

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН  
Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И.Сатпаева

Институт химических и биологических технологий  
Кафедра химических процессов и промышленной экологии

ҚАШЫМ МАДИНА СӘКЕНҚЫЗЫ

Бактериальное выщелачивание упорных концентратов

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

7М07110- Химические процессы и производство химических материалов

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН  
Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И.Сатпаева

Институт химических и биологических технологий  
Кафедра химических процессов и промышленной экологии

УДК 665.622.43.046.6-52 (043)

На правах рукописи

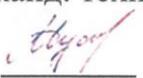
Қашым Мадина Сәкенқызы

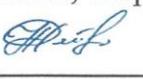
**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

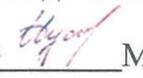
На соискание академической степени магистра

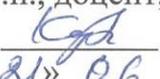
Название диссертации **Бактериальное выщелачивание упорных концентратов**

Направление подготовки 7М07110- Химические процессы и производство химических материалов

Научный руководитель  
канд. техн. наук  
 Мустахимов Б. Қ.

Рецензент  
к.т.н., старший научный сотрудник  
 Қайынбаева Р. А.

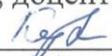
Нормоконтроль  
канд. техн. наук  
 Мустахимов Б. Қ.

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**  
Заведующая кафедрой ХПиПЭ,  
к.т.н., доцент, ассоц. профессор  
 Кубекова Ш.Н.  
«21» 06 \_\_\_\_\_ 2021г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ  
КАЗАХСТАН  
Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

Институт химических и биологических технологий  
Кафедра химических процессов и промышленной экологии

7M07110- Химические процессы и производство химических  
материалов

**УТВЕРЖДАЮ**  
Заведующий кафедрой  
к. т. н., доцент, ассоц. профессор  
 Кубекова Ш. Н.  
«21» 06 2021г.

**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение магистерской диссертации**

Магистранту *Қашым Мадине Сәкенқызы*

Тема: *Бактериальное выщелачивание оупорных концентратов*

Утверждена приказом Ректора Университета №353-м от "14" ноября 2021 г.

Срок сдачи законченной диссертации «23» июня 2021 г.

Исходные данные к магистерской диссертации:

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) исследование флотационного концентрата*
- б) исследование оптимальных режимов процесса*
- в) разработка извлечение золота из флотоконцентрата*
- г) исследование бактерий*

Рекомендуемая основная литература:

Например:

1 Ужкенов Б.С. Казгеология обеспечит интересы государства. Алматы: Казахстан. АММ - 2013.- с.32-35.

2 Альварес С., Херес К. Ионы меди стимулируют разложение полифосфатов и отток фосфатов в *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Appl Environ Microbiol.* 2004, 70: 5177-5182. 10.1128 / AEM.70.9.5177-5182.2004.

3 Bosecker, K. (1995) Влияние реагентов для экстракции растворителем на активность *Thiobacillus ferrooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans*. В: *Biohydrometallurgical Processing* (Vargas, T., Jerez, CA, Wiertz, JV и Toledo, H., Eds.), Vol. 1. С. 283–291. Чилийский университет, Сантьяго-де-Чили.

**ГРАФИК**  
подготовки магистерской диссертации

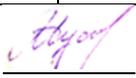
Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю	Примечание
Обзор научно-технической литературы по теме магистерской диссертации	04.02.2021	Выполнено
Разработка методов исследования по теме диссертации. Практическая часть.	27.02.2021	Выполнено
Подготовка магистерской диссертации к публикации	15.05.2021	Выполнено

**Подписи**

консультантов и нормаконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование разделов	Консультанты, И.О.Ф (уч. степень )	Дата подписания	Подпись
Экспериментальная часть	Кандидат технических наук, доцент- Мустахимов Б.К.	07.04.2021	
Нормаконтролер	Кандидат технических наук, доцент- Мустахимов Б.К.	18.06.2021	

Научный руководитель

  
Мустахимов Б.К.

Задание принял к исполнению обучающийся

  
Қашым М.С.

Дата

«\_\_\_»\_\_\_\_\_2021г.

## АНДАТПА

Диссертациялық жұмыста алтынды алу үшін қиын қатты сульфидті кендерді (пирит, арсенопирит) микробиологиялық сілтісіздендіру қарастырылады. Қатысатын бактериялардың негізгі физиологиялық, биохимиялық және генетикалық негіздері ( *Thiobacillus* және *Sulfolobusspp.*) күрделі болып келеді. Пирит және арсенопирит минералдарының қышқылды және биологиялық шаймалау химиясы да күрделі және көптеген жеке реакциялар әлі күнге дейін зерттелуде. Бактериялық шаймалау қышқыл рН мәні бар химиялық құрамға байланысты талқыланады. Биологиялық шаймалау процестерін жақсы түсіну үшін модельдерді әзірлеу әрекеттері жалпыланған. Бактериялардың белсенділік жағдайларын оңтайландыру үшін рН, тотығу потенциалы, температура, күкірт балансы және улы металдардың маңызы бағаланады. Алтын тұрақты сульфидті кендерге жұқа түрде енеді, бұл алтынды еріту үшін әдеттегі цианидпен алтынның алынуын азайтады. Биологиялық шаймалау процесінде бактериялар сульфидті минералдарды тотығуы арқылы алып тастайды және осылайша алтынды цианид ерітіндісімен экстракциялайды. Биологиялық шаймалау процесі үшін араластырғышы бар реакторлар қолайлы болып келеді. Сульфидтердің жалпы тотығуы алтын алу үшін маңызды айнымалы болып табылады. Құрамында алтын бар пирит және арсенопирит кендерін биологиялық шаймалаудың эксперименттік және өнеркәсіптік процестері қарастырылды. Минералдарға биологиялық технологияны қолдану құрамында алтыны бар пирит / арсенопирит кендерін алдын ала өңдеу үшін проблемалы және энергияны көп қажет ететін балама болып табылатын сілтілеу және қысыммен күйдіру процестерімен тиімді бәсекелеседі.

## АННОТАЦИЯ

В диссертационной работе рассматривается микробиологическое выщелачивание трудноупорных сульфидных руд (пирита, арсенопирита) для извлечения золота. Основные физиологические, биохимические и генетические основы участвующих бактерий (*Thiobacillus* и *Sulfolobus* spp.) являются сложными. Химия кислотного и биологического выщелачивания минералов пирита и арсенопирита также сложна, и многие отдельные реакции не известны в деталях. Бактериальное выщелачивание обсуждается в связи с химическим составом при кислых значениях pH. Обобщены попытки разработать модели для лучшего понимания процессов биовыщелачивания. Важность pH, окислительно-восстановительного потенциала, температуры, баланса серы и токсичных металлов оценивается для оптимизации условий активности бактерий. Золото тонко вкраплено в упорные сульфидные руды, что снижает извлечение золота при обычном цианировании для растворения золота. В процессе биовыщелачивания бактерии удаляют сульфидные минералы путем окислительного растворения и таким образом, подвергают золото экстракции раствором цианида. Для этого процесса биологического выщелачивания наиболее подходят реакторы с мешалкой. Общее окисление сульфидов является важной переменной для извлечения золота. Рассмотрены экспериментальные и промышленные процессы биовыщелачивания золотосодержащих пиритовых и арсенопиритовых руд. Такое применение минеральной биотехнологии выгодно конкурирует с процессами выщелачивания и обжига под давлением, которые являются проблематичными и энергоемкими альтернативами для предварительной обработки золотосодержащих пиритных и арсенопиритовых руд.

**Структура и объем.** Общий объем диссертации составляет 58 страниц, в том числе 19 таблиц, 16 рисунка, 72 список использованной литературы. Содержание магистерской диссертации состоит из введения (2 стр.), обзора литературы (32 стр.), материала и методики исследования (18 стр.) и заключения.

