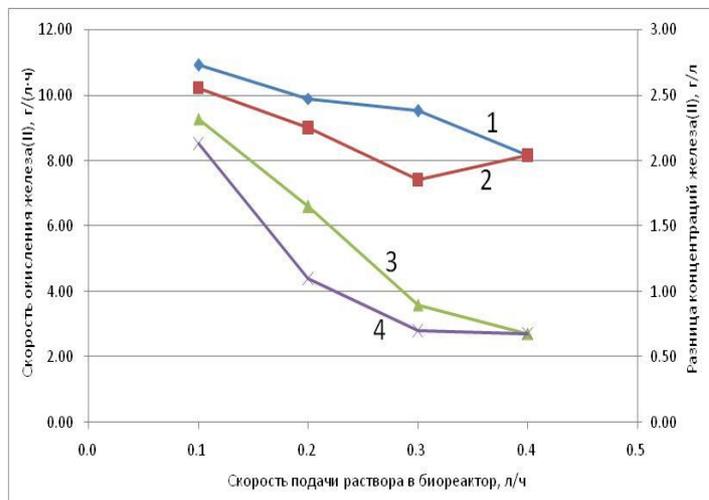
С увеличением скорости подачи раствора с 0,6 л/ч до 1,5 л/ч разница концентраций железа уменьшается, скорость окисления повышается с 0,72 до 1,12 г/(л ч). Наибольшая скорость окисления достигается при скорости подачи раствора 1,8 л/ч, при больших скоростях подачи раствора показатели биоокисления снижаются, вероятно, микроорганизмы смываются с потоком раствора и биопленка бактерий уменьшается (таблица 4.3, рисунок 4.8).



1- скорость окисления железа (II);
2- разница концентраций железа (II) поступающего и вытекающего раствора

Рисунок 4.8 – Влияние скорости подачи раствора на окисление биомассой иммобилизованной на пирите (подача раствора снизу биореактора, аэрация исходного раствора с расходом 1,5 л/мин, температура 25-30°C, в исходном растворе pH 1,6 и $C[Fe(II)] = 10$ г/л)

При подаче раствора сверху биореактора окисление иммобилизованными на цеолите бактериями идет активнее, чем на ионообменной смоле, скорость окисления и разница концентраций железа больше практически при всех значениях скорости подачи раствора, чем иммобилизованной на ионообменной смоле биомассой (рисунок 4.9).



1,2 – скорость окисления железа (II);
3,4 – разница концентрации железа (II);
1, 3 – иммобилизация на цеолите;
2, 4 – иммобилизация на ионообменной смоле

Рисунок 4.9 – Показатели окисления железа биомассой иммобилизованной на цеолите и ионообменной смоле (подача раствора сверху биореактора)

При увеличении скорости подачи раствора в биореактор с 0,1 л/ч по 0,4 л/ч разница концентраций железа и скорость окисления постепенно снижаются: в биореакторе с цеолитом разница концентраций железа уменьшается с 2,32 г/л по 0,68 г/л, скорость окисления с 10,92 г/(л·ч) по 8,16 г/(л·ч), в биореакторе с ионообменной смолой разница концентраций уменьшается с 2,13 г/л по 0,68 г/л, скорость окисления - с 10,22 г/(л·ч) по 8,16 г/(л·ч).

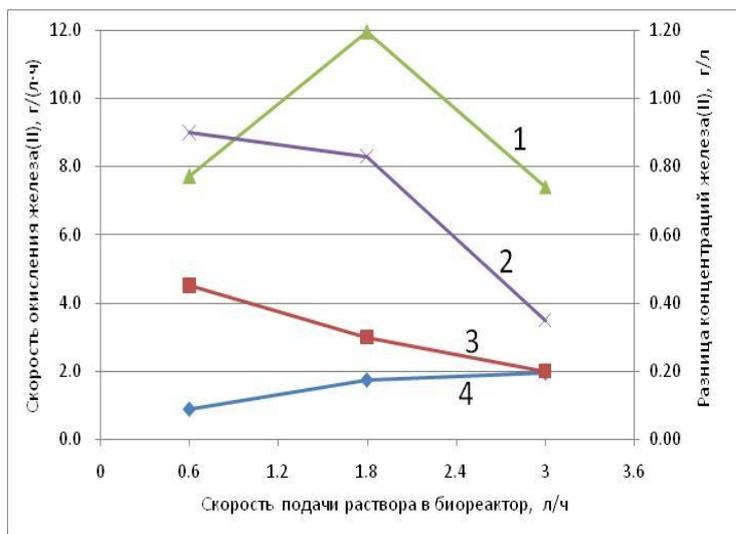
Скорость окисления иммобилизованной на цеолите и ионообменной смоле биомассой меньше, чем иммобилизованной на активированном угле: при скорости подачи раствора 0,9 л/ч скорость окисления железа достигает 23,5 г/(л·ч), в 2 больше, чем на цеолите и ионообменной смоле при скорости подачи раствора 0,1 л/ч (рисунки 4.3 и 4.9).

Зависимость скорости окисления ионов железа биомассой иммобилизованной на активированном угле от скорости подачи раствора отличается от зависимости окисления биомассой иммобилизованной на цеолите и ионообменной смоле. С увеличением скорости подачи раствора скорость окисления биомассой иммобилизованной на цеолите и ионообменной смоле постоянно снижается, а иммобилизованной на активированном угле повышается при скорости подачи до 0,9 л/ч (рисунок 4.3). Вероятной причиной этих отличий является различие продолжительности иммобилизации микроорганизмов на материалах-носителях и более прочная биопленка бактерий на активированном угле, большее количество и поверхность иммобилизатора. Иммобилизация микроорганизмов на активированном угле проводилась 33 дня, а на цеолите и ионообменной смоле 20 дней.

В большинстве исследований биоокисления иммобилизованными микроорганизмами

раствор подается снизу биореактора, в этом режиме обеспечивается более полное и равномерное заполнение аппарата, больше контакт раствора с прикрепленными клетками. Проведены сравнительные исследования процесса биоокисления иммобилизованной биомассой с подачей раствора сверху биореактора орошением и подачи раствора снизу биореактора. На окисление подавался раствор с концентрацией железа (II) 5 г/л, pH 1,6, при температуре 25-30°C, аэрация 1,5 л/мин проводилась в подаваемый раствор.

При подаче раствора сверху биореактора скорость биоокисления в 3,8-8,8 раз больше, чем при подаче снизу в диапазоне скорости подачи раствора 0,6-3,0 л/ч (рисунок 4.10). Время протекания раствора через биореактор при скорости подачи раствора 3,0 л/ч снизу в 2,2 раза меньше, чем при подаче сверху – 6,2 и 2,8 минут (таблица 4.4).



1,4 - скорость окисления железа;
2, 3 - разница концентрации железа (II) в поступающем и вытекающем растворе;
1,2- подача раствора сверху биореактора;
3,4 – подача раствора снизу биореактора

Рисунок 4.10 – Влияние скорости и способа подачи раствора в биореактор на окисление железа биомассой иммобилизованной на пирите (аэрация в исходный раствор 1,5 л/мин, температура 25-30°C, в исходном растворе $C[Fe(II)]$ 5 г/л, pH 1,6)

Таблица 4.4 – Влияние на скорость биоокисления иммобилизованной биомассой способа и скорости подачи раствора в биореактор

Скорость подачи раствора, л/ч	Раствор подается сверху биореактора			Раствор подается снизу биореактора		
	Время протекания раствора через биореактор	Разница концентраций железа (II)	Скорость окисления железа (II)	Время протекания раствора через биореактор	Разница концентрации железа (II)	Скорость окисления железа (II)
0,6	7 мин 00 сек	0,90	7,71	30 мин 55 сек	0,45	0,87
1,8	4 мин 10 сек	0,83	11,95	10 мин 20 сек	0,30	1,74
3,0	2 мин 50 сек	0,35	7,41	6 мин 10 сек	0,20	1,95

Время протекания раствора через биореактор и продолжительность контактирования раствора с микроорганизмами на материале-носителе при подаче раствора сверху биореактора меньше, чем с подачей раствора снизу при одинаковой скорости подачи раствора насосом, поэтому скорость окисления железа должна уменьшаться.

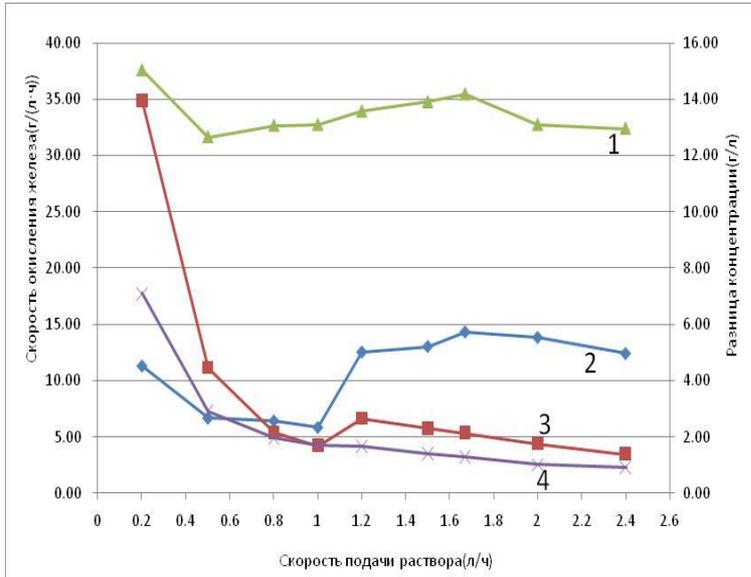
Повышение показателей биоокисления ионов железа при подаче раствора сверху биореактора объясняется большей концентрацией растворенного кислорода в растворе, не успевающего использоваться при быстром протекании через биореактор, или растворяющегося из пустот между частицами иммобилизатора не заполненного раствором. Эти предположения подтверждаются измерениями концентрации растворенного кислорода в исходном растворе 7,6 мг/л, после биоокисления в вытекающем растворе снижается при подаче раствора сверху биореактора до 1,5-2,8 мг/л, при подаче раствора снизу биореактора - 0,1-0,4 мг/л.

При подаче раствора снизу биореактора закрытого крышкой разница концентраций и скорость окисления иммобилизованной биомассой очень низкие (точки 5 и 6 рисунок 4.3), при наименьшей скорости подачи раствора 0,2 л/ч разница концентраций 0,45 г/л (точка 5), скорость окисления 0,23 г/(л·ч) (точка 6), что объясняется недостатком кислорода для реакции окисления биомассой в биореакторе закрытом крышкой и при аэрации только исходного раствора.

При подаче раствора сверху биореактора со скоростью 0,2 л/ч скорость окисления железа увеличивается в 27,7 раз до 6,37 г/(л·ч). При увеличении скорости подачи и, соответственно, скорости протекания раствора через биореактор разница концентраций железа снижается, так как железо не успевает окислиться, при этом скорость окисления увеличивается до скорости подачи раствора 0,9 л/ч и достигает 14,4 г/(л·ч) в биореакторе, где иммобилизация проводилась с подачей раствора снизу, и 23,5 л/ч в биореакторе, где иммобилизация проводилась с подачей раствора сверху. Скорость окисления снижается до 9,0 г/(л·ч) и 21 г/(л·ч) только при увеличении скорости подачи раствора до 1,2 л/ч.

Разница концентраций железа (II) в поступающем и вытекающем из биореактора растворе при биоокислении с подачей раствора снизу биореактора больше, чем при подаче раствора сверху биореактора, при этом скорость окисления железа при подаче раствора снизу значительно меньше, чем при подаче сверху. Это объясняется меньшим временем протекания раствора через биореактор под действия силы тяжести при движении раствора сверху-вниз, и меньшим временем контакта окисляемого раствора с биомассой, чем при подаче раствора снизу биореактора (рисунок 4.11).

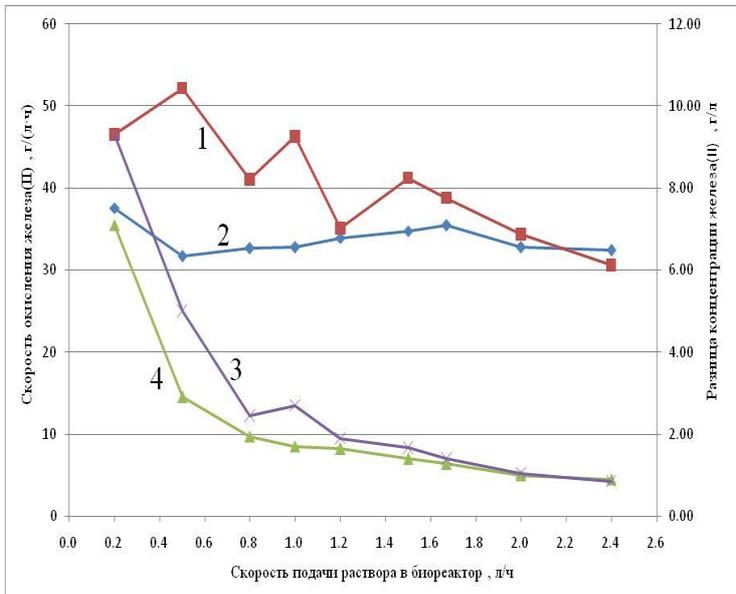
При движении раствора в биореакторе сверху-вниз максимальная скорость окисления железа достигает 35,5-37,6 г/(л·ч), что почти в 2,5 раза больше, чем при движении раствора в биореакторе снизу-вверх не превышающая 14,3 г/л·ч. Большая скорость окисления иммобилизованной биомассой при поступлении раствора в биореактор сверху объясняется меньшим заполнением раствором объема биореактора свободного от материала-носителя и большим контактом раствора с воздухом.



1, 2 - скорость окисления железа;
3, 4 - разница концентраций железа (II) в поступающем в биореактор и вытекающем из биореактора растворе
1, 4 - подача раствора сверху биореактора;
2, 3 - подача раствора снизу биореактора

Рисунок 4.11 – Влияние способа и скорости подачи раствора на показатели окисления железа биомассой иммобилизованной на цеолите (аэрация в биореактор 1,5 л/мин)

При увеличении скорости подачи раствора сверху биореактора скорость окисления ионов железа биомассой иммобилизованной на стружке меняется разнонаправлено – то повышается, то снижается, но в среднем сохраняется тренд снижения, и снижается в большей степени, чем скорость окисления биомассой адсорбированной на цеолите (рисунок 4.12).



