

№ 1771

МИСиС

Э.В. Адамов
В.В. Панин

Биотехнология металлов

Курс лекций

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

№ 1771

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ
И СПЛАВОВ

МИСиС



Кафедра обогащения руд цветных и редких металлов

Э.В. Адамов

В.В. Панин

Биотехнология металлов

Курс лекций

2-е издание, исправленное и дополненное

Рекомендовано редакционно-издательским
советом института

УДК 669.2/8.053.4:579.6

A28

Рецензент

д-р техн. наук, проф. *А.С. Медведев*

Адамов Э.В., Панин В.В.

A28 Биотехнология металлов: Курс лекций. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2008. – 153 с.

В курсе лекций рассматриваются научные основы и современное состояние технологических процессов переработки минерального сырья с использованием микроорганизмов и продуктов их метаболизма. Дается классификация основных видов микроорганизмов, применяемых при извлечении металлов из руд и продуктов обогащения. Рассматривается механизм бактериального окисления и выщелачивания сульфидных минералов, современные представления о роли микроорганизмов при извлечении металлов из руд и продуктов обогащения, основные параметры процессов чанового и кучного бактериального выщелачивания, технология и схемы процессов с участием микроорганизмов. Приводится характеристика промышленных установок и их экономическое сравнение.

Курс лекций соответствует программе и предназначен для студентов, обучающихся по специальности 130405 «Обогащение полезных ископаемых», он также может быть использован аспирантами и научными сотрудниками, занимающимися процессами переработки минерального сырья с использованием микроорганизмов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Лекция 1. Роль биотехнологии в производстве цветных и редких металлов.....	5
1. Введение	5
2. Основные области использования процессов биотехнологии металлов.....	7
Лекция 2. Систематика и классификация микроорганизмов	10
Лекция 3. Основные параметры чанового процесса бактериального выщелачивания золотомышьяковых концентратов.....	21
1. Физико-химические параметры	22
2. Биологические параметры	30
3. Технологические параметры	35
Лекция 4. Теоретические основы бактериального окисления и выщелачивания сульфидных минералов	41
Лекция 5. Кинетика бактериального окисления и выщелачивания сульфидных минералов.....	50
Лекция 6. Механизм биохимического окисления железа и сульфидной серы	61
Лекция 7. Механизм бактериального окисления и выщелачивания сульфидных минералов.....	65
Лекция 8. Методы интенсификации процессов бактериального окисления и выщелачивания	71
Лекция 9. Технология бактериального выщелачивания упорных золотомышьяковых концентратов	78
Лекция 10. Комбинированная технология переработки мышьяксодержащих продуктов и концентратов с использованием процесса бактериального выщелачивания	107
Лекция 11. Технология бактериального выщелачивания коллективных концентратов цветных металлов.....	112
Лекция 12. Технология кучного бактериального выщелачивания медных и золотосодержащих руд	123

Лекция 13. Промышленная практика технологии чанового бактериального выщелачивания	135
Лекция 14. Экономика технологии бактериального выщелачивания золотомышьяковых концентратов	145
Лекция 15. Техничко-экономический анализ эффективности применения бактериального выщелачивания и бактериальных растворов цинкового купороса при флотационном обогащении упорных медно-цинковых руд	149

Лекция 1

РОЛЬ BIOTEХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

1. Введение

Биогеотехнология относится к одному из современных направлений научно-технического прогресса в области переработки минерального сырья, которая позволяет значительно повысить комплексность использования этого сырья и обеспечить эффективную защиту окружающей среды.

Роль бактерий в круговороте веществ известна давно, однако, как считалось ранее, деятельность всех видов микроорганизмов сводится только к разрушению и преобразованию различных органических соединений. Известно более 2500 видов микроорганизмов и среди них немало тех, которые принимают участие в деструкции и синтезе неорганических веществ, в геохимических процессах на Земле. Открытие С.Н. Виноградским явления хемосинтеза – автотрофного усвоения углекислоты микроорганизмами, окисляющими неорганические вещества, – положило начало исследованиям геохимической деятельности микроорганизмов.