## ANNOTATION

The microbiological leaching of refractory sulfide ores (pyrite, arsenopyrite) for recovery of gold is reviewed in this article. The underlying physiological, biochemical, and genetic fundamentals of the bacteria involved (*Thiobacillus* and *Sulfolobus* spp.) are complex and have yet to be elucidated in depth. The chemistry of acid and biological leaching of pyrite and arsenopyrite minerals is also complex, and many of the individual reactions are not known in detail. Bacterial leaching is discussed in relation to chemical speciation at acid pH values. Attempts to develop models for a better understanding of bioleaching processes are summarized. The importance of pH, redox potential, temperature, sulfur balance, and toxic metals is evaluated for optimizing conditions for bacterial activity. Gold is finely disseminated in refractory sulfide ores, thereby decreasing Au recoveries upon conventional cyanidation for gold dissolution. In the bioleaching process, bacteria remove the sulfide minerals by oxidative dissolution and thus expose Au to extraction with cyanide solution. Stirred tank reactors appear most suited for this biological leaching process. The overall oxidation of the sulfides is an important variable for gold recovery. Pilot- and commercial-scale bioleaching processes for gold-containing pyrite and arsenopyrite ores are reviewed. This application of mineral biotechnology competes favorably with pressure leaching and roasting processes, both of which are problematic and energy-intensive alternatives for pretreatment of auriferous pyrite/arsenopyrite ores.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	9
1 Литературный обзор	11
1.1 Состояние минерально-сырьевой базы и мировой рынок золота	11
1.2 Извлечение золота из упорных сульфидных руд путем применения биологическое окисления	12
Процессы кучного выщелачивания содержащего бактерии	14
1.2.1 (обычно <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> и <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> )	
1.2.2 Процессы выщелачивания резервуаров	16
Гетеротрофное выщелачивание карбонатных и силикатных руд	17
1.2.3 установлены пределы использования тиобацилл.	
1.3 Механизмы биовыщелачивания.	17
1.3.1 Факторы, влияющие на биовыщелачивание	18
1.4 Общая характеристика бактерий, разлагающих минералы.	20
Типы микроорганизмов	
1.4.1 Тиобациллы	21
1.4.2 Лептоспириллы	23
1.4.3 Термофильные бактерии	23
1.5 Связь бактерий с кислородом и альтернативными акцепторами электронов.	24
1.6 Адаптивность бактерий и способность соревноваться в нестерильной среде.	25
1.7 Экономика бактериального выщелачивания.	26
1.8 Технология BIOX™.	29
2 Материалы и методы исследования	32
2.1 Объект исследований месторождения Васильевское	32
2.2 Объект исследований месторождения Бозшаколь	34
Физико-механические свойства пород и руд	
2.3 Трилометрический (комплексометрический) метод количественного определения $Fe^{3+}$ и $Fe^{2+}$	36 37
2.4 Определение сульфата $SO_4^{2-}$ турбидиметрическим методом	
2.5 Определения Общего железа в растворе	37
3 Результаты исследования	38
3.1 Гидрометаллургическое исследования флотоконцентратов по схеме CIL	38
3.2 Проведение ВАТ теста в первичном реакторе P1 пилотной установки BIOX на концентрат флотации	39
3.3 Анализы продуктов НЗП при разных показателях окислительно-восстановительного потенциала	43
3.4 Гидрометаллургическое исследования проб при разных окислительно восстановительных потенциалах	45
Выводы	52
Список использованных литератур	53

## ВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Диссертационная работа посвящена исследованию роли микроорганизмов в процессах бактериального выщелачивания золота из флотоконцентратов месторождения Васильевское и Бозшаколь. Одним из важнейших направлений современной науки является создание принципиально новых методов вскрытия труднообогатимых руд, известно, что многие месторождения золота и серебра часто связаны сульфидные минералы, особенно пирит и арсенопирит. Некоторые из драгоценных металлов часто встречаются в сульфидной матрице в виде очень тонкодисперсных частиц. Инкапсуляция частиц драгоценных металлов таким образом вызывает их прямую экстракцию цианированием очень трудна, так как эти металлы недоступны для выщелачивания. Упорные золотые руды трудно поддаются прямым процессам цианирования, и перед извлечением золота требуется разложение минеральной сульфидной матрицы. Существуют различные традиционные методы обработки упорных руд, но было обнаружено, что бактериальное выщелачивание является новой альтернативой с низким энергопотреблением. Методы микробиологического выщелачивания все чаще применяются для извлечения металлов из руд и концентратов с низким содержанием, которые невозможно экономично переработать обычными методами. Без предварительной обработки цианированием обычно извлекается менее 50% золота. После биовыщелачивания извлекается более 95% золота в зависимости от минерального состава руды и степени предварительной обработки.

При бактериальном выщелачивании определенные штаммы бактерий используются для высвобождения золота или цветных металлов из их минералогического состава. Они метаболизируют энергию от окисления двухвалентного железа и соединений серы и свободного золота или металлов в процессе. Тонкая вкрапленность золота ассоциированного с кварцем, является актуальной проблемой извлечения золота из упорных труднообогатимых руд.

**Цель работы.** Разработка способов биовыщелачивания в технологическом цикле извлечения золота из флотоконцентрата. Целью исследования является бактериально-химический метод выщелачивания золотосодержащего флотоконцентрата с последующим применением способа цианирования для достижения глубокого доизвлечения золота. Повышение извлечения ценных компонентов из труднообогатимых руд методом предварительной обработки бактериальными культурами.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- на основе анализа научных информационных источников определить направления исследований для бактериального выщелачивания флотационных концентратов;
- теоретически обосновать;
- изучить окислительно-восстановительный процесс;

- изучить режимы повышения эффективности процесса бактериального выщелачивания упорных флотационных концентратов с использованием бактерий.

**Научная новизна работы:** 1. Установлено, что предварительное бактериальное выщелачивание упорных золотосодержащих руд с использованием биокультуры рода *Sulfobacillus ferrooxidans*, обеспечивает эффективную подготовку рудного сырья к последующему вскрытию за счет увеличения пористости, что способствует дезинтеграции минеральной массы. 2. Исследования показали, что высокий окислительно-восстановительный потенциал влияет на разложения сульфидных минералов методом, бактериального выщелачивания, так же эффективность вычитывается с высокой температурой и кислотностью среды

**Практическая значимость работы:** Установлены оптимальные технологические параметры (температура, концентрация реагента, время контакта) для выщелачивания силикатными бактериями кварца из силикатных руд. Установлены оптимальные технологические параметры (температура, концентрация реагента, время контакта) для выщелачивания тионовыми бактериями окисления сульфида железа. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, содержащихся в диссертации, подтверждается их соответствием известным тенденциям развития извлечения золота из упорных золотосодержащих руд, ранее полученным результатам и разработкам, а также доказываемая с позиций современной теории гидрометаллургических процессов и практики осуществления аналогичных процессов, статистической значимостью факторов использованных в экспериментальных исследованиях, применением высокотехнологичных методов физико-химического анализа и обработки теоретических и экспериментальных данных.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы, докладывались и обсуждались на международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы неорганической химии и химической технологии» (КазНИТУ им. К. Сатпаева, г. Алматы, 2021). Публикации. По теме диссертационной работы опубликованы 2 статьи, 3 тезиса.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из обозначений и сокращений, введения, обзора литературы, материалов и методов исследования, результатов исследования, заключения, списка использованных источников, включающего 95 источников. Текст диссертации иллюстрирована 19 таблицами и 9 рисунками.

## 1. Литературный обзор

### 1.1 Состояние минерально-сырьевой базы и мировой рынок золота

Главное богатство Республики Казахстан - это его металлы. По словам ученых ведущих мировых стран, Казахстан классифицируется как шестых в мире в природных ресурсах, хотя он не может использовать эту функцию после наибольшего воздействия. По мнению некоторых ученых, исследуются отдели в Казахстане, оцениваются примерно в 10 триллионов долларов США.

Доказательства на природных ресурсах Казахстана заключается в том, что существует 110 элементов таблицы Д. И. Менделеев был исследован в глубине 99, 70 был исследован, но 60 предметов все еще добываются и используются. Казахстан является одним из самых богатых стран мира в запасов золота и других цветных металлов [1]. Золотые месторождения были обнаружены во всех районах Казахстана, с точки зрения резервов, ведущий центр занимал Восток и Центральный Казахстан. Золотые и золотые месторождения поселились в 16 зонах добычи добычи, и самое главное: в Восточном Казахстане (Бакирчик, Большевик, Риддер Сокольный); В северном Казахстане (Васильковское, Жолмбет, Бестобе); В Южном Казахстане (Акбакай, Пискарьер); В центре Казахстана (Майкайн, Песикерс, Сейк И.В., Долина ); В Западном Казахстане (Жетайгар, Комаровское, Юбилейное) [2].