1,2 - скорость окисления железа;
3,4 - разница концентрации железа (II) в подаваемом в биореактор и вытекающем из биореактора растворе;
1,3 – иммобилизация на древесной стружке;
2,4 - иммобилизация на цеолите

Рисунок 4.12 – Влияние скорости подачи раствора на показатели окисления биомассой иммобилизованной на цеолите и древесной стружке (раствор подается сверху биореактора, аэрация в биореактор с расходом воздуха 1,5 л/мин)

При увеличении скорости подачи раствора с 0,2 до 0,8 л/ч разница концентраций железа в подаваемом в биореактор и вытекающем из биореактора растворах снижается с большой скоростью, чем при увеличении скорости подачи раствора с 0,8 до 2,4 л/ч (рисунок 4.12), что согласуется с результатами других исследований [60]. Скорость биоокисления ионов железа иммобилизованными на древесной стружке микроорганизмами в 1,65 раз больше, чем на цеолите. Разница концентраций железа (II) в подаваемом в биореактор и вытекающем из биореактора растворе до 30% больше при окислении биомассой на стружке, чем на цеолите

при одинаковой скорости подачи раствора сверху биореактора, аэрации в биореактор с расходом воздуха 1,5 л/мин.

Различие показателей окисления биомассой иммобилизованной на стружке и цеолите объясняется физико-химическими свойствами материалов, влияющими на адсорбцию бактерий и доступа воздуха. Древесная стружка более легкая и занимает меньший объем в биореакторе, чем цеолит - свободный объем в биореакторе не занятый стружкой составляет 0,83 л, не занятый цеолитом – 0,34 л. При увеличении скорости подачи раствора легкая стружка двигается интенсивнее, что возможно приводит к разрушению образовавшейся при иммобилизации биопленки бактерий, удалению из биореактора ее с потоком раствора и уменьшению количества биомассы и соответственно скорости окисления. Колебания скорости окисления железа при увеличении скорости подачи и протекания раствора объясняются нестабильностью процесса разрушения биопленок на стружке, не наблюдающегося при использовании цеолита, и в результате более стабильными показателями окисления железа биомассой иммобилизованной на цеолите, чем на стружке. Таким образом, применение цеолита при большой скорости подачи раствора предпочтительнее, чем древесной стружки.

4.2.3 Влияние концентрации железа в растворе

При больших значениях концентрации железа (II) жизнедеятельность микроорганизмов ингибируется – так называемое субстратное ингибирование, где субстратом является железо (II) [67]. Зависимость скорости роста микроорганизмов от концентрации субстрата (S) определяется уравнением Моно [18] аналогичного уравнению ферментативного катализа:

$$\mu = \mu_m S / (S + K_s)$$

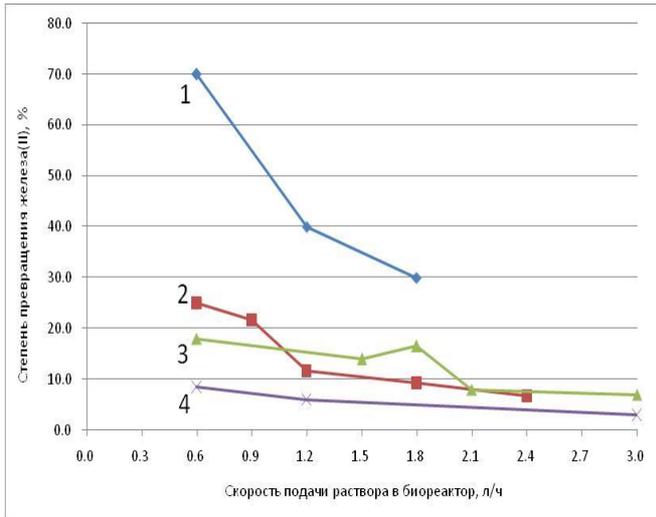
где, μ - удельная скорость роста микроорганизмов, т.е. скорость роста единицы биомассы;

$dx = \mu x dt, \text{ ч}^{-1}$; x – концентрация биомассы; S – концентрация субстрата - железа (II);

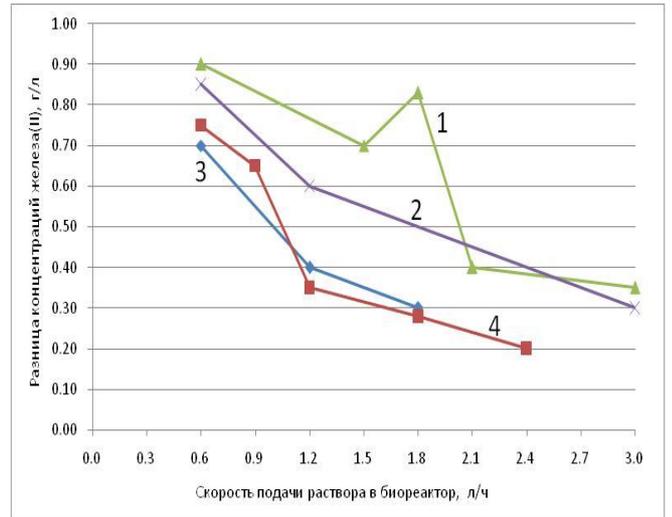
K_s – константа насыщения.

При увеличении до определенного значения концентрации субстрата в соответствии с уравнением Моно удельная скорость роста микроорганизмов замедляется. Влияние концентрации железа в растворе на биоокисление иммобилизованной биомассой может отличаться от влияния на свободные клетки. Изучено влияние концентрации железа (II) на показатели биоокисления иммобилизованной биомассой на пирите при подаче раствора сверху биореактора, аэрации исходного раствора, pH исходного раствора 1,6, температуре 25-30°C.

При уменьшении концентрации железа степень превращения железа при протекании раствора через биореактор увеличивается (рисунок 4.13а), что является закономерным, так как концентрация на выходе делится на меньшее значение.



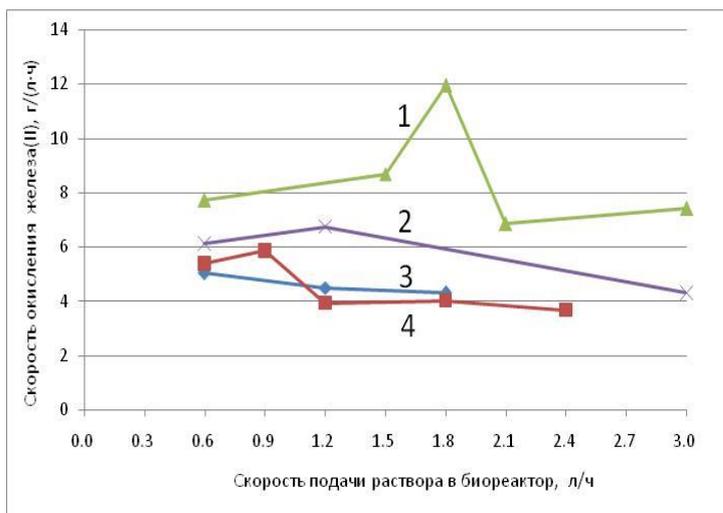
Концентрация железа (II): 1 – 1 г/л;
2 – 3 г/л; 3 – 5 г/л; 4- 10 г/л



Концентрация железа (II): 1 – 5 г/л;
2 – 10 г/л; 3 – 1 г/л; 4 – 3 г/л

Рисунок 4.13– Влияние концентрации железа (II) в исходном растворе на показатели биоокисления ионов железа (II) иммобилизованной биомассой на пирите

Разница концентраций железа (II) в поступающем и вытекающем растворах при всех значения скорости подачи раствора в биореактор наибольшая при концентрации железа (II) 5 г/л в исходном растворе, меньше при 10 г/л, еще меньше при концентрации 3 г/л и наименьшая при концентрации 1 г/л (рисунок 4.13б). При увеличении скорости подачи раствора превращение железа и разница концентраций железа в поступающем в биореактор и выходящем из биореактора растворе уменьшаются (рисунки 4.13 а, 4.13 б). Скорость окисления железа при концентрации железа в исходном растворе 5 г/л больше в 1,2-2,9 раз, чем при концентрации железа 10 г/л, 3 г/л и 1 г/л при всех скоростях подачи раствора в биореактор (рисунок 4.14).



Концентрация железа (II):
1 – 5 г/л; 2 – 10 г/л;
3 – 1 г/л; 4 - 3 г/л;

Рисунок 4.14 – Влияние концентрации железа (II) в исходном растворе на скорость окисления железа биомассой иммобилизованной на пирите

При увеличении скорости подачи раствора в биореактор с 0,6 л/ч до 1,8 л/ч с концентрацией 5 г/л скорость окисления железа увеличивается до 12 г/(л ч) и при дальнейшем

увеличении скорости подачи раствора – снижается. При концентрации железа (II) 5 г/л субстратное ингибирование не наступает и энергетического источника питания иммобилизованной биомассе достаточно.

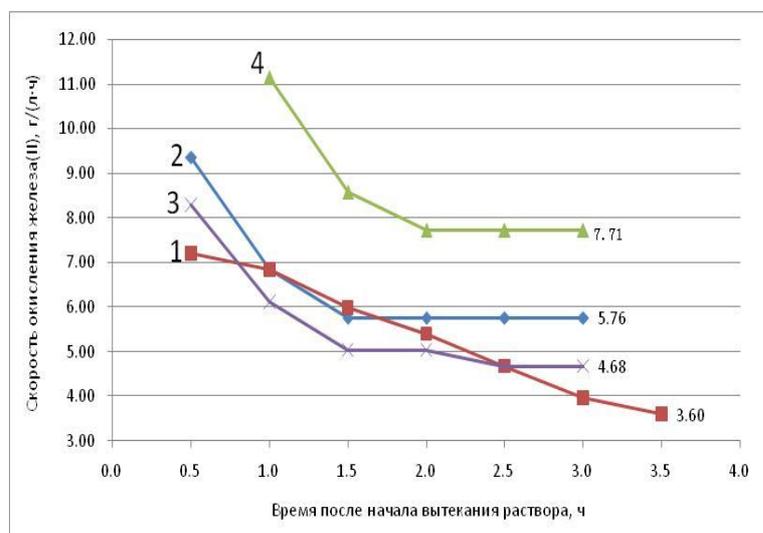
Таким образом, наибольшая скорость окисления ионов железа иммобилизованной биомассой достигается при концентрации железа (II) в исходном растворе 5 г/л и скорости подачи раствора 0,6-3,0 л/ч.

4.2.4 Влияние значения pH раствора

Значение pH, при котором скорость окисления железа бактериями наибольшая, по разным источникам различается, для свободных клеток составляет 1,8-2,0, для сконцентрированных иммобилизацией – при меньших значениях pH 1,6-1,8 [52], так как при биоокислении серная кислота потребляется, и чем больше бактерий, тем выше поднимается pH при биоокислении. Для уменьшения образования осадка при кучном выщелачивании руды, экранирующего минералы и снижающих доступ биореагента и извлечение металлов в раствор, выщелачивание необходимо проводить при более низком pH, чем окисление железа, поэтому для исследований выбран диапазон pH 1,1-1,6.

Исследования влияния pH выполнены при подаче раствора сверху биореактора со скоростью 0,6 л/ч, аэрации исходного раствора 1,5 л/мин, концентрации железа (II) в исходном растворе около 5 г/л, температуре 28-30°C, изменении pH ежедневно в следующей последовательности 1,6, потом 1,3, и 1,1 и в конце 1,5.

Показатели окисления иммобилизованной биомассой зависят от значения pH исходного раствора: наибольшая скорость достигается при pH исходного раствора 1,6, наименьшая при 1,1, скорость окисления при pH 1,5 меньше, чем при 1,3 (рисунки 4.15, 4.16).



Значение pH исходного раствора :

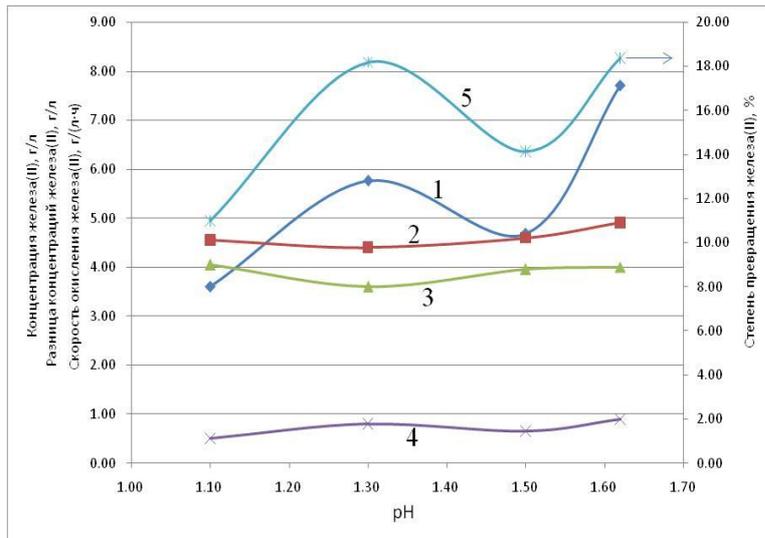
1 – pH 1,1;

2 – pH 1,3;

3 – pH 1,5;

4 – pH 1,6;

Рисунок 4.15 - Влияние значения pH исходного раствора на скорость окисления железа биомассой иммобилизованной на пирите



- 1 - скорость окисления железа;
 2 - концентрация железа (II) в исходном растворе;
 3 - концентрация железа (II) в вытекающем растворе;
 4 - разница концентраций железа (II) в исходном и вытекающем растворе;
 5 - степень превращения железа(II) в биореакторе

Рисунок 4.16 - Влияние pH на показатели биоокисления ионов железа (II) иммобилизованной биомассой на пирите

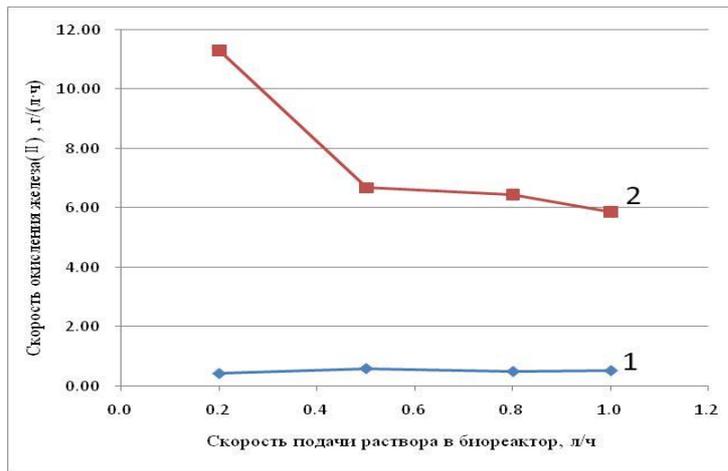
При увеличении времени протекания раствора через биореактор с иммобилизованной биомассой скорость окисления уменьшается больше всего при pH раствора 1,1 и 1,5, и менее всего при pH 1,6. Через 3 часа протекания раствора через биореактор скорость окисления при pH 1,6 составляет 7,71 г/(л·ч), при pH 1,5 – 4,68 г/(л·ч), при pH 1,3 – 5,76 г/(л·ч), при pH 1,1 – 4,0 г/(л·ч).