Микроорганизмы «... производят в биосфере огромную геохимическую работу, как разлагая соединения, так и создавая, как следствие этого разложения, новые синтезы. Их роль значительна в истории углерода, серы, азота, железа, марганца и вероятно многих других элементов нашей планеты, – писал основоположник биогеохимии – науки о роли микроорганизмов в геохимических процессах – В.И. Вернадский, – они обеспечивали и обеспечивают непрерывный поток элементов в биогенном облике веществ на нашей планете». Огромную роль микроорганизмов в природе отмечал и Б.Л. Исаченко – выдающийся русский микробиолог: «Микробы – нарушители равновесия в природе. Бесчисленное множество их своим неустанным участием приводит в беспокойство чуть ли не все элементы менделеевской системы». Действительно, установлено участие микроорганизмов в концентрировании и рассеивании более 60 элементов, в формировании ореолов из рассеивания, химического

состава подземных вод, в генезисе месторождений серы, железа, цветных и редких металлов.

В 1921–22 годах были проведены первые исследования, которые показали, что некоторые неидентифицированные сероокисляющие микроорганизмы способны окислять пирит и сфалерит. В это же время Ваксманом и Джоффи были выделены автотрофные ацидофильные микроорганизмы, окисляющие серу и ее восстановленные соединения до сульфата.

В 1947 году Хинкелем и Колмером из дренажных кислых вод угольной шахты штата Зап. Вирджиния (США) были выделены микроорганизмы, способные принимать участие в окислении двухвалентного железа до трехвалентного. Однако первые установки по выщелачиванию металлов из руд и горных пород появились еще в XVI веке (Венгрия, Германия, Испания) и только в 1958 году был получен патент на процесс кучного бактериального выщелачивания меди в Бингамском Каньоне (США).

В научных трудах крупнейших отечественных и зарубежных микробиологов показана огромная роль бактерий в геохимических процессах образования и разрушения месторождений серы, сульфидных, железных, марганцевых и других руд.

Геологическая микробиология как наука о роли микроорганизмов в круговороте химических элементов в биосфере из чисто теоретической превратилась в технологическую с большим теоретическим фундаментом. Это произошло благодаря тому, что микробиологические процессы, которые происходят в месторождениях полезных ископаемых, идут настолько интенсивно, что могут направленно использоваться в практических целях.

Биотехнология металлов занимается не только бактериальным выщелачиванием (БВ) металлов из твердых минеральных субстратов, но и выделением их из промышленных растворов и сточных вод. Особая ценность большинства процессов биотехнологии металлов заключается в минимальном отрицательном воздействии на окружающую среду.

Особенно большой прогресс в последние годы достигнут в развитии процессов чанового бактериального выщелачивания, основы которого были разработаны в Московском институте стали и сплавов на кафедре обогащения руд цветных и редких металлов совместно с Институтом микробиологии РАН.

В настоящее время не только созданы научные основы процесса, но и разработаны, испытаны и действуют промышленные установки чанового процесса бактериального выщелачивания.

2. Основные области использования процессов биотехнологии металлов

Теоретические исследования процесса взаимодействия микроорганизмов с минералами, а также имеющийся промышленный опыт применения технологии чанового выщелачивания позволили определить основные направления использования биотехнологии (см. рисунок). Прежде всего это процессы биотехнологии металлов, к которым относится чановый метод бактериального вскрытия золота, тонковкрапленного в сульфидные минералы, особенно в арсенопирит и пирит, удаление мышьяка как вредной примеси из мышьяксодержащих концентратов и продуктов, получаемых при обогащении руд цветных и редких металлов. Этим методом можно эффективно разделять такие коллективные концентраты цветных металлов, как медно-цинковые, медно-никелевые и т.п.

Предварительная бактериальная обработка минеральных продуктов и концентратов перед обогатительными и металлургическими процессами значительно интенсифицирует их и увеличивает полноту извлечения металлов. Эффективно использование чанового процесса при очистке промышленных сточных вод и серосодержащих газов металлургических производств.

Разработанные научные основы и промышленный опыт показали, что чановый метод бактериального выщелачивания обладает рядом достоинств, что позволяет широко использовать его наряду с другими гидрометаллургическими процессами и делает его перспективным при переработке труднообогатимого минерального сырья.

Во-первых, этот метод в отличие от кучного и подземного выщелачивания является полностью контролируемым и управляемым. Во-вторых, он применяется для тонкоизмельченных продуктов, что значительно ускоряет процесс бактериального окисления и деструкции минералов. В-третьих, создавая определенные условия выщелачивания, можно достичь высокой степени селективности при извлечении ценных минеральных продуктов. В-четвертых, метод не требует применения специального оборудования, он может осуществляться, например, в кислотостойких чанах или пачуках. И наконец, этот метод низкотемпературный, без выбросов в атмосферу вредных отходов, с замкнутым водооборотом, т.е. экологически чистый. В на-

стоящее время в промышленных масштабах бактериальные методы выщелачивания применяются примерно в двадцати странах мира, на 40 предприятиях при подземном и кучном выщелачивании меди, урана из бедных и забалансовых руд, при переработке отвалов обоганительных фабрик и горнорудных предприятий. Уже сейчас бактериально-химическими методами добывается около 20 % меди и значительная часть урана (США, Канада, Мексика, Перу, Испания, Австралия, Югославия и др.). В США в 2000 году этими методами добывалось меди и урана на сумму 5 млрд долларов.