Таблица 1.1- Крупные месторождения золота Казахстана

Крупные и потенциально крупные месторождения золота Казахстана	
Восточный Казахстан	Бакирчик, Большевик, Васильевское, Риддер-Сокольное, Суздальское, Секисовское
Центральный Казахстан	Аксу, Жолымбет, Бестюбе, Енбекши, Майкайн, Бозшакуль, Саяк IV, Долинное
Северный Казахстан	Васильковское, Узбой, Сымбат, Комаровское, Элеваторное, Аккаргинское, Варваринское
Западный Казахстан	Юбилейное
Южный Казахстан	Акбакайское, Мынарал, Жаркулак, Карамурун, Архарлы

Количество добычи золота в Казахстане увеличилось на 72,2% в январе 2011 года по сравнению с аналогичным периодом 2010 года. В 2012 году производство не обрабатываемого золота в Казахстане составило 29,9 тонн. Министерство промышленности и новые технологии, установленные к 2014 году для достижения добычи золота более 70 тонн в год. Среди самых важных месторождений отличительный: два уникальных месторождения (Бакирчик, Васильковское) один большой (Акбакай) 11 средних депозитов, остальные небольшие месторождений [3-4].

## 1.2 Извлечение золота из упорных сульфидных руд путем применения биологическое окисления

При биоокислении некоторые штаммы бактерий используются для ускорения естественного процесса сульфидного окисления. Эти бактерии метаболизируют энергию от окисления ионы железа и сульфида. Затем побочные продукты сообщаются водной фазе как сульфатные соединения металлов и серная кислота (аналогично тому, что происходит в процесс окисления под давлением). Золото восстановление очень высокое и похоже на то, что достижимо путем окисления под давлением. Биоокисление - это довольно хорошо зарекомендовавшая себя технология на нескольких заводах. работает по всему миру [5]. Наибольший интерес к биоокислению вызывают сосредоточился на высококачественных концентратах обработка тонкоизмельченных твердых частиц в перемешиваемых танковые реакторы. Важная характеристика бактериальной реакции выщелачивания заключается в том, что бактерии автокаталитический; бактерии, которые катализатор реакции, также являются бенефициаров реакции, что позволяет их умножить. Биоокисление требует более низких капитальных затрат, чем обжиг и окисление под давлением, и имеет немного ниже чистая приведенная стоимость, чем окисление под давлением, поэтому оно часто дает лучшая общая экономичность для небольших операций. В процессе используется воздух для окисляют сульфиды, поэтому кислородная установка отсутствует необходим. Кроме того, конструкции биоокисления исключительно хорошо подходят для дополнительного расширения в соответствии с планом горных работ, предусматривающим производство наращивание с течением времени. Биоокисление имеет более низкую экологическую воздействие, чем некоторые другие технологии. Токсичные элементы, такие как мышьяк и кислота, являются генерируются в растворе и их легче и стабилизировать как экологически доброкачественные побочные продукты. Сульфидные минералы полностью распадется в раствор. Однако мышьяк превращается в аморфное соединение арсената железа в хвостохранилища, которые не так стабильны, как скородит. Аморфный арсенат железа создавать проблемы при попытке встретиться экологические нормы в некоторых регионах. Биоокисление лучше всего подходит для мелкомасштабные операции из-за длительного время пребывания, необходимое для окисления сульфида. Время пребывания для биоокисления процессы обычно занимают 4- 5 дней, по сравнению примерно 1 час для окисления под давлением и менее 30 минут для запекания [6]. Завод площадь, следовательно, будет намного больше для биоокисление, чем другие альтернативы для заданной пропускной способности руды. Этот становится проблемой, если место ограничено. Потребление цианида также может быть проблема. Расход цианида обычно составляет 10-20 кг/т, по сравнению с максимумом 1-2 кг/т после окисления под давлением или обжига. В высокая стоимость новых закупок цианида, а

также стоимость детоксикации цианидом в хвостах может свести на нет любые преимущества получен за счет более низкой стоимости окисления самолетом. Незначительные металлические примеси могут отравить биоорганизмы. Основной потребитель цианид - это реакция между цианидом ионы и сера, которая является побочным продуктом бактериальное окисление сульфидов. Эта реакция дает тиоцианат в растворе. Тиоцианат очень токсичен для бактерий. используется в процессах биоокисления, поэтому следует проявлять большую осторожность, чтобы избежать рециркуляция хвостовых вод, содержащих тиоцианат обратно в биоокислительную часть процесса [7].

В прямом механизме выщелачивания металлов бактериями посредством окислительно-восстановительной реакции металлы являются солюбилизуются ферментативными реакциями через физический контакт между микроорганизмов и выщелачивающих материалов, которые приводят к разрушению минеральной. В косвенном окислительно-восстановительном механизме окисление ионов, таких как  $Fe^{2+}$ , до  $Fe^{3+}$  бактериями, а затем  $Fe^{3+}$  (как окислитель), в свою очередь, растворяет металл химически из твердого материала [8].

За последние 10 лет биообработка упорных золотых руд, которые содержат мелкодисперсные частицы золота, связанные с сульфидными минералами, включая арсенопирит, пирит и пирротин, была доведена до промышленного применения, и несколько операций по выщелачиванию в резервуарах проводятся в Южной Африке, Бразилии и Австралии [9-10]. Упорные золотые руды трудно поддаются прямым процессам цианирования, и перед извлечением золота требуется разложение минеральной сульфидной матрицы. Существуют различные традиционные методы обработки упорных руд, но было обнаружено, что биовыщелачивание является новой альтернативой с низким энергопотреблением. Без предварительной обработки цианированием обычно извлекается менее 50% золота. После биовыщелачивания извлекается более 95% золота в зависимости от минерального состава руды и степени предварительной обработки. Первый промышленный завод был запущен в Фэрвью, Южная Африка, в 1986 году. Сообщается, что мощность завода составляет 300 тонн в месяц пиритового концентрата, содержащего Au 100–150 г/тону [11]. Завод биоокисления в Гане, построенный в 1994 году, имеет мощность 720 тонн золотосодержащего концентрата в день. Поскольку цена на золото выросла, многие компании, занимающиеся добычей полезных ископаемых, теперь по-новому смотрят на месторождения, которые когда-то считались нерентабельными. Многие из этих отложений являются тугоплавкими и имеют тенденцию сопротивляться цианированию. Биовыщелачивание предлагает новую недорогую альтернативу окислению этих упорных руд. Однако в некоторых случаях этот метод предварительного окисления может привести к более низкому извлечению металла, особенно серебра, из-за плавления и образования клинкера и твердых соединений, которые

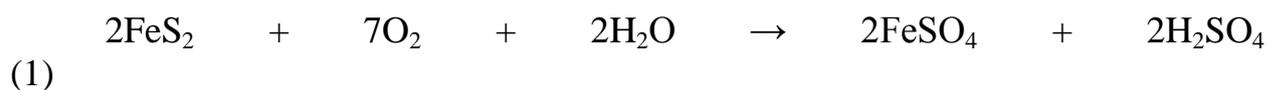
потребляют цианид на последующей стадии извлечения металла. Также могут возникнуть трудности с соблюдением правил загрязнения окружающей среды. Альтернативным и эффективным методом обработки таких упорных руд является биологическое выщелачивание перед цианированием. Этот процесс выщелачивания разлагает сульфидную матрицу, подвергая инкапсулированные драгоценные металлы воздействию выщелачивающего раствора[12].