При значении pH 1,1 исходного раствора концентрация железа (II) в вытекающем из биореактора растворе не стабилизируется, степень превращения железа небольшая и составляет менее 11%. Показатели биоокисления иммобилизованной биомассой наиболее высокие при значении pH исходного раствора 1,6.

4.2.5 Влияние способа и режима аэрации

Процесс биоокисления ионов железа (II) бактериями происходит с потреблением кислорода и углекислого газа, поэтому аэрация значительно влияет на показатели процесса иммобилизации и на показатели биоокисления иммобилизованной биомассой.

Скорость окисления железа иммобилизованной биомассой на цеолите при подаче раствора снизу биореактора и аэрации только подаваемого раствора с расходом 1,5 л/мин не превышает 0,6 г/(л·ч) (рисунок 4.17, таблица 4.5), что свидетельствует о недостатке кислорода для окисления сконцентрированными бактериями. Продолжительность протекания раствора через биореактор зависит от скорости подачи раствора в биореактор не прямо пропорционально. При увеличении скорости подачи раствора в биореактор время протекания раствора через биореактор уменьшается (таблица 4.5), скорость окисления железа должна также уменьшаться. Повышение скорости окисления железа при увеличении скорости подачи раствора в биореактор может объясняться ростом количества микроорганизмов на материале-носителе.



1 – аэрация раствора, подаваемого в биореактор;
2 – аэрация раствора и биореактора

Рисунок 4.17 – Влияние на скорость биоокисления железа способа аэрации (подача раствора снизу биореактора)

Таблица 4.5 – Влияние способа аэрации биоокисления железа иммобилизованной биомассой при подаче раствора снизу биореактора

Скорость подачи раствора в биореактор насосом, л/ч	Аэрация исходного раствора		Аэрация раствора и биореактора	
	Время протекания раствора через биореактор, мин	Скорость окисления железа, г/(л·ч)	Время протекания раствора через биореактор, мин	Скорость окисления железа, г/(л·ч)
0,2	112	0,43	74	11,31
0,5	50	0,60	40	6,68
0,8	30	0,50	20	6,45
1,0	22,5	0,53	17	5,87

Скорость окисления железа повышается в 11,1-26,3 раз при добавлении к аэрации подаваемого раствора аэрации биореактора (рисунок 4.17). При увеличении скорости подачи раствора с 0,2 до 0,5 л/ч скорость окисления снижается в 1,7 раза, с 0,5 до 1,0 л/ч – в 1,1 раз (таблица 4.5). Таким образом, аэрация биореактора значительно эффективнее, чем аэрация раствора при подаче раствора снизу биореактора с иммобилизованной биомассой, поэтому целесообразно использовать подачу воздуха только в биореактор.

При подаче раствора сверху биореактора биоокисление осуществляется с высокой скоростью 27,3 г/(л·ч) даже без принудительной аэрации, скорость окисления в 2,4 раза больше, чем максимальная скорость окисления при подаче раствора снизу и аэрации раствора и биореактора (таблицы 4.5 и 4.6).

Из результатов исследований синтеза биореагента с подачей раствора сверху биореактора с расходом 0,5 л/ч следует:

- аэрация в раствор не эффективна, скорость окисления ионов железа равна скорости окисления без аэрации в течение 3 суток - 27,3 г/л·ч;
- скорость окисления ионов железа с аэрацией биореактора на 16% выше, чем с аэрацией раствора при расходе воздуха 1,5 л/ч или в отсутствие аэрации;
- прекращение аэрации биореактора на 1 час приводит к снижению скорости окисления железа на 6%.

Таблица 4.6 – Влияние способа аэрации на скорость окисления железа иммобилизованной биомассой при подаче раствора сверху биореактора (расход воздуха 1,5 л/мин)

Скорость подачи раствора, л/ч	Способ и режим аэрации	Скорость биоокисления ионов железа, г/л·ч
0,5	Аэрация раствора прекращена за 3 дня до измерений	27,3
0,5	Аэрация подаваемого в биореактор раствора	27,3
0,5	Аэрация биореактора	31,6
0,5	Аэрация биореактора прекращена за 1 час до измерений	28,9
1,0	Без аэрации	27,9
1,0	Аэрация биореактора	32,7

Скорость биоокисления на 17% больше при скорости подачи раствора 1,0 л/ч и аэрации биореактора, чем без аэрации, также как при 0,5 л/ч.

При подаче раствора сверху биореактора получение биореагента интенсивно без принудительной аэрации, скорость окисления ионов железа иммобилизованной биомассой больше, чем при подаче раствора снизу биореактора и одинаковом способе и режиме аэрации.

С увеличением расхода воздуха на аэрацию биореактора при подаче раствора снизу биореактора скорость получения биореагента иммобилизованными бактериями повышается (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Влияние расхода воздуха на показатели получения биореагента иммобилизованной биомассой при подаче раствора снизу биореактора

Режим биоокисления	Параметры	Материал-носитель		Изменение параметров, в количество раз
		Цеолит	Древесная стружка	
Q = 0,0 л/мин w _p = 1,0 л/ч	t	22 мин 30сек	67мин	2,97↓
	Свх – Свых	0,2 г/л	0,3 г/л	1,5↓
	v	0,53 г/(л·ч)	0,27 г/(л·ч)	1,96↑
Q = 1,5 л/мин w _p = 1,8 л/ч	t	8 мин 35сек	25 мин 30 сек	2,97↓
	Свх – Свых	1,85 г/л	1,95 г/л	1,05↓
	v	12,93 г/(л·ч)	4,59 г/(л·ч)	2,81↑
Q = 2,75 л/мин w _p = 1,8 л/ч	t	8 мин	23мин55сек	2,98↓
	Свх – Свых	2,25 г/л	3,0 г/л	1,33↓
	v	16,88 г/(л·ч)	7,53 г/(л·ч)	2,24↑

Обозначения: Q – расход воздуха на аэрацию; w_p – скорость подачи раствора; t- время протекания раствора через биореактор; Свх–Свых - разница концентрации железа (II) в подаваемом и вытекающем растворе; v - скорость окисления железа, получения биореагента; ↓ - уменьшение и ↑ - увеличение параметра при иммобилизации на цеолите по сравнению с иммобилизацией на древесной стружке

Скорость синтеза биореагента иммобилизованной на цеолите биомассой при расходе воздуха 1,5 л/мин и скорости подачи раствора 1,8 л/ч в 24,4 раза больше, а иммобилизованной

на древесной стружке в 17 раз больше, чем при скорости подачи раствора 1,0 л/ч в отсутствие аэрации.

При увеличении расхода воздуха с 1,5 до 2,75 л/мин в биореактор с цеолитом скорость биоокисления повышается в 1,3 раза до 16,9 г/л·ч, в реактор с древесной стружкой в 1,64 раза до 7,5 г/л·ч. Скорость окисления железа микроорганизмами, иммобилизованными на цеолите в 2,0-2,8 раза больше, чем иммобилизованными на древесной стружке при других равных параметрах (таблица 4.7).

Время протекания раствора через биореактор со стружкой в 3 раза больше, чем с цеолитом, так как количество стружки в биореакторе меньше, чем цеолита, свободный объем, не занятый в биореакторе стружкой, в 2,44 раза больше, чем не занятый цеолитом, сопротивление раствору меньше. Разница концентрации железа (II) в поступающем и вытекающем растворе с иммобилизованной биомассой на цеолите меньше, чем на древесной стружке, при этом скорость окисления железа на цеолите больше, чем на стружке, так как время протекания раствора через биореактор и соответственно контакта с находящейся там биомассой уменьшается не пропорционально.

Результаты исследований и показатели синтеза биореагента иммобилизованной биомассой на различных материалах-носителях представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 - Показатели синтеза биореагента иммобилизованной биомассой бактерий на материалах-носителях (при расходе воздуха 1,5 л/мин)

Показатели	Материалы-носители для иммобилизации						
	Пирит	Активированный уголь	Ионообменная смола	Цеолит	Древесная стружка		
Раствор подается снизу биореактора							
Наибольшая скорость биоокисления, г/(л·ч) при скорости подачи раствора, л/ч	2,62	0,23	-	-	-	16,88	7,53
	1,8	0,2				1,8	1,8
Удельная скорость биоокисления на единицу массы иммобилизатора, г/(л ч) на кг	1,31	0,383	-	-	-	0,462	6,167
Раствор подается сверху биореактора							
Наибольшая скорость биоокисления, г/(л·ч) при скорости подачи раствора, л/ч	11,95	14,40	23,48	10,22	10,92	38,0	46-52,0
	1,8	0,9	0,9	0,1	0,1	0,5	0,5
Удельная скорость биоокисления единицу массы иммобилизатора, г/(л ч) на кг	5,98	24,0	39,13	15,48	9,58	20,98	660,83
Скорость биоокисления на единицу объема биореактора, г/(л ч) на л	11,72	14,69	23,96	10,43	11,14	26,74	38,87

Скорость биоокисления железа (II) иммобилизованными микроорганизмами зависит от физико-химических характеристик и крупности используемого для иммобилизации материала-носителя. По максимальной скорости биоокисления исследованные иммобилизаторы располагаются в следующем порядке г/(л·ч): древесная стружка 46-52 > цеолит 38 > активированный уголь 23,48 > пирит 11,95 > ионообменная смола 10,22; по удельной скорости биоокисления на единицу массы иммобилизатора - в следующем порядке в г/(л·ч)/кг: древесная стружка 660,8 > активированный уголь 39,1 > цеолит 20,96 > ионообменная смола 14,48 > пирит 5,98.

Удельная скорость биоокисления ионов железа (II) на единицу массы материала-носителя с использованием древесной стружки более чем на порядок больше, чем с использованием других иммобилизаторов. Скорость окисления железа (II) биомассой иммобилизованной на древесной стружке не постоянна, так как при протекании раствора через биореактор легкая стружка сильно колеблется, поэтому для иммобилизации микроорганизмов рекомендуется применять цеолит вместе с древесной стружкой.

Выводы по 4 главе

Наиболее достоверно показатели биоокисления иммобилизованной биомассой оцениваются по скорости окисления ионов железа (II) определяемой после стабилизации концентрации железа в вытекающем из биореактора растворе, по сравнению с применяемой оценкой после вытекания 1 литра раствора.

Скорость концентрирования мезофильных железобактериальных микроорганизмов и прочность их прикрепления на материалах-носителях в процессе иммобилизации повышаются при подаче содержащего клетки культурального раствора и аэрации снизу биореактора, увеличении продолжительности иммобилизации, применении в качестве иммобилизатора цеолита и древесной стружки, что объясняется большим контактом раствора с иммобилизатором и обеспечения кислородом жизнедеятельности микроорганизмов.

Скорость синтеза биореагента иммобилизованной биомассой в режиме подачи раствора снизу биореактора повышается в 11,1-26,3 раз при использовании аэрации в биореактор, чем аэрации поступающего раствора, и при увеличении расхода воздуха с 1,5 до 2,75 л/мин повышается в 1,3 -1,64 раз.

Интенсивность синтеза биореагента иммобилизованными микроорганизмами зависит от способа иммобилизации: скорость биоокисления железа (II) иммобилизованной биомассой повышается в 1,8-2,6 раз с использованием подачи раствора на биоокисление сверху биореактора при осуществлении иммобилизации микроорганизмов с подачей культурального раствора сверху в биореактор, относительно иммобилизации микроорганизмов и биоокисления

биомассой с подачей раствора снизу биореактора.

Синтез биореагента иммобилизованными микроорганизмами интенсифицируется в 3,8-8,8 раза при использовании подачи раствора на окисление сверху биореактора со скоростью 0,6-3,0 л/ч и без принудительной аэрации, относительно подачи раствора снизу биореактора и с аэрацией, что объясняется большей скоростью протекания раствора через биореактор и большей концентрацией растворенного кислорода для биосинтеза.

Скорость биоокисления железа (II) иммобилизованными микроорганизмами зависит от физико-химических характеристик используемого для иммобилизации материала-носителя. По максимальной скорости биоокисления исследованные иммобилизаторы располагаются в следующем порядке, г/(л·ч): древесная стружка 46-52 > цеолит 38 > активированный уголь 23,48 > пирит 11,95 > ионообменная смола 10,22. Удельная скорость биоокисления на единицу массы древесной стружки более чем на порядок выше, чем с использованием других иммобилизаторов, г/(л·ч)/кг: древесная стружка 660,8 > активированный уголь 39,1 > цеолит 20,96 > ионообменная смола 14,48 > пирит 5,98.

Для иммобилизации микроорганизмов рекомендуется применять цеолит вместе с древесной стружкой, так как скорость биоокисления микроорганизмами, иммобилизованными на древесной стружке, не постоянна, вследствие сильного колебания легкой стружки при протекании раствора через биореактор.

Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КУЧНОГО БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНОЙ МЕДНО-НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ С УЧАСТИЕМ БИОРЕАГЕНТА

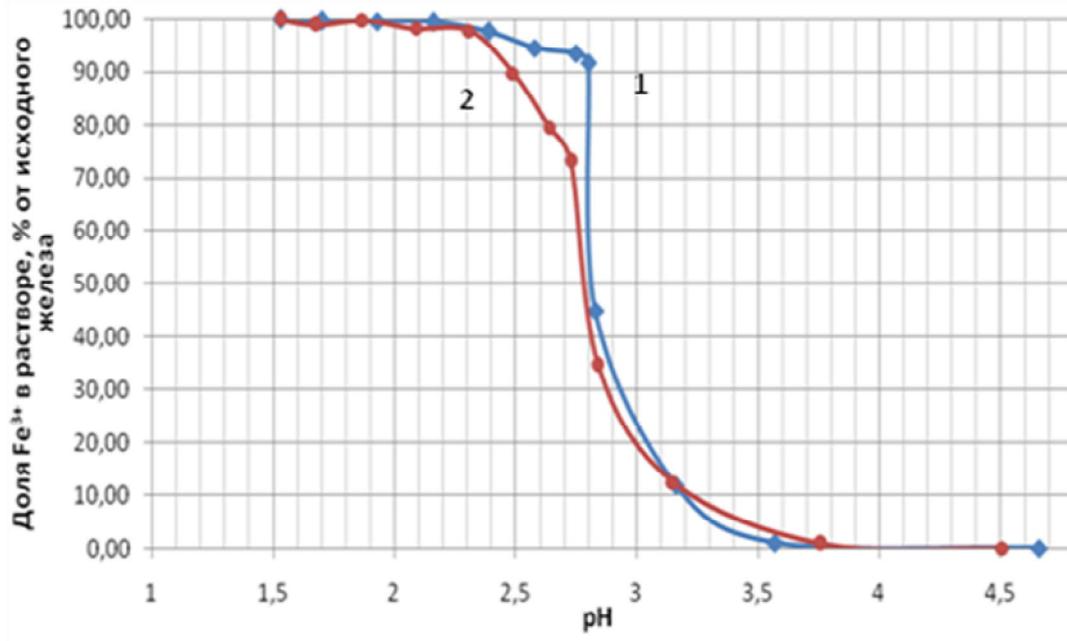
Исследовано влияние на показатели кучного выщелачивания сульфидных руд концентрации биореагента-окислителя, получаемого иммобилизованной биомассой в отдельном аппарате, на примере выщелачивания медно-никелевой руды. Для получения биореагента и инокуляции руды использовались штаммы бактерий из коллекции лаборатории микробиологии Восточного китайского технологического института. Исследования проведены с использованием усредненной пробы бедной медно-никелевой руды месторождения Китая. Предварительно определялась зависимость осаждения биореагента от значения рН и крупность руды для выщелачивания на основе оценки скорости фильтрации раствора через отсыпанный слой руды различной крупностью и извлечения металлов в раствор.

5.1 Зависимость осаждения биореагента от значения рН

При выщелачивании минерального сырья растворами кислоты значение рН повышается вследствие взаимодействия кислоты с присутствующими в руде кислотопоглощающими минералами, что может приводить к осаждению реагентов-окислителей и уменьшению их концентрации в растворе, образованию осадков шламующих руду и экранирующих поверхность минералов от растворов, и в результате к снижению скорости просачивания раствора и извлечения металлов в раствор. Для установления режимов кучного биовыщелачивания минерального сырья изучена зависимость осаждения биореагента в растворе серной кислоты от значения рН и сравнение с осаждением сульфата железа (III).

Исследования проводились в емкости с агитационным перемешиванием при температуре 26°C, с оперативным измерением рН погруженными электродами. Раствор биореагента получали окислением раствора сульфата железа (II) в серной кислоте мезофильными железooksисляющими микроорганизмами, раствор сульфата железа (III) - окислением пероксидом водорода. Концентрация биореагента и сульфата железа (III) в растворе оценивалась по концентрации ионов железа (III) и анализировалась трилонометрическим титрованием. Значение рН в исходных растворах составляло 1,5, концентрация ионов железа (III) в исходном растворе биореагента - 13,1 г/л, в растворе сульфата железа (III) - 12,3 г/л. Значение рН в растворе повышалось добавлением 5 мл 10% раствора гидроксида натрия при перемешивании со скоростью вращения 750 об/мин. Раствор после стабилизации рН фильтровался и в отобранной пробе в течение 30 сек определялась концентрация железа (III).

В диапазоне значений рН 1,5-2,3 биореагент и сульфат железа (III) осаждаются незначительно, концентрация реагентов уменьшается не более чем на 1% (рисунок 5.1).



1 – раствор биореагента; 2 – раствор сульфата железа (III);

Рисунок 5.1 – Зависимость осаждения реагентов в растворе кислоты от значения pH

При повышении значений pH с 2,3 до 2,7 биореагент осаждается значительно медленнее, чем сульфат железа (III): концентрация железа в растворе биореагента снижается на ~6%, в растворе сульфата железа - на ~22%. В диапазоне pH с 2,7 до 2,8 биореагент осаждается медленно, при pH 2,8 концентрация железа снижается менее чем на 10% от исходной концентрации, в отличие от сульфата железа (III), осаждающегося при pH 2,8 на 60% от исходной концентрации. Биореагент при pH более 2,8 быстро осаждается, концентрация железа снижается на 50-55% от исходной, в растворе сульфата железа – на 60-65%. При увеличении pH до 3,2 скорость осаждения биореагента превышает осаждение сульфат железа (III). При pH 3,2 в растворе биореагента и сульфата железа остается 12% от исходной концентрации железа, биореагент осаждается полностью при значении pH 3,6, меньшем, чем сульфат – pH 3,8. Различие осаждения ионов железа (III) из растворов биореагента и сульфата не влияет на расход осадителя.

Результаты исследований показывают, что зависимость осаждения биореагента, синтезируемого мезофильными микроорганизмами, в растворе серной кислоты от значения pH отличается от зависимости осаждения сульфата железа (III), что подтверждает различие их состава. Осаждения биореагента ускоряется при pH более 2,8, сульфата железа (III) в диапазоне pH 2,4-2,7, следовательно, выщелачивание минерального сырья с использованием исследованных реагентов можно проводить при меньших значениях pH, расход кислоты для выщелачивания сульфидных руд биореагентом может быть меньше, чем с использованием сульфата железа (III).

5.2 Определение крупности руды

Крупность материала является одним из основных параметров определяющих интенсивность и эффективность кучного выщелачивания минерального сырья. При уменьшении крупности материала повышается контакт минералов с раствором и извлечение металлов, в то же время снижается скорость протекания (фильтрации, просачивания) раствора через кучу и возрастают капитальные и эксплуатационные затраты на рудоподготовку. Для определения крупности руды для кучного выщелачивания проведены исследования выщелачивания руды крупностью – 5+0 мм, – 10+0 мм и - 20+0 мм раствором серной кислоты с биореагентом, и скорости фильтрации раствора через слой отсыпанной руды различной крупности.

Для тестирования руда массой по 300 грамм различной крупностью помещалась в емкости, куда подавалось одинаковое количество 1 л раствора с концентрацией серной кислоты 10 г/л и концентрацией биореагента соответствующей концентрации ионов железа (III) 10 г/л, исходное значение Eh растворов составляло 902,5 мВ. Руда встряхивалась в течение 5 минут каждый час, концентрация кислоты регулировалась в диапазоне рН 1,5-1,8, продолжительность выщелачивания составляла 35 суток. Параметры раствора после выщелачивания руды и расход серной кислоты в представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Расход кислоты на выщелачивание руды различной крупности

Крупность руды	Добавлено кислоты г	Параметры раствора после завершения выщелачивания		Расход кислоты на выщелачивание руды, кг/т
		рН	Eh	
-5+0 мм	6,96	1,94	501,7	50,9
-10+0 мм	6,34	2,03	523,3	49,6
-20+0 мм	6,21	1,82	593,8	47,4

При уменьшении крупности руды поверхность доступных для раствора минералов больше, расход кислоты и окислителя на их растворение увеличивается, поэтому больше снижается Eh в растворе после выщелачивания и растворяется минералов и меньше значение выхода кека выщелачивания - при уменьшении крупности с -10+0 мм до -5+0 мм на 5,8% (таблица 5.2). При уменьшении крупности руды извлечение металлов в раствор повышается: извлечение меди при выщелачивании руды крупностью -5+0 мм больше на 7,7%, никеля на 11,6%, железа на 7%, чем руды крупностью -10+0 мм; при выщелачивании руды -10+0 мм извлечение меди больше на 4,5%, никеля на 9,1%, железа на 1,7% (таблица 5.2, рисунок 5.2). Извлечение меди в раствор при выщелачивании руды больше, чем извлечение никеля и железа, и разница извлечения возрастает с увеличением крупности руды.

Таблица 5.2 – Влияние крупности на выщелачивание металлов из руды

Крупность руды	Содержание металлов, %						Выход %	Извлечение в раствор, %		
	Руда			Кек выщелачивания						
	Cu	Ni	Fe	Cu	Ni	Fe		Cu	Ni	Fe
- 5+0 мм	0,09	0,26	14,2	0,054	0,19	12,4	90,33	45,80	33,99	21,12
- 10+0 мм	0,09	0,26	14,2	0,058	0,21	12,7	96,12	38,06	22,36	14,03
- 20+0 мм	0,09	0,26	14,2	0,061	0,23	12,7	98,06	33,54	13,25	12,30

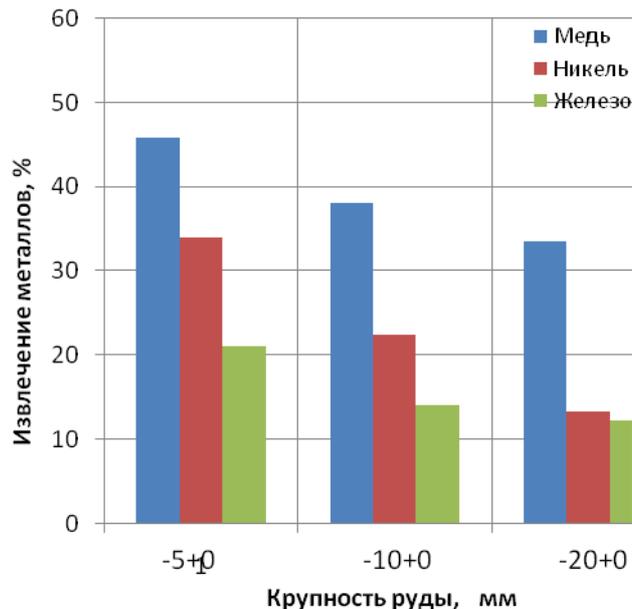


Рисунок 5.2 – Влияние крупности руды на извлечение металлов при выщелачивании

Таким образом, при выщелачивании руды меньшей крупностью -5+0 мм больше извлекается металлов, при этом больше расходуется кислоты.

Для исследования скорости фильтрации раствора через слой отсыпанной руды использована руда крупностью -5+0 мм, -10+0 мм, -20+0 мм, и кеки химического выщелачивания серной кислотой и биовыщелачивания руды крупностью – 10+0 мм продолжительностью 35 суток. Способ определения скорости фильтрации изложен в разделе 2.4. Для определения скорости фильтрации раствора руда различной крупности массой 3 кг помещалась в перколяторы объемом 3 литра, высота слоя материала составляла около 600 мм.

Скорость фильтрации раствора через слой отсыпанной руды крупностью -5+0 мм меньше минимального значения скорости фильтрации рекомендованной на основании практики кучного выщелачивания - 0,5 м/с [102], через слой руды крупностью -10+0 мм – выше минимального значения рекомендованной скорости фильтрации. Скорость фильтрации раствора через кеки выщелачивания руды крупностью -10+0 мм увеличивается на 11,7-

19,6%, по сравнению с исходной рудой, через слой кека химического выщелачивания больше, чем биовыщелачивания, что можно объяснить вымыванием мелкой фракции и отсутствием ее образования из более крупной фракции в отличие от биовыщелачивания (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Скорость фильтрации через слой отсыпанной руды различной крупности

Материал	Крупность, мм	Скорость фильтрации, м/с	Различие скорости фильтрации, %
Руда	– 20 +0	0,58	+ 13,7
Руда	– 10 +0	0,51	0,0
Руда	– 5+0	0,43	- 15,7
Кек хим. выщелачивания	– 10+0	0,61	+ 19,6
Кек биовыщелачивания	– 10 +0	0,57	+ 11,7

При выщелачивании медно-никелевой руды меньшей крупности серноокислым раствором с биореагентом извлечение металлов повышается и увеличивается расход серной кислоты. Для кучного выщелачивания целесообразно использовать руду крупностью – 10+0 мм, так как скорость фильтрации раствора через слой отсыпанной руды крупностью – 5+0 мм меньше, чем рекомендуется для кучного выщелачивания, извлечение меди и никеля при выщелачивании руды крупностью -20+0 мм ниже на 4,5-9,1%, чем руды крупностью – 10+0 мм.

5.3 Влияние концентрации биореагента и применения инокуляции

Исследовано влияния концентрации биореагента соответствующей концентрации ионов железа (III) ~ 5,0; 10,0 и 15,0 г/л на показатели биохимического выщелачивания руды с использованием руды крупностью – 10+0 мм, определенной по результатам предварительных исследований. Усредненные навески медно-никелевой руды массой 10 кг загружались в перколяторы общим объемом 8 л (рисунок 2.5). Для получения раствора биореагента для орошения руды проводилась иммобилизация бактерий на смеси двух материалов-носителей - цеолите и древесной стружке (соотношение 1:1) загруженных в биореакторы. Иммобилизация проводилась при температуре 28-32°C с подачей культуральной среды снизу биореактора со скоростью 0,6 л/ч и аэрации исходного раствора воздуха с расходом 1,5 л/мин. Концентрация ионов железа (II) в культуральной среде составляла 5-10 г/л, значение pH регулировалось около 1,6. Концентрация биореагента оценивалась по концентрации ионов железа (III) в растворе.

В поступающих на биоокисление в биореактор с иммобилизованной биомассой и на орошение руды растворах регулировалась концентрация кислоты около pH 1,6-2,0, учитывая уменьшение концентрации при биоокислении и выщелачивании, и концентрация ионов железа

до заданной в исследованиях. Раствор биореагента, получаемый окислением иммобилизованной биомассой в биореакторе, разбавлялся раствором серной кислоты до заданной концентрации. Вытекающие из перколяторов после выщелачивания руды растворы собирались в отдельную емкость и направлялись на регенерацию биореагента в биореактор с иммобилизованной на материале носителе биомассой.