Основные процессы биотехнологии металлов

Независимо от вида применяемого технологического процесса современное микробиологическое выщелачивание представляет собой специфичный гидрометаллургический процесс, при котором окисление и вы-

щелачивание сульфидных минералов осуществляются в сернокислой среде в присутствии хемолитоавтотрофных тионовых бактерий.

Чановый метод бактериального выщелачивания (БВ) является сравнительно новым. Развитие его связано с необходимостью переработки труднообогатимых руд, промпродуктов и некондиционных упорных концентратов, получаемых при обогащении сложного полиметаллического сырья, для которых обычные механические и физико-химические методы переработки малоэффективны. Практическая ценность этого метода заключается в том, что он может применяться для очистки концентратов от таких вредных примесей, как мышьяк, для разрушения кристаллической решетки сульфидных минералов с целью вскрытия тонковкрапленного в них золота, для селективного извлечения металлов из коллективных концентратов или промпродуктов, для повышения качества некондиционных концентратов и т.п.

Важной особенностью чанового выщелачивания металлов является то, что при сочетании его с другими методами переработки обеспечиваются гораздо бóльшие скорости, нежели при подземном и кучном. Скорость процесса в основном и определяет технологию выщелачивания и ее экономичность.

В настоящее время исследованиями процесса бактериального окисления и выщелачивания занимаются более 100 научных организаций и фирм. Построены и действуют более 15 промышленных установок чанового бактериального выщелачивания в 8 странах (ЮАР, Австралия, Бразилия, США, Канада, Замбия, Гана, Россия), большое количество опытно-промышленных установок в целом ряде стран.

Лекция 2

СИСТЕМАТИКА И КЛАССИФИКАЦИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ

Микроорганизмы – это обширная группа преимущественно одноклеточных живых существ, значительно проще организованных, чем растения и животные. Они широко распространены в природе, например в 1 г почвы или грунта водоема может содержаться до 2...3 млрд микроорганизмов. Считается, что современной микробиологии известно не более 10 % видов микроорганизмов, существующих в природе.

К микроорганизмам относятся бактерии, микоплазмы, актиномицеты, дрожжи, микроскопические грибы и водоросли. Прежде всего микроорганизмы подразделяются на *прокариотов* (содержат примитивное ядро, не имеющее оболочки) и *эукариотов* (содержат ядро, имеющее оболочку и содержащее набор хромосом, сходных с клетками высших растений и животных). К микроорганизмам-прокариотам относятся бактерии, микоплазмы, актиномицеты, к эукариотам – дрожжи, микроскопические грибы, водоросли.

Морфология и жизненный цикл микроорганизмов чрезвычайно разнообразны. В процессе эволюции они адаптировались к самым различным экологическим условиям.

Необычайная устойчивость микроорганизмов к различным факторам внешней среды позволяет им занимать крайние границы биосферы. Их обнаруживают в грунте океана на глубине 11 км, на поверхности ледников в Арктике и Антарктике, высоко в горах, в почвах пустынь и в атмосфере на высоте 20 км.

В основу классификации бактерий положены условия их существования и жизнедеятельности. Классифицируются бактерии по типу источника энергии, донору электронов, источнику углерода, кислотности среды обитания, температуре роста и размножения, по отношению к кислороду, давлению и другим параметрам, обеспечивающим их активную жизнедеятельность.

Источником энергии при *паратрофном* способе питания являются живые организмы, при *хемотрофном* – химические реакции, а при *фототрофном* – фотохимические реакции. У *литотрофных* микроорганизмов донором электронов являются неорганические вещества, а у *органотрофных* – органические. Источником углерода для *авто-*

трофных микроорганизмов служит углекислота, а для *гетеротрофных* – органические вещества.

Большинство бактерий предпочитают среду с нейтральным значением величины рН, однако *ацидофильные* микроорганизмы могут развиваться в сильно кислой среде при рН менее 1, в то время как *синезеленые* микроорганизмы свой жизненный цикл осуществляют при рН 13.