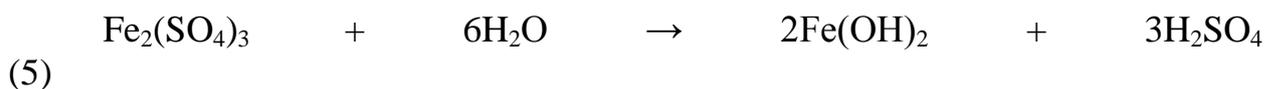
### **1.2.1 Процессы кучного выщелачивания содержащего бактерии (обычно *Thiobacillus ferroxidans* и *Leptospirillum ferroxidans*)**

Этот метод включает дробление руды, укладку руды на футерованные площадки и нанесение разбавленного раствора кислоты, содержащего бактерии (обычно *Thiobacillus ferroxidans* и *Leptospirillum ferroxidans*). Когда окислилось достаточно сульфида, чтобы обнажить золото, рудную кучу промывают водой для удаления кислоты и металлов. Затем добавляют известь для повышения рН, а затем руду обрабатывают раствором цианида. Поскольку руда, подлежащая биоокислению в конфигурации кучного выщелачивания, довольно крупная, обычно > 6,5 мм, процент извлечения золота значительно ниже, чем можно было бы достичь в реакторах с мешалкой. Поэтому кучное выщелачивание обычно рассматривается, когда руда очень низкосортная, а экономика не может выдержать затраты на производство концентрата или минералогия такова, что руда не может быть сконцентрирована. Процесс био-кучного выщелачивания, включающий бактериальную культуру, суспендированную в подкисленном водном растворе и питательных веществах (фосфор и азот) с измельченной рудой, когда она укладывается на подготовленную подушку, приводит к быстрому и эффективному биовыщелачиванию. Необязательно, чтобы руды оставались на подготовленных площадках в течение длительного времени (60–90 дней - обычное время выщелачивания) для достижения приемлемых уровней окисления сульфидов и последующего извлечения золота. Сульфидный материал с содержанием золота всего 0,7 г/т может быть выгодно подвергнут био-кучному выщелачиванию с извлечением золота 60–70%. По отраслевым оценкам, затраты на био-кучное выщелачивание составляют (4–6) долларов за тонну переработанной руды.

Коммерческое биовыщелачивание может происходить с использованием того, что можно считать низкотехнологичным процессом, орошением отвалов пустой руды [13]. Процесс извлечения металла можно сделать более эффективным за счет строительства и орошения специально спроектированных отвалов, а не за счет орошения существующего отвала, который не был спроектирован для оптимизации процесса выщелачивания [14]. При строительстве отвала агломерированная руда укладывается на непроницаемое основание и снабжается эффективной системой

распределения и сбора щелока от выщелачивания. Кислотный выщелачивающий раствор проникает через измельченную руду, а микробы, растущие на поверхности минерала в куче, производят трехвалентное железо и кислоту, что приводит к растворению минерала и солубилизации металла. Аэрация в таких процессах может быть пассивной, когда воздух втягивается в реактор в результате потока жидкости, или активной, когда воздух вдувается в кучу через трубопровод, установленный около дна. Металлосодержащие выщелачивающие растворы, стекающие из отвалов, собираются и отправляются на извлечение металлов [15]. Кучные реакторы дешевле в строительстве и эксплуатации и поэтому больше подходят для обработки руд с более низким содержанием. Однако, по сравнению с баковыми реакторами, кучные реакторы труднее эффективно аэрировать, и с нежелательным образованием градиентов pH и уровней питательных веществ, а также с канализацией жидкости трудно справиться. Кроме того, хотя можно полагаться на естественное движение микробов, чтобы в конечном итоге засеять кучу, начальные скорости биовыщелачивания можно улучшить за счет эффективной инокуляции кучи, но этого трудно достичь. Эта процедура в основном используется для мелкозернистых руд, которые не могут быть обогащены флотацией. Выщелачивание ведется в крупных бассейнах, содержащих до 12 000 тонн руды. Процедура аналогична выщелачиванию из отвалов. В некоторых операциях кучного выщелачивания трубы размещаются в стратегических положениях внутри отвала во время его строительства, чтобы обеспечить более глубокие части отвала достаточным количеством кислорода. Некоторые исследователи рекомендовали использовать бактерии *Thiobacillus ferrooxidans* для биологического выщелачивания сульфидных руд или концентратов перед выщелачиванием золота растворами цианида. Биологическое выщелачивание является недорогим с точки зрения инвестиционных затрат, но это также медленный процесс. Таким образом, ожидается, что эксплуатационные расходы будут довольно высокими. Бактериальное выщелачивание - это, по сути, естественный процесс, который является результатом окисления разнообразными бактериями сульфидных минералов-хозяев с высвобождением ценных металлов. В случае пирита следующие уравнения описывают типичные реакции, протекающие в системе окисления с бактериальным катализом.





## 1.2.2 Процессы выщелачивания резервуаров

В процессах с перемешиваемым резервуаром для обработки минерала используются сильно аэрируемые непрерывно-проточные реакторы, установленные последовательно. Тонкоизмельченный минеральный концентрат или руда добавляется в первую емкость вместе с неорганическими питательными веществами в виде аммиачных и фосфорсодержащих удобрений. Минеральная суспензия проходит через серию резервуаров с высокой аэрацией, в которых регулируются рН и температура [16,17]. Солюбилизация минералов происходит за несколько дней в реакторах с мешалкой по сравнению с неделями или месяцами в кучных реакторах. Реакторы с мешалкой, которые работают при 40°C и 50°C, доказали свою высокую надежность, и для обработки различных типов минералов требуется очень небольшая адаптация процесса [18]. Основным ограничением работы реакторов с мешалкой является количество твердых веществ (плотность пульпы), которые могут поддерживаться в суспензии. Это ограничено примерно 20%, так как при плотности пульпы > 20% возникают проблемы с физическим перемешиванием и микробами. Жидкость становится слишком густой для эффективного переноса газа, а сила сдвига, создаваемая крыльчатками, вызывает физическое повреждение микробных клеток. Это ограничение на концентрацию твердых частиц плюс значительно более высокие капитальные и эксплуатационные затраты на резервуар по сравнению с кучными реакторами означало, что использование реакторов с мешалкой было ограничено для ценных минералов или минеральных концентратов [19].

Резервуары с перемешиванием используются в качестве процесса предварительной обработки золотосодержащих концентратов арсенопирита, первый из которых был построен на руднике Фэйрвью, Барбертон, Южная Африка, в 1986 году [20]. Самый большой находится в Сансу на золотых приисках Ашанти в Гане, Западная Африка. Эти два предприятия в настоящее время перерабатывают 55 и 960 тонн золотого концентрата в день соответственно. Другим примером является использование резервуаров с мешалкой для обработки 240 тонн кобальтсодержащего пирита в резервуарах объемом 1300 м<sup>3</sup> в Касесе, Уганда [21].

Учитывая высокие выходы при извлечении металлов путем выщелачивания под флюсом, переход от встряхиваемых колб к биореакторам был протестирован очень рано. Выщелачивание в резервуаре оказалось наиболее эффективным для обработки рудных концентратов, и более 80 % всего цинка было извлечено из концентрата сульфида цинка [22]. Строительство и эксплуатация резервуаров для выщелачивания обходятся дороже, чем процессы выщелачивания на свалке, в куче или на месте. Но

скорость извлечения металлов намного выше, и в настоящее время этот метод успешно применяется для биовыщелачивания упорных золотых руд

### **1.2.3 Гетеротрофное выщелачивание карбонатных и силикатных руд установлены пределы использования тиобацилл.**

В случае оксидных, карбонатных и силикатных руд установлены пределы использования тиобацилл. Для таких руд проводятся исследования по использованию гетеротрофных бактерий и грибов. В этом случае металлы растворяются органическими кислотами или комплексообразующими или хелатирующими агентами, продуцируемыми бактериями или грибами [23].

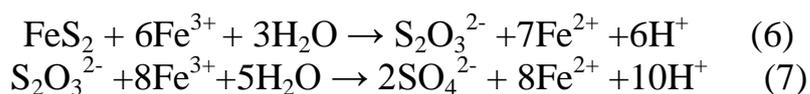
Исследования силикатных никелевых руд показали, что никель растворяется под действием органических кислот, продуцируемых микроорганизмами. Самой эффективной оказалась лимонная кислота. С помощью устойчивых к никелю штаммов *Penicillium* было извлечено до 80% никеля в зависимости от минерализации [24]. Различные другие ценные металлы, например золото, титан, алюминий, хром, медь, марганец и уран, также могут выщелачиваться гетеротрофными микроорганизмами.