При отсутствии в вытекающем из перколятора растворе ионов железа (II) вследствие прикрепления, адгезии на поверхности руды находящихся в растворе орошения микроорганизмов, а также снижения количества окисляемых сульфидов в руде и замедления скорости окисления, для орошения использовался вытекающий из перколятора раствор.

Для оценки влияния биореагента на извлечение металлов из руды одновременно с биовыщелачиванием проводилось выщелачивание раствором серной кислоты с добавлением антисептического реагента (тимола) с целью предотвращения выделения бактерий в процессе выщелачивания и заражения ими руды и растворов. Показатели биовыщелачивания биореагентом, полученным синтезом иммобилизованными микроорганизмами, сравнивались с показателями традиционного биовыщелачивания с инокуляцией руды с аэрацией воздухом 1,5 л/ч в перколятор. Инокуляция проводилась орошением культуральной средой с концентрацией железа общего 5 г/л, концентрацией железа (III) ~2,5-3 г/л.

Раствор подавался в перколяторы через трубку диаметром 5 мм с распылителем со скоростью 0,1 л/ч, плотность орошения - 12,74 л/(ч·м²) соответствует капельному инфильтрационному режиму [102]. Аэрация в перколяторах не производилась. Извлечение металлов в раствор в процессе выщелачивания определялось по изменению их концентрации, в конце выщелачивания - по содержанию металлов в твердой фазе – кеках выщелачивания.

Руда в перколяторах предварительно «закислялась» для предотвращения осаждения биореагента при выщелачивании, и применяется часто для кучного бактериального выщелачивания на практике (раздел 1.3). Закисление проводилось орошением руды раствором серной кислоты с исходной концентрацией около 10 г/л до стабилизации рН в вытекающих из перколяторов растворах менее 2,2. Продолжительность закисления руды составила 30 суток. При закислении руды часть минералов железа растворяется, концентрация железа в растворе выщелачивания постепенно повышается до 2,9 г/л (рисунок 5.7). В результате закисления из руды в раствор извлекается до 22,1% меди, 13,8% никеля и 12,2% железа (таблица 5.4).

Установлено, при увеличении концентрации биореагента в растворе орошения скорость извлечения меди и никеля в раствор из руды повышается, железа – снижается, выход кека выщелачивания уменьшается, так как растворяется больше минералов. При увеличении концентрации биореагента с 5 до 10 г/л извлечение никеля повышается на ~5%, меди на ~7%, расход кислоты снижается на ~6%; при увеличении концентрации биореагента с 10 до 15 г/л

извлечение никеля повышается на ~6%, меди на 8%, расход кислоты снижается на ~5% (таблица 5.4).

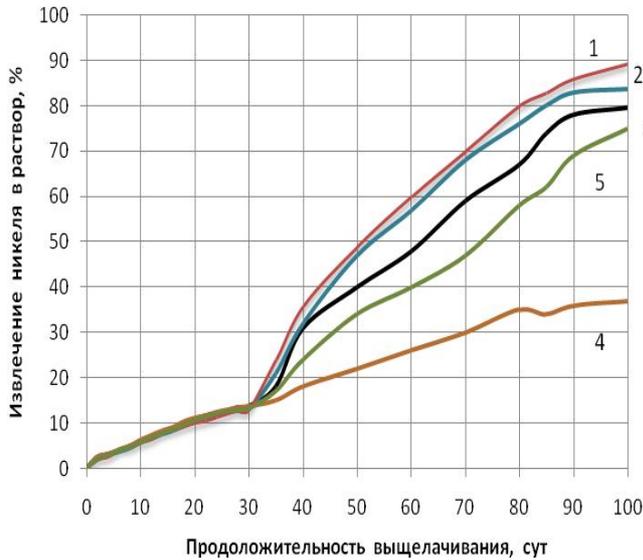
Таблица 5.4 – Влияние концентрации биореагента на показатели выщелачивания руды

Наименование режимов и показателей		Значение показателей				
Концентрация биореагента в растворе орошения по $[\text{Fe}^{3+}]$, г/л		0,0	~5,0	~10,0	~15,0	инокуляция ~3-6,0
Извлечение никеля в раствор (по раствору), %	Закисление	13,8	12,9	13,3	13,5	13,4
	Биовыщелачивание	-	66,7	70,5	75,9	61,8
	Всего (100 сут)	36,8	79,6	83,8	89,4	75,2
Извлечение меди в раствор (по раствору), %	Закисление	21,1	21,5	22,4	22,1	22,8
	Биовыщелачивание	-	36,6	39,4	45,4	34,0
	Всего (100 сут)	27,8	58,1	61,8	67,5	56,8
Извлечение железа в раствор (по раствору), %	Закисление	11,2	12,1	12,2	11,7	11,9
	Биовыщелачивание	-	43,8	41,9	45,7	39,5
	Всего (100 сут)	20,7	55,9	54,1	57,4	51,4
Расход серной кислоты, кг/т		46,3	41,2	38,7	36,8	43,1
Время адгезии бактерий на руде, сут		-	14-16	18-20	23-26	19-22

В начале выщелачивания руды извлечение меди в раствор больше, чем никеля, затем извлечение никеля превышает извлечение меди, что может объясняться как степенью окисленности поверхности сульфидных минералов, так и различием срастания минералов распределения минералов по крупности. Существенно меньшее извлечение меди, чем никеля объясняется переосаждением меди из раствора и снижением ее концентрации, что отмечалось другими исследователями [84, 87]. Скорость извлечения металлов в раствор снижается после ~90 суток выщелачивания, и чем больше концентрация биореагента, тем снижается быстрее (рисунки 5.3-5.6).

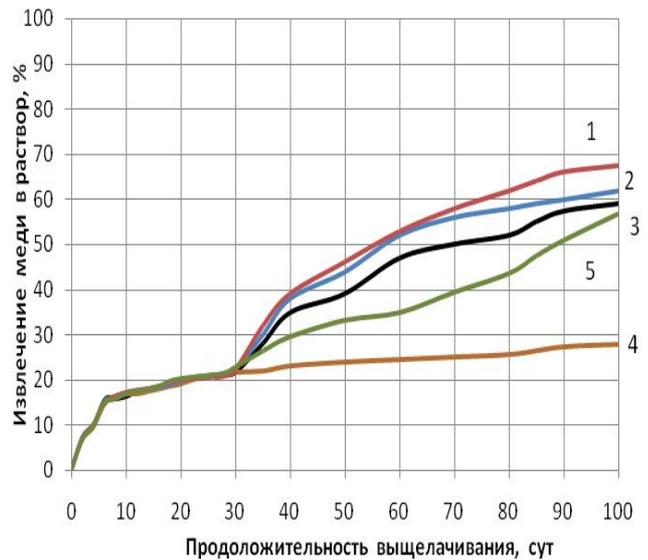
Продолжительность инокуляции руды культуральным раствором более 19 суток, что соответствует продолжительности адгезии микроорганизмов на поверхности руды при выщелачивании раствором биореагента концентрацией 10 г/л (таблица 5.4). Извлечение металлов в раствор при выщелачивании с использованием инокуляции значительно меньше, чем при выщелачивании растворами биореагента, синтезируемого иммобилизованными микроорганизмами, что объясняется длительной инокуляцией и небольшой концентрацией биореагента. Выщелачивание кучным способом сульфидной медно-никелевой руды с использованием биореагента позволяет интенсифицировать извлечение металлов по сравнению с применением инокуляции руды, извлечение никеля в раствор за 100 суток выщелачивания повышается на 6,3-19,5%, меди на 5,8-24,2% при меньшем на 4,4-14,6% расходе серной кислоты (рисунки 5.3-5.6, таблица 5.4). Важно также, что управлять

процессом синтеза биореагента иммобилизованной биомассой в отдельном аппарате значительно легче, чем биоокислением находящимися в куче руды микроорганизмами, на которые влияют климатические условия – температура и осадки.



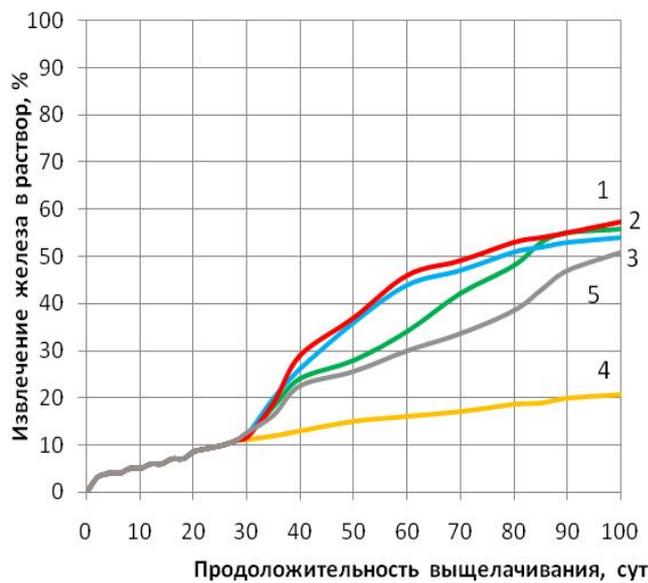
[Fe (III)]_{исх} в растворе: 1 – 15 г/л; 2 – 10 г/л; 3 – 5 г/л; 4 – 0 г/л; 5 – 3-6 г/л инокуляция

Рисунок 5.3 – Влияние концентрации биореагента на извлечение никеля



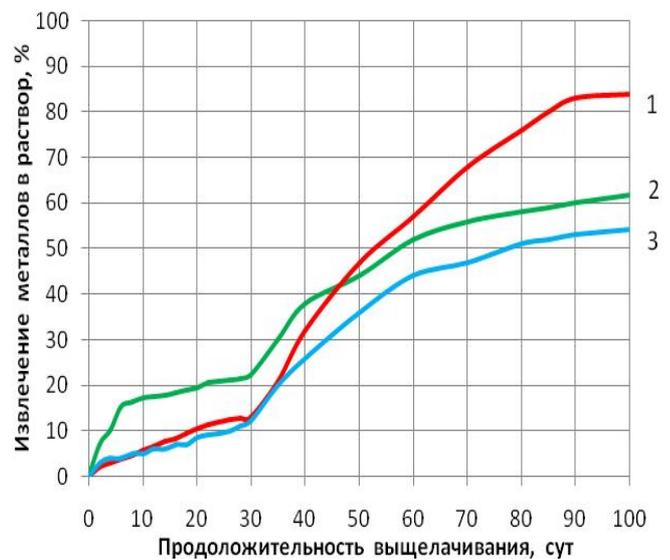
[Fe (III)]_{исх} в растворе: 1 – 15 г/л; 2 – 10 г/л; 3 – 5 г/л; 4 – 0 г/л; 5 – 3-6 г/л инокуляция

Рисунок 5.4 - Влияние концентрации биореагента на извлечение меди



[Fe (III)]_{исх} в растворе: 1 – 15 г/л; 2 – 10 г/л; 3 – 5 г/л; 4 – 0 г/л; 5 – 3-6 г/л инокуляция

Рисунок 5.5 - Влияние концентрации биореагента на извлечение железа в раствор при выщелачивании руды



[Fe (III)]_{исх} = 10 г/л; Извлечение раствор: 1 – никеля; 2 – меди; 3 – железа

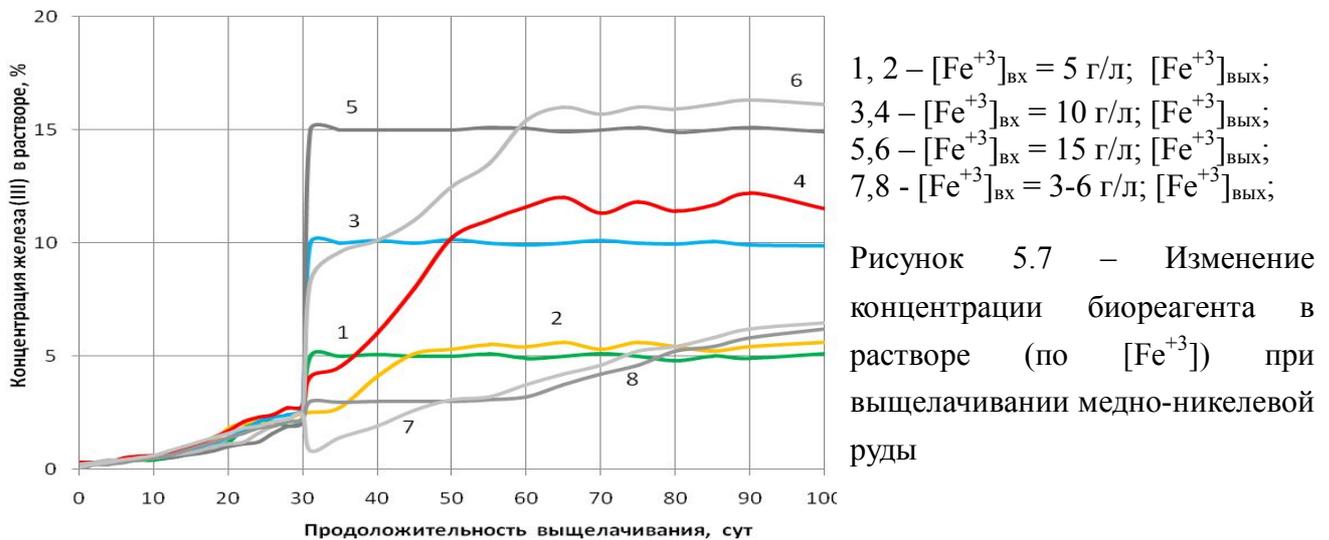
Рисунок 5.6 - Извлечение металлов в раствор при кучном выщелачивании руды биореагентом

Выщелачиванием руды раствором серной кислоты извлекается значительно меньше металлов, чем с использованием биореагента. Расход серной кислоты на выщелачивание руды с использованием биореагента меньше (таблица 5.4), чем на сернокислотное выщелачивание,

вследствие образования кислоты при биоокислении элементарной серы и пирита.

В начале выщелачивания руды растворами биореагента в вытекающем из перколяторов растворе концентрация биореагента меньше, чем в поступающем растворе, биореагент взаимодействует с доступными минералами руды, ионы железа (III) биореагента восстанавливаются до железа (II) (рисунок 5.7).