Психрофильные микроорганизмы растут при температуре до – 6 °С, для *мезофильных* бактерий оптимальной температурой для роста и жизнедеятельности является температура 25...35 °С (максимальная 38...45 °С), а *термофильные* микроорганизмы способны выдерживать температуру до 70...90 °С.

По отношению к кислороду бактерии делятся на *аэробы*, которые осуществляют окислительные дыхательные процессы с участием кислорода (в протекающем при этом энергетическом метаболизме кислород является акцептором электронов), и *анаэробы*, которые осуществляют дыхательные процессы при окислении органических веществ за счет восстановления неорганических соединений, содержащих связанный кислород (углекислота, сульфаты, нитраты). Для строгих анаэробов свободный кислород токсичен. По кислородному режиму бактерии могут быть строгими или факультативными аэробами или анаэробами.

Микроорганизмы могут существовать при значительном давлении, так, *барофилы*, выделенные в Филиппинской впадине, осуществляют свою жизнедеятельность при давлении 100 МПа. Рекордистами среди бактерий являются *Bacillus subtilis*, которые выдерживают давление в 2000 МПа.

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

Рассмотрим классификацию и характеристику основных видов микроорганизмов (табл. 1), которые используются в процессах биогидрометаллургии.

**Основные виды микроорганизмов,
используемых в процессах биогидрометаллургии**

Микроорганизмы	Род микроорганизмов	Область применения
Микроорганизмы, окисляющие железо (II), серу и сульфидные минералы	Acidithiobacillus	Бактериальное выщелачивание металлов из руд и концентратов
	Leptospirillum	То же
	Sulfobacillus	“ “
	Suifolodus	“ “
	Acidianus	“ “
Сульфатредуцирующие бактерии	Desulfovibrio, Desulfomonas, Desulfobulbus, Desulfobacter и др.	Очистка сточных вод, осаждение металлов, флотация
Бактерии, окисляющие железо и марганец	Siderocopsa, Metallogenium, Galionella, Spirothrix, Leptothrix	Очистка сточных вод
Бактерии, восстанавливающие и окисляющие марганец и железо	Pseudomonas, Bacillus и др.	Очистка сточных вод, выщелачивание марганца
Бактерии, окисляющие As^{3+}	Pseudomonas arsenitooxidans, Pseudomonas putida, Alcaligenes eutrophus	Очистка промышленных сточных вод
Бактерии, восстанавливающие Cr^{6+}	Pseudomonas dechromaticans	Очистка сточных вод
Микроорганизмы, растворяющие, аккумулирующие и осаждающие золото	Bacillus, Pseudomonas, дрожжи, мицелиальные грибы, водоросли	Растворение, сорбция и осаждение золота
Микроорганизмы, деструктурирующие силикаты	Aspergillus niger, Bacillus musilagenosus, лишайники и др.	Обескремнивание бокситов, извлечение титана, никеля, алюминия, урана из силикатных пород
Микроорганизмы, аккумулирующие металлы	Водоросли, гетеротрофные бактерии, актиномицеты, дрожжи, мицелиальные грибы	Извлечение металлов из растворов, очистка сточных вод, сорбция металлов

Прежде всего это бактерии, окисляющие Fe^{2+} , S^0 и сульфидные минералы, классификация которых приведена на рис. 1.

В рудных месторождениях кроме этих микроорганизмов встречаются и другие, которые обитают в широком диапазоне pH (от 0,5 до 10) и населяют практически все экологические ниши месторождений сульфидсодержащих руд.