### **1.3 Механизмы биовыщелачивания.**

В настоящее время выщелачивание металлов признано в основном химическим процессом, в котором трехвалентное железо и протоны ответственны за проведение реакций выщелачивания. Роль микроорганизмов заключается в создании выщелачивающих химикатов и создании пространства, в котором протекают реакции выщелачивания. Микроорганизмы обычно образуют слой экзополисахарида, когда они прикрепляются к поверхности минерала [25], но не при росте в виде планктонных клеток. Именно в этом слое а не в объеме раствора, реакции биоокисления протекают наиболее быстро и эффективно, и поэтому экзополисахаридный слой служит реакционным пространством [26].

Реакция растворения минералов не идентична для всех сульфидов металлов, и окисление различных сульфидов металлов протекает через разные промежуточные соединения. Это также недавно было рассмотрено [27]. В кратце, тиосульфатный механизм был предложен для окисления нерастворимых в кислоте сульфидов металлов, таких как пирит ( $\text{FeS}_2$ ) и молибденит ( $\text{MoS}_2$ ), и полисульфидный механизм для кислоторастворимых сульфидов металлов, таких как сфалерит ( $\text{ZnS}$ ), халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ) или галенит ( $\text{PbS}$ ).

В тиосульфатном механизме солубилизация происходит за счет воздействия трехвалентного железа на нерастворимые в кислоте сульфиды металлов, при этом тиосульфат является основным промежуточным продуктом, а сульфат - основным конечным продуктом. Используя пирит в качестве примера минерала, реакции могут быть представлены как:



В случае полисульфидного механизма солублизация растворимого в кислоте сульфида металла происходит за счет комбинированной атаки трехвалентным железом и протонами с элементарной серой в качестве основного промежуточного соединения. Эта элементарная сера относительно стабильна, но может окисляться до сульфата под действием окисляющих серу микробов, таких как *Acidithiobacillus thiooxidans* или *Acidithiobacillus caldus*.



Двухвалентное железо, образующееся в реакциях (8) - (9), может быть повторно окислено до трехвалентного железа окисляющими железом микроорганизмами, такими как *Acidithiobacillus ferrooxidans* или бактериями родов *Leptospirillum* или *Sulfobacillus*. Хемолитоавтотрофы, такие как *Acidithiobacillus (A.) ferrooxidans* и *A. thiooxidans*, имеют использовались для растворения цветных металлов, особенно меди [28]. Эти частицы окисляют двухвалентное железо до трехвалентного железа и восстанавливают соединения серы до серной кислоты, которые выщелачивают металлы из минералов и отходов посредством окислительно-восстановительного и ацидолиза соответственно [29,30].

Биовыщелачивание минералов - это простая и эффективная технология переработки сульфидных руд, которая в технических масштабах используется в основном для извлечения меди и урана. Эффективность и экономичность процессов микробного выщелачивания в значительной степени зависят от активности бактерий, а также от химического и минералогического состава руды. Поэтому процессы, испытанные на отдельных типах руд, нельзя переносить на другие. Прежде чем станет возможным техническое применение, необходимо разработать оптимальные условия выщелачивания для каждого типа руды [31].

### 1.3.1 Факторы, влияющие на биовыщелачивание

Эффективность выщелачивания во многом зависит от эффективности микроорганизмов, а также от химического и минералогического состава выщелачиваемой руды. Максимальные выходы извлечения металлов могут быть достигнуты только тогда, когда условия выщелачивания соответствуют оптимальным условиям роста бактерий [32].

Микроорганизмы, используемые для извлечения металлов из сульфидных материалов, являются хемолитоавтотрофными бактериями, поэтому для роста требуются только неорганические соединения. Обычно минеральные питательные вещества поступают из окружающей среды и выщелачиваемого материала. Для оптимального роста можно добавлять соединения железа и серы вместе с солями аммония, фосфата и магния [33].

Достаточное поступление кислорода является предпосылкой для хорошего роста и высокой активности выщелачивающих бактерий. В лаборатории это может быть достигнуто путем аэрации, перемешивания или встряхивания. В техническом масштабе, особенно в случае отвального или кучного выщелачивания, достаточное снабжение кислородом может вызвать некоторые трудности. Двуокись углерода - единственный требуемый источник углерода, но нет необходимости добавлять  $\text{CO}_2$  [34].

Регулировка правильного значения рН является необходимым условием для роста бактерий выщелачивания и имеет решающее значение для растворения металлов. Значения рН в диапазоне 2,0–2,5 являются оптимальными для бактериального окисления двухвалентного железа и сульфида. При значениях рН ниже 2,0 будет происходить значительное ингибирование *T. ferrooxidans*, но *T. ferrooxidans* можно адаптировать к еще более низким значениям рН, увеличивая добавление кислоты [35].

рН среды следует довести до оптимального значения для максимального роста микроорганизмов, а также для получения раствора с подходящим диапазоном рН для растворения металлов. Известно, что наиболее благоприятные условия для выщелачивания большинство металлов встречаются при низком рН раствора, так как они увеличивают растворимость металлов.

Процессы биовыщелачивания осуществляются в диапазоне температур от температуры окружающей среды до демонстрационной установки, которая работала при 80°C [36]. Типы микробов, обнаруживаемых в процессах, которые происходят от температуры окружающей среды до 40°C, имеют тенденцию быть похожими независимо от минерала, как и микробы, находящиеся в диапазоне температур 45–55°C и 75–80°C. Как описано ниже, существуют две широкие категории процессов разложения минералов с биологической помощью. Руда или концентрат помещаются в кучу или отвал, где они орошаются, или тонко измельченная минеральная суспензия помещается в резервуар с мешалкой, где она интенсивно аэрируется. Как правило, процессы растворения минералов являются экзотермическими, и при использовании резервуаров требуется охлаждение, чтобы поддерживать оптимальную температуру процессов, которые функционируют при 40°C.

Оптимальная температура окисления двухвалентного железа и сульфидов *T. ferrooxidans* составляет от 28 до 30°C [37]. При более низких температурах будет происходить уменьшение извлечения металлов, но даже при 4°C наблюдалась бактериальная растворимость меди, кобальта, никеля и цинка.

Следует поддерживать подходящий температурный диапазон для биовыщелачивания, чтобы обеспечить оптимальные условия для роста микробов. Мезофильные микробы растут на температуры 28-35°C, а термобатарей растут при температурах выше 50°C. Процесс биовыщелачивания обычно неэффективен, если температура опускается ниже 15°C. Эффективность биовыщелачивания может быть увеличивается за счет работы при более высоких температурах при условии использования отработанной среды вместо микробной культуры [38].

#### **1.4 Общая характеристика бактерий, разлагающих минералы. Типы микроорганизмов**

В общем, типы микроорганизмов, обнаруживаемые в процессах кучного выщелачивания, аналогичны типам микроорганизмов, обнаруживаемых в процессах с перемешиванием в резервуарах, однако пропорции микробов могут варьироваться в зависимости от минерала и условий, в которых работают отвалы или резервуары. В процессах, которые работают от температуры окружающей среды до примерно 40°C, наиболее важные микроорганизмы считаются консорциумом грамотрицательных бактерий. Это окисляющие железо и серу *Acidithiobacillus ferrooxidans* (ранее *Thiobacillus ferrooxidans*), окисляющие серу *Acidithiobacillus thiooxidans* (ранее *Thiobacillus thiooxidans*) и *Acidithiobacillus caldus* (ранее *Thiobacillus caldus*) и железooksисляющие лептоспириллы, *Leptospirillum ferrooxidans* и *Leptospirillum ferriphilum* [39, 40]. Если двухвалентное железо добавляется к выщелачивающим растворам (выщелачивателям), которые циркулируют через кучу или отвал, то *At. Ferrooxidans* может доминировать над окислителями железа. В непрерывных процессах с перемешиваемым резервуаром стационарная концентрация трехвалентного железа обычно высока, и в таких условиях *At. Ferrooxidans* менее важен, чем комбинация лептоспириллы и *At. Thiooxidans* или *At. Caldus* [41]. Также были идентифицированы грамположительные железо и сероокисляющие бактерии, относящиеся к *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. Консорциум биовыщелачивающих микробов часто включает ацидофильные гетеротрофные организмы, такие как бактерии, принадлежащие к роду *Acidiphilium* или ферроплазмоподобные археи [42]. В реакторе с псевдооживленным слоем, работающем при 37°C и pH 1,4, преобладали *L. Ferriphilum* с небольшой долей ферроплазмоподобных архей [43]. Считается, что «гетеротрофные» микробы способствуют росту железooksисляющих бактерий, таких как *B. Ferrooxidans* и лептоспириллы. Считается, что это связано с их способностью обеспечивать основные питательные вещества или удалять токсичные органические соединения или другие ингибирующие вещества. Насколько эта способность способствует общей эффективности

биоокисления минералов микробного консорциума на практике, все еще неясно [44].