В течение 14-25 суток выщелачивания руды биореагентом концентрация железа (III) в вытекающих из перколяторов растворах повышается, достигает и превышает концентрацию железа (III) в поступающем растворе вследствие выщелачивания содержащих железо минералов, в том числе халькопирита и пентландита (рисунок 5.7). После исчезновения в вытекающем растворе железа (II) при продолжающемся увеличении концентрации металлов в растворе регенерация биореагента осуществляется прикрепленными на поверхности руды из поступающего раствора микроорганизмами непосредственно в руде.



Время, за которое достаточно для полной регенерации биореагента количество микроорганизмов прикрепятся на руде, зависит от концентрации биореагента: чем больше концентрация биореагента в растворе орошения, тем больше время за которое прикрепляются клетки (таблица 5.4). Прикрепление достаточного количества клеток на руде при концентрации биореагента в растворе орошения по $[\text{Fe}^{+3}]$ 5 г/л происходит за 14-16 суток, при 10 г/л – за 18-20 сут, и 15 г/л – 23-26 сут. Зависимость времени адгезии микроорганизмов на руде от концентрации биореагента объясняется меньшей концентрацией микроорганизмов и меньшей их активностью вследствие ингибирования роста и развития клеток при увеличении концентрации продукта биоокисления - биореагента. В период регенерации биореагента в руде для выщелачивания руды используются вытекающие растворы после регулирования значения рН и концентрации окислителя без применения биоокисления в биореакторах.

В результате выщелачивания руды крупностью -10+0 мм в течение 100 суток раствором с

концентрацией биореагента соответствующей концентрации ионов железа (III) 15 г/л извлечение меди достигает 67,5%, никеля 89,5%, железа 57,4% (таблица 5.5).

Таблица 5.5 – Баланс металлов кучного выщелачивания медно-никелевой руды

Режим выщелачивания	Содержание в кеке*, %			Выход*, %	Извлечение в раствор, %		
	Cu	Ni	Fe		Cu	Ni	Fe
Хим.выщелачивание [Fe ³⁺] ~0 г/л	0,064	0,168	10,88	98,3	27,9	36,3	24,7
Биовыщелачивание [Fe ³⁺] ~5 г/л	0,037	0,056	6,39	96,1	59,4	79,3	56,7
Биовыщелачивание [Fe ³⁺] ~10 г/л	0,034	0,045	6,31	93,8	63,8	83,6	58,3
Биовыщелачивание [Fe ³⁺] ~15 г/л	0,031	0,033	6,61	86,1	69,7	89,2	59,9
С инокуляцией [Fe ³⁺] ~3-6 г/л	0,041	0,071	7,37	93,6	56,1	74,6	51,4
Исходная руда	0,087	0,26	14,20	100	100	100	100

*) выход твердой фазы и содержание металлов определялись после отмывки кеков от вторично осажденных металлов. Извлечение металлов, рассчитанное по содержанию металлов в кеках выщелачивания отличается от извлечения определенного по концентрации в растворах

Установлено, что эффективность кучного биовыщелачивания сульфидной руды зависит от концентрации биореагента-окислителя в растворе орошения: при увеличении концентрации биореагента извлечение металлов из руды повышается, расход серной кислоты на выщелачивание руды снижается.

5.4 Экономическая эффективность усовершенствованного процесса кучного биовыщелачивания сульфидных руд

Усовершенствованный процесс кучного биовыщелачивания сульфидных руд на основе интенсификации синтеза биореагента иммобилизованными микроорганизмами имеет следующие преимущества:

- повышение извлечения металлов, снижение продолжительности кучного выщелачивания руды;
- снижение расхода серной кислоты на выщелачивание;
- снижение расхода электроэнергии за счет исключения аэрации руды в куче;
- упрощение управления процессом кучного биовыщелачивания руды, в частности за счет исключения регулирования температурой в куче руды для жизнедеятельности микроорганизмов предотвращающего их гибель, более простого управления биоокисления в небольшом аппарате, повышения резистентности иммобилизованной биомассы.

Экономическая эффективность кучного биохимического выщелачивания сульфидных руд с использованием раствора биореагента повышается по сравнению с применением инокуляции руды культуральной средой в основном за счет снижения капитальных и операционных затрат на аэрацию руды в куче, в том числе исключение затрат на компрессоры и трубопроводы, электроэнергию для аэрации, и эксплуатационных затрат на более продолжительное выщелачивание руды.

Расход воздуха на аэрацию руды при кучном бактериальном выщелачивании по сложившейся практике составляет $0,2 \text{ м}^3/\text{ч}$ на т руды [70]. Для аэрации 1 млн.т руды необходим расход воздуха 200 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$, который обеспечивают компрессоры общей мощностью 7500 кВт/ч. Расход электроэнергии на аэрацию кучи руды массой 1 млн.тонн составляет 180 тыс. кВт/сут или 18 млн.квт за 100 суток выщелачивания кучи. Стоимость 1 кВт/ч электроэнергии в России для промышленных предприятий составляет в среднем 3,5 рубля, таким образом затраты электроэнергии на аэрацию кучи руды за все время выщелачивания будут 63 млн.руб.

Компрессоры российского производства общей производительностью 200 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$ для обеспечения аэрации руды стоят около 900 млн.руб., стоимость трубопроводов и запорной арматуры из аналогов может составлять около – 10 млн.руб., всего капитальные затраты на аэрацию кучи руды – 910 млн.руб.

Дополнительный экономический эффект дает снижение эксплуатационных затрат за счет уменьшения продолжительности кучного выщелачивания, оценка которого здесь не рассчитана. Оценить экономический эффект повышения управляемости процесса, предотвращающих гибель биомассы при повышении температуры при кучном выщелачивании, и прекращения извлечения металлов в раствор не представляется возможным.

Экономический эффект усовершенствованного процесса кучного биохимического выщелачивания 1 млн. т сульфидной руды с применением биореагента, получаемого синтезом иммобилизованной биомассой бактерий в отдельном аппарате, состоит в снижении капитальных затрат на 910 млн.руб. и снижении операционных затрат 63 млн.руб. по сравнению с применением инокуляции руды в куче культуральной средой.

Выводы по главе 5

Зависимость осаждения биореагента, синтезируемого мезофильными железобактериями микроорганизмами, в растворе серной кислоты от значения pH отличается от осаждения сульфата железа (III), что определяет pH для выщелачивания с использованием реагентов и подтверждает различие их состава. Биореагент начинает интенсивно осажаться при pH более 2,8, сульфат железа при pH 2,4-2,7, расход серной

кислоты на выщелачивание руды с использованием биореагента может быть меньше, чем с использованием сульфата железа (III).

Оптимальной крупностью для кучного выщелачивания медно-никелевой руды раствором серной кислоты с биореагентом является – 10+0 мм, обеспечивающая необходимую скорость фильтрации раствора через слой отсыпанной руды и достаточное извлечение металлов: извлечение меди и никеля выше на 4,5-9,1%, чем руды крупностью -20+0 мм.

Эффективность кучного биовыщелачивания сульфидной руды зависит от концентрации биореагента в растворе орошения, при увеличении концентрации биореагента с 5 г/л до 15 г/л извлечение никеля повышается на 11%, меди на 14,7% при меньшем расходе серной кислоты на 10,6%.

Применение усовершенствованного процесса кучного биовыщелачивания сульфидных руд биореагентом интенсифицирует извлечение металлов и снижает расход серной кислоты по сравнению с использованием инокуляции руды: извлечение никеля в раствор за 100 суток выщелачивания повышается на 6,3-19,5%, меди на 5,8-24,2% при меньшем на 4,4-14,6% расходе серной кислоты.

Синтез биореагента иммобилизованными микроорганизмами в отдельном аппарате позволяет исключить аэрацию кучи руды и регулирование температурой в рудном штабеле при кучном биовыщелачивании сульфидных руд. За счет исключения аэрации при кучном биовыщелачивании 1 млн.т сульфидной руды капитальные затраты снижаются на 910 млн.руб., операционные на 63 млн. руб.

Выщелачивание кучным способом сульфидной медно-никелевой руды с использованием биореагента позволяет интенсифицировать извлечение металлов по сравнению с применением инокуляции руды, извлечение никеля в раствор за 100 суток выщелачивания повышается на 6,3-19,5%, меди на 5,8-24,2% при меньшем на 4,4-14,6% расходе серной кислоты

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации решены актуальные научно-технические задачи: теоретическое обоснование повышенной окислительной активности биореагента применяемого для выщелачивания металлов из сульфидных руд, интенсификация в 2-3 раза синтеза биореагента-окислителя иммобилизованными микроорганизмами, повышение эффективности, экономичности и управляемости процесса кучного биовыщелачивания сульфидных руд, обеспечивающего повышение извлечения металлов из руды, снижение расхода серной кислоты и продолжительности выщелачивания, исключение аэрации руды и регулирования температуры в куче, повышение устойчивости и управляемости процесса кучного биовыщелачивания.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Установлено, что повышенная окислительная активность биореагента, синтезируемого железобактериями и применяемого для выщелачивания металлов из сульфидных руд и концентратов, относительно сульфата железа (III) обосновывается квантово-химическими характеристиками наиболее энергетически вероятных конформаций молекул: большим частичным зарядом атома железа, меньшей энергией высшей свободной молекулярной орбитали молекулы биореагента, большей степени переноса заряда при взаимодействии сульфидами.

2. Показано, что большая упорность минералов пентландита, халькопирита и пирита по сравнению с пирротином, халькозином и ковеллином при выщелачивании может обосновываться почти в 2 раза меньшей энергией высшей, заполненной молекулярной орбитали, значительно меньшими значениями абсолютной жесткости и электроотрицательности молекул упорных минералов.

3. Установлено, что скорость иммобилизации мезофильных железобактерий микроорганизмов и прочность их прикрепления на материалах-носителях повышаются при подаче культурального раствора снизу биореактора с аэрацией, увеличении продолжительности иммобилизации, применении в качестве иммобилизатора цеолита и древесной стружки, и объясняется большим контактом раствора с иммобилизатором и обеспечением кислородом жизнедеятельности микроорганизмов.

4. Показано, что синтез биореагента иммобилизованными микроорганизмами, применяемого для выщелачивания металлов из сульфидов, интенсифицируется в 3,8-8,8 раза при поступлении раствора на окисление сверху биореактора со скоростью 0,6-3,0 л/ч даже без применения принудительной аэрации, относительно поступления раствора снизу биореактора с аэрацией, что определяется повышенным растворением кислорода и большей скоростью протекания раствора через биореактор, при реализации которого повышается

производительность и экономичность получения реагента-окислителя для кучного биовыщелачивания сульфидных руд.

5. Выявлено, что интенсивность синтеза биореагента иммобилизованными микроорганизмами зависит от способа иммобилизации: скорость биоокисления иммобилизованной биомассой и повышается в 1,8-2,6 раз при осуществлении иммобилизации с подачей культурального раствора сверху в биореактор и биоокислении с подачей раствора наверху в биореактор, относительно иммобилизации и биоокислении с подачей раствора снизу биореактора.

6. Показано, что максимальная скорость биоокисления иммобилизованными микроорганизмами достигается с использованием в качестве материала-носителя древесной стружки 46-52 г/(л·ч) и цеолита 38 г/(л·ч), удельная скорость биоокисления на единицу массы древесной стружки более чем на порядок выше, чем с использованием других иммобилизаторов 660,8 г/(л·ч)/кг, применение для иммобилизации бактерий древесной стружки вместе цеолитом позволяет стабилизировать скорость биоокисления при повышении скорости протекания раствора.

7. Установлено, что зависимость осаждения биореагента, синтезируемого мезофильными железобактериями микроорганизмами, в растворе серной кислоты от значения pH отличается от осаждения сульфата железа (III), что подтверждает различие их состава и определяет режим выщелачивания руды с использованием биореагента при pH до 2,8, сульфата железа - до 2,5, и более низкий расход серной кислоты на биовыщелачивание.

8. Установлено, что эффективность кучного биовыщелачивания сульфидной руды зависит от концентрации биореагента в растворе орошения, при увеличении концентрации биореагента с 5 до 10 г/л извлечение никеля повышается на ~5%, меди на ~7%, расход кислоты снижается на ~6%; при увеличении концентрации биореагента с 10 до 15 г/л извлечение никеля повышается на ~6%, меди на 8%, расход кислоты снижается на ~5%.

9. Применение усовершенствованного процесса кучного биовыщелачивания сульфидных руд биореагентом интенсифицирует извлечение металлов и снижает расход серной кислоты по сравнению с известным выщелачиванием с инокуляцией руды: извлечение никеля в раствор за 100 суток выщелачивания медно-никелевой руды крупностью -10 мм с содержанием 0,32% никеля и 0,26% меди повышается на 6,3-19,5%, меди на 5,8-24,2% при меньшем на 4,4-14,6% расходе серной кислоты.

10. Синтез биореагента иммобилизованными микроорганизмами для кучного биовыщелачивания сульфидной руды позволяет исключить аэрацию кучи руды и регулирование температурой в рудном штабеле при кучном биовыщелачивании сульфидных руд. За счет исключения аэрации при кучном биовыщелачивании 1 млн.т сульфидной руды капитальные затраты снижаются на 910 млн.руб., операционные на 63 млн. руб.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заварзин, Г.А. Литотрофные микроорганизмы. / Г.А. Заварзин. – М.: Наука. 1972.– 323 с.
2. Кондратьева Т.Ф. Микроорганизмы в биотехнологиях переработки сульфидных руд. / Т.Ф. Кондратьева, А.Г. Булаев, М.И.Муравьев. – М.: Наука. 2015. – 212 с.
3. Агеева, С.Н. Фенотипический и генотипический полиморфизм штаммов *Acidithiobacillus ferrooxidans*: автореф. дис.... канд. биол. наук: 03.00.07 / Агеева Светлана Николаевна. – М., 2003. – 24 с.
4. Грудев, С.Н. Различия между штаммами *Acidithiobacillus ferrooxidans* по способности окислять сульфидные минералы / С.Н. Грудев // Биогeотехнология металлов. Практическое руководство / Ред. Каравайко Г.И., Грудев С.Н. – М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1985. – С. 85–89.
5. Кондратьева, Т.Ф. Изменчивость генома *Acidithiobacillus ferrooxidans* и её значение в биогидрометаллургии / Т.Ф. Кондратьева, Г.И. Каравайко // Микробиология. – 1997. – Т. 66., – №6. – С. 735–743.
6. Rawlings, D.E. Relevance of cell physiology and genetic adaptability of biomining microorganisms to industrial processes Biomining / D.E. Rawlings, B.D. Johnson // Biomining. – Berlin: Springer. 2007. – P. 177–198.
7. Биотехнология металлов. Практическое руководство / ред. Каравайко Г.И., Грудев С.Н. – М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1989, – 375 с.
8. Gehrke, T. Importance of extracellular polymeric substances from *Thiobacillus ferrooxidans* for bioleaching / T. Gehrke, J. Telegdi, D. Thierry, W. Sand // Appl. Environ. Microbiol. – 1998, – Vol.64. – P. 2743–2747.
9. Rohwerder, T. Bioleaching review part A: Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation / T. Rohwerder, T. Gehrke, K. Kinzler, W. Sand // Appl Microbiol Biotechnol. – 2003. – Vol.63. – P. 239–248.
10. Гусаков, М.С. Особенности состава и свойств сернокислых бактериальных растворов железа / М.С. Гусаков, Л.Н. Крылова, Чжихун Чжэн // Материалы международного совещания «Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья» (Плаксинские чтения -2012). – Петрозаводск: 2012. – С. 311–313.
11. Biomining / eds. D.E. Rawlings, B.D. Johnson. – Berlin: Springer, 2007. – 314 p.
12. Colmer, A.R. The role of microorganisms in acid mine drain age: a preliminary report / A.R. Colmer, M.E. Hinkle // Science. – 1947. – №106. – P. 253–256.