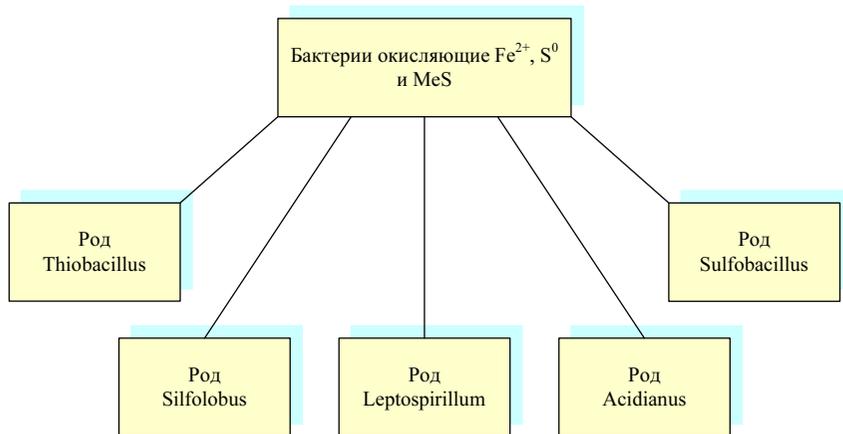


Рис.1. Классификация бактерий, окисляющих Fe^{2+} , S^0 и MeS

Тионовые бактерии рода Acidithiobacillus (рис. 2) являются строгими аэробами, т.е. способными развиваться только при наличии свободного кислорода. Для своей жизнедеятельности эти микроорганизмы используют реакции окисления неорганических соединений, протекающие с поглощением кислорода. Наиболее важным свойством тионовых бактерий с точки зрения гидрометаллургических процессов является их способность участвовать в окислении сульфидных минералов и регенерации химических окислителей.

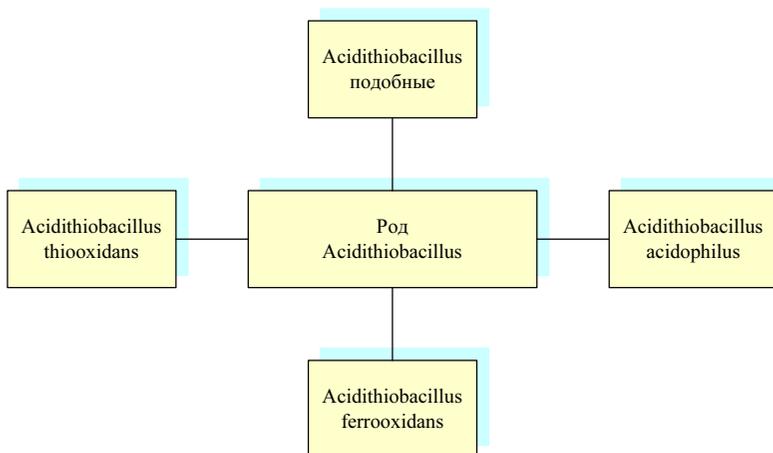


Рис. 2. Классификация бактерий рода Acidithiobacillus

Наибольшее практическое значение в процессах бактериального окисления и выщелачивания имеют железоокисляющие микроорганизмы *Acidithiobacillus ferrooxidans*, присутствующие повсеместно в месторождениях сульфидных, сульфидсодержащих угольных, золотых, урановых и других руд. Это неспорообразующие подвижные хемолитоавтотрофные клетки (рис. 3). Бактерии имеют длину 0,8...1 мкм и толщину 0,4...0,5 мкм. Передвигаются они при помощи полярного жгутика длиной 12 мкм.

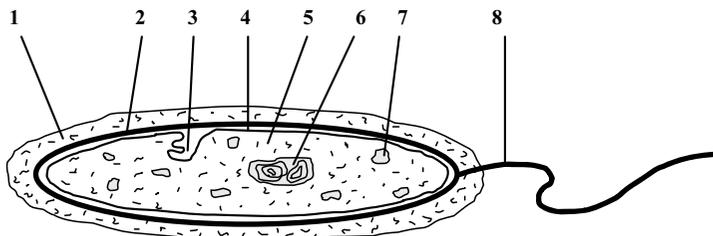


Рис. 3. Строение клетки *A. ferrooxidans*:

- 1 – слизистая капсула; 2 – клеточная стенка; 3 – мезасомы;
 4 – цитоплазматическая мембрана; 5 – нуклеоид;
 6 – рибосомы; 7 – рибосомы; 8 – жгутик

Снаружи клетка окружена слизистой капсулой, состоящей из полисахаридов, и прочной клеточной стенкой, в которой содержится от 5 до 50 % сухих веществ. Стенка, состоящая из гликопептидов (5–10 %) является механическим барьером между внешней средой и протопластом (цитоплазматической мембраной и цитоплазмой). Она защищает клетку от окружающей среды и дает возможность существовать в гипотонических растворах. Внутри клетки имеется цитоплазма, которая окружена внутренней цитоплазматической мембраной, представляющей собой белково-липидный комплекс и выполняющей важнейшую роль в жизни бактерий. Во-первых, эта мембрана регулирует проницаемость клетки, т.е. пропускает воду, необходимые ионы и субстраты, во-вторых, непосредственно участвует в энергетическом обмене – в ней находится система переноса электронов, в-третьих, через мембрану наружу выделяются продукты жизнедеятельности бактерий.

В процессах клеточного метаболизма принимают участие и лизосомы – внутрицитоплазматические клеточные образования. В цитоплазме содержатся также рибосомы и карбоксисомы, являющиеся