Наличие ферроплазмы-подобные организмы все чаще распознаются в процессах биовыщелачивания, которые работают при очень низком pH (1,4 или ниже). Эти археи способны окислять минералы, такие как пирит, в чистой культуре, хотя и не без небольшого количества дрожжевого экстракта. Виды грамположительного рода *Acidimicrobium* [45] могут встречаться вместе с сульфобациллами в культурах, которые растут при 45°C.

Наиболее важными микробами, участвующими в биоокислении минералов, являются те, которые отвечают за производство трехвалентного железа и серной кислоты, необходимых для реакций биовыщелачивания. Это хемолитрофные бактерии, окисляющие железо и серу, и археи [46]. Независимо от типа процесса или температуры, при которой они используются, эти микробы имеют ряд общих черт, которые делают их особенно подходящими для их роли в солубилизации минералов. Четыре из наиболее важных характеристик: а) они растут автотрофно, фиксируя CO<sub>2</sub> из атмосферы; б) они получают свою энергию, используя двухвалентное железо или восстановленные неорганические соединения серы (некоторые используют оба) в качестве донора электронов и обычно используют кислород в качестве акцептора электронов; с) они являются ацидофилами и растут в средах с низким pH (обычно pH 1,4–1,6) и d) они чрезвычайно толерантны к широкому спектру ионов металлов [47], хотя между видами и внутри них существуют значительные различия.

Умеренные потребности в питании этих организмов обеспечиваются аэрацией железосодержащей и серосодержащей минеральной суспензии в воде или орошением кучи. Можно добавить небольшие количества неорганических удобрений, чтобы исключить ограничение содержания азота, фосфата, калия и микроэлементов.

Еще одной выгодной характеристикой операций по биоокислению минералов является то, что они обычно не подвержены загрязнению нежелательными микроорганизмами. В случае процессов выщелачивания в резервуаре с непрерывным потоком непрерывное вымывание минералов вместе с прикрепленными к ним микробами, а также организмами во взвешенном состоянии обеспечивает сильный отбор улучшенных микроорганизмов.

#### **1.4.1 Тиобациллы**

*Thiobacillus ferrooxidans* - наиболее распространенные бактерии, используемые для окисления сульфидных руд перед цианированием. *Thiobacillus ferrooxidans* имеет размер клеток от 0,5 до 0,6 мкм в длину. Источниками энергии являются двухвалентное железо и восстановленная

сера. Он окисляет практически все известные сульфидные минералы, включая пирит, арсенопирит, сульфиды меди. Он процветает в диапазоне рН от 1,0 до 6,0 оптимальное значение рН для максимальной скорости роста составляет от 2,0 до 2,5. Точно так же он выживает в диапазоне температур от 2°С до 40°С, но его максимальная эффективность была обнаружена в диапазоне 28–35°С. Эти бактерии устойчивы, процветают в среде H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при рН менее 2,5 с высокими концентрациями растворенных металлов, например 70 г/л железа, более 15 г/л меди и до 30 г/л мышьяка. Ни одна из этих бактерий не вызывает болезней растений или животных.

Таблица 1.2- Состав питательного раствора

Состав	г/л
(N <sub>4</sub> H) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.15
KCL	0.05
MgSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	0.50
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.05
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O	0.01

Наиболее активные в биовыщелачивании бактерии принадлежат к роду *Thiobacillus*. Это грамотрицательные палочки, не образующие спор, которые растут в аэробных условиях. Большинство тиобацилл являются хемолитоавтотрофными видами, которые используют углекислый газ из атмосферы в качестве источника углерода для синтеза нового клеточного материала. Энергия получается за счет окисления восстановленных или частично восстановленных соединений серы, включая сульфиды, элементарную серу и тиосульфат, конечным продуктом окисления является сульфат [48].

Бактериальное выщелачивание проводят в кислой среде при значениях рН от 1,5 до 3, при которых большинство ионов металлов остается в растворе. Поэтому ацидофильные виды *Thiobacillus ferrooxidans* и *T. thiooxidans* имеют особое значение. Другие тиобациллы также способны окислять серу и сульфиды, но они растут только при более высоких значениях рН, при которых ионы металлов не удерживаются в растворе.

*T. thiooxidans*, выделенный в 1922 г. Ваксманом и Иоффе [49], хорошо известен своим быстрым окислением элементарной серы. Также используются другие частично восстановленные соединения серы и образуется серная кислота, снижающая рН среды до 1,5- 1 и даже ниже. Интенсивное производство серной кислоты приводит к быстрому разложению горных пород, так что растворимые в кислоте соединения металлов могут переходить в раствор в виде сульфатов.

Однако наиболее важную роль в бактериальном выщелачивании играет *T. ferrooxidans*. Эта бактерия была впервые выделена в 1947 году Колмером и Хинклем [50] из дренажа кислых угольных шахт. Морфологически клетки идентичны *T. thiooxidans*, но отличаются от последнего гораздо более

медленным протеканием окисления элементарной серы. *T. ferrooxidans* отличается от всех других тиобацилл тем, что помимо получения энергии от окисления восстановленных соединений серы, двухвалентное железо может использоваться в качестве донора электронов. В отсутствие кислорода *T. ferrooxidans* все еще может расти на восстановленных неорганических соединениях серы, используя трехвалентное железо в качестве альтернативного акцептора электронов.

Два новых вида ацидофильных тиобацилл были описаны Хубером и Стеттером [51]. *T. prosperus* представляет новую группу галотолерантных металл-мобилизующих бактерий, *T. cuprinus* является факультативно хемолитоавтотрофной бактерией, которая окисляет сульфиды металлов, но не окисляет двухвалентное железо. Этот микроорганизм описывается как преимущественно мобилизующий медь из халькопирит. Из-за своих физиологических особенностей оба штамма могут иметь некоторый потенциал для биовыщелачивания.

#### 1.4.2 Лептоспириллы

*Leptospirillum ferrooxidans* - еще одна ацидофильная облигатно хемолитотрофная бактерия, окисляющая двухвалентное железо, впервые выделенная Маркосяном из шахтных вод в Армении [52]. Этот микроорганизм переносит более низкие значения pH и более высокие концентрации урана, молибдена и серебра, чем *T. ferrooxidans*, но он более чувствителен к меди и не способен окислять серу или соединения серы [53]. Следовательно, сам по себе *L. ferrooxidans* не может атаковать минеральные сульфиды. Это можно сделать только вместе с *T. ferrooxidans* или *T. thiooxidans*. Сходным образом гены комплекса формиат-гидрогеназы были локализованы в геноме *Leptospirillum* типа II, и поэтому он, вероятно, также будет расти на формиате [54]. Однако, как и CO<sub>2</sub>, муравьиная кислота имеет один атом углерода и при лизировании формиатом клетки может ассимилироваться циклом Кальвина почти так же, как CO<sub>2</sub>. Неясно, имеет ли возможность использовать формиат ценность в коммерческих процессах. *T. thiooxidans*, *T. ferrooxidans* и *L. ferrooxidans* - мезофильные бактерии, которые лучше всего растут при температуре 25–35°C.