13. Waksman, S.A. Microorganisms concerned in the oxidation of sulfure in the soil. II. Thiobacillus thiooxidans a new sulphure oxidizing organism isolated from the soil / S.A. Waksman, J.S. Joff // *Journal of bacteriology*. – 1922. – Vol.7., №2. – P. 239–256.
14. Hallberg, K.B. Characterisation of Thiobacillus caldus sp. nov., a moderately thermophilic acidophile / K.B. Hallberg, E.B. Lindström // *Microbiology*. – 1994. – Vol.140. – P. 3451–3456.
15. Головачева, Р.С. Sulfobacillus - новый род термофильных спорообразующих бактерий / Р.С. Головачева, Г.И. Каравайко // *Микробиология*. – 1978. – Т.47., вып. 5. – С. 815-822.
16. Characteristics of Sulfobacillus acidophilus sp. nov. and other moderately thermophilic mineral-sulphid-oxidizing bacteria / P.R. Norris, D.A. Clark, J.P. Owen, S. Waterhouse // *Microbiology*. – 1996. – Vol.142., №4. – P. 775–783.
17. Clark, D.A. Acidimicrobium ferrooxidans gen. nov., sp. nov.: mixed-culture ferrous iron oxidation with Sulfobacillus species / D.A. Clark, P.R. Norris // *Microbiology*. – 1996. – Vol.142. – P. 785–790.
18. Перт, С.Дж. Основы культивирования микроорганизмов и клеток / С. Дж. Перт. – М.: Мир, 1978. – 321 с.
19. Полькин, С. И. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов / С.И. Полькин, Э.В. Адамов, В.В. Панин. – М.: Недра, 1982. – 288 с.
20. Dew, D.W. The BIOX process for biooxidation of gold-bearing ores or concentrates / D.W. Dew, E.N. Lawson, J.L. Broadhurst. // *Biomining: Theory, Microbes and Industrial processes*. ed. D.E. Rawlings. – Berlin: Springer, – 1997. – P. 45–80.
21. Neale, J.W. Mintek-BacTech's bacterial-oxidation technology for refractory gold concentrates: Beaconsfield and beyond / J.W. Neale, A. Pinches, V. Deeplaul // *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*. – 2000. - №6. - P. 415-421.
22. Патент RU №2256712. Способ переработки первичных золотосульфидных руд / Совмен В.К., Гуськов В.Н.; заявл. 29.12.2004; опубл.20.07.2005.
23. Патент RU №2275437 Способ извлечения золота из упорных золотосодержащих руд / Иванов Е.И., Совмен В.К., Гуськов В.Н.; заявл. 19.04.2005; опубл. 27.04.2006.
24. Патент RU №2234544. Способ переработки упорных золото-мышьяковых руд и концентратов. / Совмен Х.А., Аслануков Р.Я.; заявл. 25.03.2003; опубл. 20.08.2004.
25. Batty, J.D. Development and commercial demonstration of the BioCOP™ Thermophile Process / J.D. Batty, G.V. Rorke // *Hydrometallurgy*, - 2006. - Vol. 83. P. 83–89.
26. Patent US №6245125. Copper, nickel and cobalt recovery. / Dew D.W., Miller D.M.; заявл. 15.09.1999; опубл.12.06. 2001.

27. Pavlides, A.G. The Kasese cobalt project. Extraction Metallurgy Africa '98. Johannesburg. / A.G. Pavlides, K.G. Fisher // The South African Institute of Mining and Metallurgy. -1998. - Vol.20. – P. 11.
28. Henri, D. Bioleaching of a Cobalt-Containing Pyrite in Stirred Reactors: a Case Study from Laboratory Scale to Industrial Application / R. Morin, P. D'Hugues // Biomining: Theory, Microbes and Industrial processes. ed. D.E. Rawlings. – Berlin: Springer, – 1997. – P. 35–56.
29. Влияние физико-химических параметров раствора на окислительную активность бактерий и выщелачивание сульфидных концентратов / М.С. Гусаков, Л.Н. Крылова, П.В. Мощанецкий, Чжихун Чжэн // IX Конгресс обогатителей стран СНГ. Сб. мат-лов. – М.: 2013. – Том I. – С.210–215.
30. Фомченко, Н.В. Двустадийная технология бактериально-химического выщелачивания медно-цинкового сырья ионами Fe^{3+} с последующей их регенерацией хемолитотрофными бактериями / Н.В. Фомченко, В.В. Бирюков // Прикл. биохим. микробиол. – 2009. Т. 45. – № 1. – С. 64–69.
31. Патент RU №2413019. Способ извлечения золота из сульфидных золотосодержащих руд / Фомченко Н.В., Муравьев М.И., Кондратьева Т.Ф.; заявл. 06.11.2009; опубл. 27.02.2011.
32. Palencia, I. Treatment of secondary copper sulphides (chalcocite and covellite) by the BRISA process / I. Palencia, R. Romero, A. Mazuelos, F.Carranza. // Hydrometallurgy. – 2002. – № 66. – P. 85–93.
33. Гусаков, М.С. Выщелачивание никеля из пирротиновых концентратов железом, окисленным иммобилизованной биомассой / М.С. Гусаков, Л.Н. Крылова, Э.В. Адамов // Цветные металлы. – 2011. – №4. – С. 15–19.
34. Гусаков, М.С. Разработка способа выщелачивания сульфидных концентратов сернокислыми растворами трёхвалентного железа, полученными иммобилизованной биомассой (на примере никельсодержащего пирротинового концентрата Талнахской ОФ): автореф. дисс.... канд.техн.наук: 25.00.13, 05.16.02/ Гусаков Максим Сергеевич. – М., 2012. – 23 с.
35. Патент RU № 2468098. Способ извлечения металлов из сульфидного минерального сырья / Крылова Л. Н., Гусаков М.С., Рябцев Д.А., Рощупко П.А. (Мощанецкий П.В.); заявл. 06.07.2011; опубл. 27.11.2012.
36. Tuovinen, O.H. Studies on the growth of Thiobacillus ferrooxidans I. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable numbers, and Comparison with $^{14}CO_2$ fixation and iron oxidation as measures of growth / O.H. Tuovinen, D.P. Kelly // Arch. Microbiol. – 1973. – Vol. 88. – P. 285–297.

37. Синецын, А.П. Имобилизованные клетки микроорганизмов / А.П. Синецын, Е.И. Райнина М.: 1994. –156 с.
38. Study on the selection of immobilized carrier and its performance / Xiuxia Zhang, Lijiao Qin, Congcong Huang et al. //Chemical Industry and Engineering Progress. – 2011, –Vol.30., №12. – P. 2781–2786.
39. Mesa, M.M. Biological iron oxidation by *Acidithiobacillus Ferrooxidans* in a packed-bed bioreactor / M.M. Mesa, M.Macias, D.Cantero //Chemical and Biochemical engineering Quarterly. – 2002. – №16. – P. 69–73.
40. Biooxidation of ferrous iron by immobilized *Acidithiobacillus ferrooxidans* in poly (vinyl alcohol) cryogel carriers / Long Zhonger, Huang Yunhong, Cai Zhaoling, et al. // Biotechnology Letters. – 2003. – №25. – P. 245–249.
41. Ferrous iron oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* immobilized on activated carbon / Jikui Zhou, Wenqing Qin, Yinjian Niu, Huaxia Li //Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2006. – №16. – P. 927–930.
42. The immobilization of *Thiobacillus ferrooxidans* and the study of Kinetics / Zhizhang Li, Jiawen Yang, Bin Chen, Xiaosi Zhou //Yun Nan Metallurgy. – 2007. – Vol. 136., №3. – P. 24–27.
43. Li, Zhizhang. Study on Immobilization of *Thiobacillus Ferrooxidans* and Oxidation of Fe^{2+} / Zhizhang Li, Xiaosi Zhou, Jiawen Yang // Journal of Kunming Metallurgy College. – 2012. – Vol.28, №5. – P. 5–8.
44. Immobilization of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and ferric iron production / Hongbo Zhou, Xi Liu, Guanzhou Giu, et al. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2006. – №16. – P. 931–936.
45. Nemati, M. Effect of ferrous iron concentration on the catalytic activity of immobilized cells of *Thiobacillus ferrooxidans* / M.Nemati, C.Webb. // Applied Microbiology and Biotechnology. – 1996. – №46. – P. 250–255.
46. Nemati, M. Does immobilization of *Thiobacillus ferrooxidans* really decrease the effect of temperature on its activity? / M.Nemati, Webb C. // Biotechnology Letters. – 1997. – №19. – P. 39–43.
47. Патент SU №1557164 Способ получения окисного железа / Каравайко Г.И., Мельникова Е.О., Пискунов В.П., Бучихин Е.П., Кузнецова Н.С.; заявл. 30.12.1987; опубл. 15.04.1990.
48. Zhang, Guizhi. Research progress in immobilized microorganisms carrier material / Guizhi Zhang, Qiang Liao, Yongzhong Wang // Materials Review. – 2011. – Vol.25, №9. – P. 105–109.
49. Zhang, Guizhi. Study on immobilization technique of *Thiobacillus ferrooxidans* / Guizhi Zhang, Diinshen, Xinqiao Zhao // Biotechnology. – 2002. – Vol.12., – №2. – P. 18–20.

50. Li, Zhizhang. Research on leaching of low grade manganese ore by *Thiobacillus ferrooxidans* / Zhizhang Li, Xu Xiaojun // *Metal Mine*. – 2006. – №365. – P. 50–53.
51. Di, Jinshen. Study on the rejuvenating by isolation and the immobilization of *Thiobacillus ferrooxidans* / Jinshen Di, Xinqiao Zhao, Bing Geng // *Acta Microbiologica Sinica*. – 2003. – Vol.43, – №4. – P.487–491.
52. Process condition of immobilized *Thiobacillus ferrooxidans* in fixed-bed bioreactor / Yajie Huang, Ning Chen, Ying Liang, et al. // *Chemical Industry and Engineering Progress*. – 2008. – Vol.27., – №3. – P. 421–425.
53. Ehsan, Kahrizi. Immobilization of *Acidithiobacillus ferrooxidans* on monolithic packing for biooxidation of ferrous iron / Kahrizi Ehsan, Alemzadeh Iran, Vossoughi Manouchehr // *Iranian Journal of Biotechnology*. – 2008. – Vol.6, №3. – P. 137–143.
54. Grishin, S.I. Fast kinetics of Fe^{2+} oxidation in packed-bed reactors / S.I. Grishin, O.H. Tuovinen. // *Applied and Environmental Microbiology*. – 1988. – Vol.54., – №12. – P.3092–3100.
55. Junfeng, Y. Ferrous sulphate oxidation using *Acidithiobacillus Ferrooxidans* cells immobilized in Ceramic beads / Y. Junfeng, L. Guoliang, C. Wei // *Chem. Biochem. Eng.* – 2007. – Vol.21., – №2 – P.175–179.
56. Zheng, Huijie. Oxidation of Fe^{2+} by immobilized *Thiobacillus ferrooxidans* in packed bed bioreactor / Huijie Zheng, Xun Chen, Jinshen Di // *Petrochemical Technology*. – 2008. – Vol.37., – №6. – P.628–632.
57. Gmez, J.M. Immobilisation of *Thiobacillus ferrooxidans* cells on nickel alloy fibre for ferrous sulfate oxidation / J.M. Gmez, C. Cantero, C. Webb // *Appl. Microbiolbiotechnol.* – 2000. – №54. – P. 335–340.
58. Ferrous iron oxidation of immobilized *Acidithiobacillus ferrooxidans* / Yujian Wang, Wei Tu, Xiaojuan Yang, et al. // *Chemical Industry and Engineering Progress*. – 2006. – Vol.25., – №8. – P. 954–958.
59. Effect of culture conditions on jarosite for immobilized *Acidithiobacillus ferrooxidans* / Xiaojuan Yang, Yujian Wang, Hongyu Li, Wei Tu // *China Biotechnology*. – 2006. – Vol.27., – №1. – P. 64–68.
60. Daoud, J. Formation of jarosite during Fe^{2+} oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* / J. Daoud, D. Karamanev // *Minerals Engineering*. – 2006. – №19. – P. 960–967.
61. Браерли К.Л. Биодобыча минерального сырья // Золотодобыча. Пер. с англ. [электронный ресурс]: <http://zolitodb.ru/articles/metallurgy/lixiviation/11188>.
62. Keane, J.M. Evaluation of Copper Dump and Heap Leaching Situation / J.M. Keane, C.K. Chase // *Mining Eng.* – 1987. – Vol. 39. - № 3. – P. 192–200.