#### 1.4.3 Термофильные бактерии

Тиобациллоподобные бактерии, так называемые Th-бактерии, являются умеренно термофильными бактериями и растут на пирите, пентландите и халькопирите при температурах в диапазоне 50°C [55]. В качестве источника энергии используется двухвалентное железо, но рост наблюдается только в присутствии дрожжевого экстракта [56]. Чрезвычайно термофильные

бактерии, растущие при температуре выше 60°C, были выделены Брайерли, Норрисом, Каравайко и их сотрудниками [57]. *Acidianus*, ранее связанный с родом *Sulfolobus*, является хемолитоавтотрофным, факультативно аэробным, чрезвычайно ацидофильным растёт на двухвалентном железе, элементарной сере и сульфидах металлов. В анаэробных условиях элементарной серы используют в качестве акцептора электронов и сводится к H<sub>2</sub>S. членов рода *Sulfolobus* являются аэробные, факультативно хемолитотрофные бактерии окисляющие двухвалентного железа, элементарной серы и сульфидных минералов. Эти же соединения используются в качестве источника энергии *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, спорообразующей факультативно автотрофной бактерией. Однако рост будет происходить только в присутствии дрожжевого экстракта.

Бактерии, такие как ацидотиобациллы и лептоспириллы, фиксируют CO<sub>2</sub> с помощью восстановительного пентозофосфатного цикла Кальвина с помощью фермента рибулозо-1,5-бифосфаткарбоксылазы [58]. Концентрация CO<sub>2</sub> в воздухе обычно достаточна, чтобы избежать ограничения углерода, когда бактерии, такие как *Acidithiobacillus ferrooxidans*, растут на двухвалентном железе. Эта бактерия, вероятно, реагирует на ограничение CO<sub>2</sub> увеличением клеточной концентрации.

В случае некоторых других бактерий, таких как умеренно термофильная *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, для быстрого автотрофного роста чистой культуры требуется воздух, обогащенный 1 % CO<sub>2</sub>. Частично это может быть связано с тем, что растворимость CO<sub>2</sub> снижается при 50°C, а частично потому, что известно, что эти бактерии неэффективны при поглощении CO<sub>2</sub>. Виды сульфобацилл разнообразны в питательном отношении и также способны к гетеротрофному росту [59].

## **1.5 Связь бактерий с кислородом и альтернативными акцепторами электронов.**

Хемолитотрофным ацидофилам требуется большое количество энергии для поддержания своего автотрофного образа жизни. Как и следовало ожидать, их наиболее часто используемым конечным акцептором электронов является кислород, поскольку это наиболее предпочтительный вариант с энергетической точки зрения. Как описано ранее, окислительно-восстановительный потенциал пары Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> почти такой же положительный, как у пары O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O и, следовательно, трехвалентное железо является потенциально подходящим альтернативным акцептором электронов. Чтобы автотрофный ацидофил мог использовать трехвалентное железо в качестве акцептора электронов, он должен быть способен использовать молекулы, отличные от двухвалентного железа, в качестве донора электронов. Было показано, что окисление серы и тетрагидрата в сочетании с восстановлением трехвалентного железа в анаэробных условиях

происходит в случае *At. Ferrooxidans* [60]. Также было показано, что некоторые, хотя и не все изоляты этой бактерии могут расти с использованием  $H_2$  или  $S^0$  -зависимого восстановления трехвалентного железа [61]. Помимо возможности использовать трехвалентное железо, *At. Ferrooxidans* также способен восстанавливать  $Mo^{6+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Co^{2+}$  при использовании элементарной серы в качестве донора электронов [62]. *Thiooxidans* восстанавливают  $V^{5+}$  до  $V^{4+}$ , однако, служил ли окисленный ванадий акцептором электронов для дыхания, было неясно, так как колбы для встряхивания были аэрированы. Как описано ранее, большое разнообразие цитохромас молекулы могут отражать универсальность *At. ferrooxidans*, чтобы использовать широкий спектр акцепторов электронов.

Потенциал роста за счет дыхания трехвалентного железа даже выше среди чрезвычайно ацидофильных гетеротрофов, поскольку восстановление трехвалентного железа может быть связано с окислением многих органических соединений. Действительно, некоторые виды *Acidiphilium* способны восстанавливать трехвалентное железо даже в аэробных условиях, например, во встряхиваемых колбах и на поверхности чашек с агаром, хотя восстановление трехвалентного железа усиливается при относительно низких концентрациях кислорода [63]. Кроме того, не только растворимые, но и нерастворимые аморфные или кристаллические минералы, такие как  $Fe(OH)_3$  и ярозит, могут быть восстановительно солюбилизированы *Acidiphilium* с использованием трехвалентного железа [64].

## **1.6 Адаптивность бактерий и способность соревноваться в нестерильной среде.**

Во многих промышленных процессах, которые зависят от использования микроорганизмов, важно, чтобы процесс в значительной степени защищался от загрязнения нежелательными организмами. Из описания процессов биодобычи, приведенного во введении, ясно, что используются «нестерильные» открытые емкости с мешалкой или кучи, подверженные воздействию окружающей среды. Такие процессы подвержены «загрязнению» микроорганизмами, присутствующими в рудах, концентратах, неорганических питательных растворах, водном воздухе. Учитывая огромные объемы минералов, которые необходимо обрабатывать, относительно низкую ценность продукта и характер горнодобывающей среды, рентабельное предотвращение заражения было бы невозможно. К счастью, этого не требуется. Целью процесса является биоразложение минерала или концентрата, и нужно искать организмы, которые могут делать это наиболее эффективно. Те микроорганизмы, которые способны разлагать минерал наиболее эффективно, также растут быстрее всего и, следовательно, имеют самое быстрое время удвоения. В процессе с непрерывным потоком, который обеспечивается серией полностью смешанных резервуаров для

выщелачивания, микроорганизмы в резервуарах постоянно вымываются. Таким образом, существует сильный положительный отбор микробов, которые наиболее эффективно растут на минерале, поскольку те микробы, которые растут и делятся быстрее всего, подвергаются меньшему вымыванию и будут доминировать в микробной популяции в резервуарах для биоокисления. Исследовательский опыт автора показал, что после периода эксплуатации метаболические возможности популяции биодобывающих организмов могут улучшиться до неузнаваемости по культуре, первоначально инокулированной в резервуары. Можно было бы предсказать, что естественные популяции микроорганизмов приспособлены к выживанию в очень изменчивых условиях застоя или голода, которые встречаются в природе, а не в оптимизированных контролируемых условиях резервуара для биоокисления. Ранние эксперименты по биоокислению золота проводились в серии из трех или четырех проточных реакторов с аэрацией и мешалкой. Поскольку эти реакторы дороги в строительстве и эксплуатации, скорость разложения концентрата оказывает важное влияние на экономику процесса [65]. Первоначальный процесс был очень медленным, потому что неадаптированные культуры бактерий биоокисления, вероятно, не были настроены на быстрый рост и, возможно, также потому, что они были чувствительны к мышьяку, высвобождающемуся из арсенопирита. Первоначально требовалось время удерживания более двенадцати дней для достаточного биоокисления, чтобы обеспечить извлечение золота более 95%. Однако период выбора около двух лет в лабораторном масштабе, а затем непрерывный процесс в масштабе экспериментальной установки привел к сокращению времени удерживания концентрата в реакторах до семи дней. В течение первых двух лет работы на полномасштабной установке биоокисления с непрерывным потоком скорость роста бактерий еще больше улучшилась, так что время удерживания сократилось примерно до 3,5 дней. В то же время концентрация твердого вещества в щелоче была увеличена с 10 до 18%, так что то же оборудование можно было использовать для обработки почти в четыре раза большего количества концентрата в день, чем первоначально. Этот процесс был разработан Gencor SA и зарегистрирован как процесс Biox.