63. Росси, Дж. Подземное и кучное выщелачивание. Выщелачивание в отвалах/ Дж. Росси // Биогeотехнология металлов. Практическое руководство. – М.: Центр международных проектов ГКНТ, – 1989. – С. 228–299.
64. Brierley J.A., Brierley C.L. Present and Future Commercial Applications of Biohydrometallurgy // Hydrometallurgy. - 2001. -Vol.59, P. 233-239.
65. Modelling Unsaturated Flow and Heap Leaching. / R.H. Jacobson, McKee, R. Chester, et al. // Mining Technol. and Policy Issues. Sess. Pap. Mining Conv. Amer. Mining Congr., Phoenix, Sept. 24-26, 1984. – Washington. – 1984. – P. 1-21.
66. Witte W.Y. Design and Plant Operating Practice in Canadian Heap Leaching Operations. / Proc. Int. Symp. Gold Met., Winnipeg. Aug. 23-26, – Proc. Met. Soc. Can. Inst. Mining and Met. – New York etc., - 1987. – Vol.1. – P. 183-187.
67. Geobiotics Technologies, 2008. [электронный ресурс] <http://www.geobiotics.com>.
- 68 Taylor A. Heap Bioleaching Pushing the Envelope // ALTA Metallurgical Services [электронный ресурс] <http://www.altamet.com.au/wp-content/uploads/2012/12/Heap-Bioleaching-Pushing-the-Envelope.pdf>
69. Harvey, T.J. The GeoBiotics GEOCOAT Technology – Progress and Challenges / T.J. Harvey, M. Bath // Biomining / eds. D.E. Rawlings, B.D. Johnson. – Berlin: Springer, – 2007. – P. 96-112.
70. Патент US №6969499. Bacterially assisted heap leach / Hunter C.J.; заявл.15.12.1999; опубл. 29.11.2005.
71. Hunter, C.J. BioHeap™ leaching of a primary nickel-copper sulphide ore/ C.J. Hunter. // Nickel/Cobalt-8 Technical Proceedings (Perth). ALTA Metallurgical Services. – Melbourne. –2002. – 11 p.
72. Patent US №7189527 Bacterial oxidation of sulphide ores and concentrates / Hunter C.J., Williams T.L., Purkiss S.A.R., Chung L.W.-C., Connors, E., Gilders R.D.; опубл. 2007.
73. Maley M., The precipitation of copper species under sulphidic heap leach conditions. PhD Thesis, Curtin University of Technology, School of Applied Chemistry. 2006.165 p.
74. Williams, T. BIOHEAP™ bacterial leaching of the Sherlock Bay Nickel Mine primary nickel-sulphide ore in saline water / T. Williams. // Nickel/Cobalt Conference (Perth). ALTA Metallurgical Services. – Melbourne. – 2006. – 13 p.
75. Yuan, R. Bioleaching study for Zijinshan Copper Mine / R. Yuan, J. Wen, X. Che //Non-ferrous Metal. – 2000. – Vol.52., – №4, – P. 159–161.
76. Microbes processing technology study for non-metallic minerals / X. Yuan, C.Yuan, K. Zhong, Y Wei //China Non-Metallic Mining Industry Herald. – 2000. – Vol.4. – P. 17–24.
77. Renman, R. Bacterial heap-leaching: Practice in Zijinshan copper mine / R. Renman, Jiankang Wen, Jinghe Chen // Hydrometallurgy. –2006. – №83. – P. 77–82.

78. Zhen, Shijie. Bioleaching of low grade nickel sulfide mineral in column reactor / Shijie Zhen, Wenqing Qin, Zhongqiang Yan. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2008. – Vol.18. – P. 1480–1484.
79. Watling, H.R. The bioleaching of nickel-copper sulfides / H.R. Watling // Hydrometallurgy. – 2008. – Vol. 91. – P. 70–88.
80. Интенсификация процесса кучного выщелачивания золота / В.Е. Деменьтьев, Г.Я. Дружина, А.П.Татаринов, С.С. Гудков // Цветные металлы. – 1999. – №12. – С. 26–30.
81. Yuan, H. Heap bioleaching of a low grade nickel-cobalt sulfide ore / H.Yuan, J. Wen // Ibid. Changsha. - China, - 2011. - P.826-832.
82. The Bioleaching Of Hani Low-grade Nickel-bearing Sulfide Ore. – 2012 [электронный ресурс] <http://www.globethesis.com/?t=2231330374989447>
83. Технологии BioHeap будет использоваться в Китае для извлечения меди из отвалов: [электронный ресурс] <http://www.infogeo.ru/metalls/news/?act=show&news=8129>
84. Riekkola-Vanhanen, M. Talvivaara black schist bioheap leaching demonstration plant / M. Riekkola-Vanhanen // Advanced Materials Research. – 2007. – Vol. 20., №21. – P. 30–33.
85. Лодейщиков, В.В. Переработка никельсодержащих руд методом кучного выщелачивания. Опыт финской фирмы Talvivaare / В.В. Лодейщиков // Информационно-рекламный бюллетень «Золотодобыча»: ОАО «Иргиредмет». – 2009. – №132. – С. 12–14.
86. Puhakk, J.A. Heap leaching of black schist / J.A. Puhakk, A.H.Kaksone, M. Riekkola-Vanhane // Biomining Eds. Rawlings, D.E., Johnson, D.B. – Berlin: Springer. – 2007. – P. 139–151.
87. Research and application of bioleaching and biooxidation technologies in China / Songrong Yang, Jiuyan Xie, Guanzhou Qiu, Yuehua Hu // Minerals Engineering. – 2002. – №15. – P. 361–363.
88. Watling, H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – a review. / H.R. Watling // Hydrometallurgy. – 2006. – Vol. 84. – P. 81–108.
89. Neale1, J.W. The application of bioleaching to base metal sulfides in southern Africa: Prospects and opportunities / J.W. Neale1, M. Gericke1, K. Ramcharan // 6-th Southern African Base Metals Conference. – 2011. – P. 367-388.
90. Domic, E.M. A Review of the Development and Current Status of Copper Bioleaching Operations in Chile: 25 Years of Successful Commercial Implementation / E.M. Domic // Biomining: Theory, Microbes and Industrial processes. ed. D.E. Rawlings. – Berlin: Springer, – 1997. – P.81-96.
91. Лодейщиков, В.В. Состояние исследований и практических разработок в области биогидрометаллургической переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов: Обзор / Иргиредмет,- Иркутск, - 1993. - 200 с.
92. Кучное биовыщелачивание сульфидных руд / С.С. Гудков, Л.Е. Шкетова, Н.В.Копылова, А.Н. Михайлова // Золотодобыча. - 2011. - №146, - С.

93. Сагдиева, М.Г. Биотехнологии переработки различного рудного сырья ОАО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» Узбекистан / М.Г.Сагдиева, С.И. Борминский, З.Э. Рахматуллаева // Тезисы VII Московского международного конгресса «Биотехнология состояние и перспективы развития» 19-22 марта 2013 Москва – 2013. - ч.2. - С. 178-179.
94. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа / Под.ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, – 2001. – 496 с.
95. Филиппова, Н.А. Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. / Н.А. Филиппова, Э.П. Шкробот, Т.Н. Васильева– М.: Metallurgia, – 1980. – 224 с.
96. Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов: в 2 т.Т.1: Уран/ под ред. М.И. Фазлуллоуна. – М.: Издательский дом «Руда и металлы». – 2005. – 407 с.
97. Соложенкин, П.М. Создание и прогнозирование свойств эффективных, малотоксичных флотационных реагентов на основе квантово-механических представлений с целью комплексного извлечения цветных и благородных металлов. Научные и технические аспекты охраны окружающей среды: Обз. инф. М.: ВИНТИ, Вып. 1. – 2013. – 121 с.
98. Соложенкин, П.М. Взаимодействие кластеров минералов меди, сурьмы и урана с растворителями по данным молекулярного моделирования / Материалы конференции: Физико-химическая геотехнология. Москва. – 2013. – т.2. – С. 19-27.
99. Теоретическое обоснование принципа ЖМКО. [электронный ресурс]: <http://www.chemiemaniamania.ru/chemies-300-1.html>
100. Глюкуроновая кислота // Справочник веществ [электронный ресурс]: <http://easychem.org/ru/subst-ref?id=1620>
101. Соложенкин, П.М. Молекулярное моделирование тионокарбаматов и их взаимодействия с матрицами медных минералов и пирита / П.М. Соложенкин // Обогащение руд. – 2014. - №4. – С38-44.
102. Кучное выщелачивание благородных металлов. / Под ред. М.И. Фазлуллоуна. – М.: Издательство Академии горных наук, – 2001. – 647 с.



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «7» апреля 2014 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

СПОСОБ ИММОБИЛИЗАЦИИ МЕЗОФИЛЬНЫХ ЖЕЛЕЗОКИСЛЯЮЩИХ БАКТЕРИЙ НА ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛАХ- НОСИТЕЛЯХ

Правообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: **Чжен Чжихун,
Крылова Любовь Николаевна**

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 17-654-2015 ОИС от “ 2 ” июня 2015 г.



Проректор по науке и инновациям


/М.Р. Филонов/



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ, ПРОЕКТНЫЙ И
КОНСТРУКТОРСКИЙ ИНСТИТУТ ГОРНОГО ДЕЛА И МЕТАЛЛУРГИИ
ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ»

ОАО «ГИПРОЦВЕТМЕТ»

Юридический адрес и почтовый адрес: 129515 г. Москва, а/я 51, ул. Академика Королева 13, стр. 1.

Телефон: (495) 600-32-00, Факс: (495) 616-9555.

e-mail: office@giprocm.ru; metago@mail.ru http://www.giprocm.ru

Р/сч 40702810738090011381 ОАО «Сбербанк России» г. Москва

К/с 30101810400000000225, БИК 044525225,

ОГРН 1137746314640, ОКПО 00198404, ОКАТО 45280572000, ОКТМО 45358000,
ОКОГУ 4210001, ОКФС 12, ОКОПФ 12247, ИНН 7717750345, КПП 771701001



«УТВЕРЖДАЮ»
Зам. ген. дир. по развитию
ОАО «Гипроцветмет»

С.А.Шевченко

М.П.

29 февраля 2016 года

АКТ

испытаний процесса кучного биохимического
выщелачивания сульфидной медно-никелевой руды, разработанного
в результате выполнения диссертационной работы Чжэн Чжихуном

Испытания разработанного процесса кучного биохимического выщелачивания сульфидной медно-никелевой руды с использованием биореагента, получаемого иммобилизованной биомассой железобактериальных микроорганизмов, проводилось в течение 98 суток при температуре 24-28°C. Для испытаний использовано 820 кг забалансовой медно-никелевой руды содержащей 0,29% никеля, 0,12% меди, дробленой до крупности – 10+0,0 мм, а именно хвосты РРС руд Шанучского месторождения, ассоциация мезофильных железобактериальных микроорганизмов из коллекции НИТУ «МИСиС», древесная стружка крупностью -30+5 мм для иммобилизации биомассы.

Иммобилизация микроорганизмов в колонном аппарате проводилась за 6 циклов в течение 9 суток до увеличения скорости окисления ионов железа (II) в цикле, достигшей в последнем цикле 54 г/л в час. На синтез биореагента раствор подавался сверху биореактора с иммобилизованной биомассой без применения принудительной аэрации.

В течение 28 суток руда в перколяторе орошалась раствором серной кислоты концентрацией 10 г/л, с плотностью орошения 12,5 л/(ч·м²) до стабилизации значения pH около 1,8-2,0. Биовыщелачивание руды проводилось после закисления в течение 70 суток орошением раствором биореагента, с концентрацией соответствующей концентрации ионов железа (III) 12-15 г/л и значении pH 1,8-2,2.

За 98 суток выщелачивания руды извлечение никеля в раствор составило 88,6%, меди 70,2%, расход серной кислоты 36,3 кг/т руды. Полученные показатели иммобилизации и биовыщелачивания превышают известные: скорость биоокисления выше в 3 раза, меньше продолжительность выщелачивания и расход серной кислоты, больше извлечение металлов, исключена аэрация руды и иммобилизованной биомассы.

Результаты испытаний показали эффективность и экономичность разработанного Чжэн Чжихуном процесса кучного биовыщелачивания сульфидной медно-никелевой руды, что позволяет рекомендовать процесс для внедрения в проектирование предприятий по переработке бедных сульфидных руд кучным способом.

Участники испытаний:

ОАО «ГИПРОЦВЕТМЕТ»

Главный обогатитель, д.т.н.

от НИТУ «МИСиС»

В.Н.С., К.Т.Н.

Б.П. Руднев

Л.Н.Крылова

Чжэн Чжихун



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ, ПРОЕКТНЫЙ И
КОНСТРУКТОРСКИЙ ИНСТИТУТ ГОРНОГО ДЕЛА И МЕТАЛЛУРГИИ
ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ»



ОАО «ГИПРОЦВЕТМЕТ»

Юридический адрес и почтовый адрес: 129515 г. Москва, а/я 51, ул. Академика Королева 13, стр. 1.

Телефон: (495) 600-32-00. Факс: (495) 616-9555.

e-mail: office@giprocm.ru; metago@mail.ru http://www.giprocm.ru

Р/сч 40702810738090011381 ОАО «Сбербанк России» г. Москва

К/с 30101810400000000225, БИК 044525225,

ОГРН 1137746314640, ОКПО 00198404, ОКАТО 45280572000, ОКТМО 45358000,
ОКОГУ 4210001, ОКФС 12, ОКОПФ 12247, ИНН 7717750345, КПП 771701001

29.03.2016г. № *гипро-49-202*

на № _____ от _____

Для предоставления
в Диссертационный Совет
Д212.132.05 на базе НИТУ «МИСиС»!

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационной работы Чжэн Чжихуна «Совершенствование процесса кучного биовыщелачивания сульфидных руд на основе интенсификации синтеза биореагента иммобилизованными микроорганизмами»

ОАО «ГИПРОЦВЕТМЕТ» настоящей справкой подтверждает, что разработанный Чжэн Чжихуном в результате выполнения диссертационной работы процесс кучного биовыщелачивания сульфидных руд на основе интенсификации синтеза биореагента иммобилизованными микроорганизмами передан нам и использован для методических рекомендаций проектирования предприятий кучного биовыщелачивания сульфидных руд.

С Уважением,
Заместитель генерального
директора по развитию



С.А. Шевченко

Исп.: Миронова М.Н.
Тел./факс: (495) 600-32-00 доб. 1418
Моб.тел. 8(926)075-94-00