### **1.7 Экономика бактериального выщелачивания.**

По оценкам, одна треть мирового производства золота в настоящее время производится из упорных месторождений. Биовыщелачивание - это рентабельный, эффективный, безопасный и экологически чистый способ обработки упорных золотых концентратов и руд. По сравнению с обжигом, биовыщелачивание обычно может снизить капитальные затраты на 12–20 %, эксплуатационные расходы в некоторых случаях на 10 % и время строительства на 25 %. Извлечение золота увеличилось на 20-30 % в

результате биовыщелачивания. Если содержание золота достаточно высокое, можно эффективно использовать процесс выщелачивания в автоклаве, чтобы окислить сульфидные минералы и подвергнуть золото цианидному выщелачиванию. Автоклавы для выщелачивания под давлением являются капиталоемкими из-за их современных материалов конструкции и потребности в кислородной установке. Необходимый высокий уровень подготовки и навыков оператора, а также повышенные требования к безопасности при работе с высокими давлениями и температурами увеличивают эксплуатационные расходы этого процесса. Несмотря на эти замечания, на подавляющем большинстве американских огнеупорных заводов выщелачивание под давлением успешно используется в качестве операции предварительной обработки перед цианированием [66].

Бактериальное выщелачивание имеет ряд преимуществ по сравнению с цианидом и другими процессами выщелачивания, включая:

- Пригодность для упорных и низкосортных руд
- Рентабельность
- Безопасная, простая, проверенная технология
- Бактериальное окисление происходит при атмосферном давлении и температуре от 15 °C и выше.

Пригодность для юрисдикций, где использование цианида ограничено

При бактериальном выщелачивании определенные штаммы бактерий используются для высвобождения золота или цветных металлов из их минералогического хозяина. Они метаболизируют энергию от окисления двухвалентного железа и соединений серы и свободного золота или металлов в процессе. Это может происходить в куче, чане или столбике дробленой или измельченной руды.

Для эффективной работы необходимо установить и контролировать параметры, включая штамм бактерий, температуру, доступный кислород, соленость, углекислый газ и оксид железа [67]. Для успеха полномасштабного процесса бактериального выщелачивания необходимы точные испытания руды и разработка технологической схемы, соответствующей назначению. Мы работаем с вами, чтобы разработать и протестировать процесс бактериального выщелачивания, который наилучшим образом соответствует потребностям вашего участка и составу вашей руды. Упорная золотая руда - это золотосодержащая руда, устойчивая к восстановлению прямым цианированием и процессы адсорбции углерода. Более в частности, это руда с золотым коэффициентом восстановления менее 80% при прямом к нему применяется цианирование. В последние два-три десятилетия, извлечение золота из упорных руд получил повышенное внимание из-за большее количество рудных тел, неспособных ответить адекватно. Огнеупорность (степень сопротивления стандартным методам восстановления) обычно из-за полной инкапсуляции очень мелкие частицы золота хозяином минерал, непроницаемый для цианида выщелачивающий раствор. В результате упорные руды требуется предварительная физическая

или химическая обработка для адекватного извлечения золота достигается за счет традиционного цианирования и процессы адсорбции углерода. Пирит и арсенопирит являются наиболее распространенными принимающие минералы в тугоплавких золотоносных месторождениях. Недавнее внедрение процессов гидрометаллургической предварительной обработки, таких как окисление под давлением и бактериальное выщелачивание (биоокисление) дало добычукомпании больше возможностей для лечения упорные руды.

Есть четыре распространенных вида предварительной обработки. варианты упорных золотых руд: обжиг; окисление под давлением; биоокисление; и ультратонкое измельчение. При обжиге, окислении под давлением и биоокисление, минералы сульфида железа окисляются с образованием диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ) газ в случае обжига, или сульфат-ионы при окислении под давлением и биоокисление. Железный компонент окисляется до трехвалентного состояния и образует твердые соединения, такие как гематит (обжарка), сульфат железа или ярозит (окисление под давлением и биоокисление) и растворимые соединения, такие как сульфат железа (окисление под давлением и биоокисление). Ультратонкое измельчение - это строго физическое процесс и химические изменения отсутствуют минералам в корме. Шаги концентрации минералов, такие как сульфидная флотация, часто предшествующая процессы предварительной обработки. За счет уменьшения объем руды, поступающей на предварительную обработку, размер оборудования необходимое также уменьшается.

Тестирование бактериального выщелачивания имеет целью оптимизировать четыре параметра:

1. Оптимальный размер твердых частиц для бактериального выщелачивания не является стандартным для всех руд и концентратов и должен быть установлен экспериментально. Текущая практика, по-видимому, способствует измельчению до размера частиц менее 35 мкм.

2. Концентрация твердого вещества в пульпе, на которой проводится бактериальное выщелачивание, считается критическим параметром, более важным, чем даже гранулометрический состав сырья. Сообщается, что максимальная скорость бактериального выщелачивания сульфидных минералов составляет от 15 % до 20 % концентрации твердых веществ. Микроорганизмов, присутствующих в выщелачивании, может быть недостаточно для поддержания оптимальных условий выщелачивания при определенных концентрациях сульфидов.

3. Оптимизация добавления питательных веществ должна быть определена во время лабораторных исследований. Небольшие количества калия, фосфора и азота необходимы в растворе для поддержания активности бактерий и роста популяции. Добавки гидрофосфата калия и сульфата аммония следует оптимизировать экспериментально.

4. Аэрация при относительно низких скоростях потока (0,5–1,0 л/мин на литр суспензии) считается достаточной для поддержания скорости окисления

и роста бактерий. Как уже упоминалось, для оптимальной активности и роста бактерий необходимо поддерживать температуру около 35°C. В промышленных масштабах реакторы бактериального выщелачивания должны быть оборудованы системами охлаждающих змеевиков, чтобы поддерживать рабочую температуру в оптимальном диапазоне.

## 1.8 Технология BIOX™.

Развитие данной, технологии началось в конце 70- х гг. в Южной Африке компанией Дженкор (Gencor). Успешное развитие процесса привело к созданию опытно-промышленного завода BIOX™ в 1984 г., с последующим строительством первой промышленной установки на руднике Фэйрвью (Fairview) в 1986 г. Данный завод вышел на полную производственную мощность в 1991 г., когда предприятие было расширено для переработки всего объема концентрата, получаемого на обогатительной фабрике, а обжиговые печи Эдвардса были демонтированы. [68] По технологии BIOX™ подлежат переработке флотационные концентраты с минимальным содержанием сульфидной серы 6 %, что необходимо для стабильной и активной жизнедеятельности используемых для биоокисления микроорганизмов, которые представлены ассоциацией мезофильных бактерий. В данную ассоциацию входят следующие виды: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*. Представленная смешанная культура может работать в интервале температур 30- 45°C. Температура пульпы в промышленных реакторах держится на уровне 40- 45°C [69]. В цикле биоокисления обычно установлено 6 реакторов одинакового размера. Первые три реактора работают параллельно, остальные три - последовательно. Плотность пульпы питания составляет 20 % тв. Крупность концентрата, подвергаемого бактериальному выщелачиванию, составляет 80% - 75 мкм. Увеличение тонины помола до 80 % - 20 мкм может увеличить скорость окисления сульфидных минералов, однако приведет к трудностям на следующих этапах переработки: увеличит вязкость пульпы и потребует большей площади сгустителей. Продолжительность бактериального выщелачивания составляет 4- 6 дней в зависимости от состава перерабатываемого концентрата. После биоокисления пульпа поступает на сгущение, где подвергается 3-х кратной противоточной декантации. Слив сгустителя направляется на операцию осаждения мышьяка и железа из раствора, а разгрузка - на дальнейшее извлечение золота методом цианирования с углем (CIP/CIL) [70]

## ВЫВОДЫ

Несмотря на многочисленные преимущества бактериального выщелачивания, в настоящее время процесс выбора только 20 % тугоплавких обработки золота заводов по всему миру. Не менее примечательным является недавнее коммерциализация высокотемпературного биологического выщелачивания минералов в умеренно соленых водах, разработка, которая может еще больше снизить капитальные и эксплуатационные расходы и расширить коммерческое применение.

Микроорганизмы используются в крупномасштабных процессах аэрации кучи или резервуара для промышленного извлечения различных металлов из их руд или концентратов. К ним относятся медь, кобальт, золото и, в прошлом, уран. Считается, что процессы солиобилизации металлов в основном являются химическими, поскольку микроорганизмы обеспечивают химические вещества и пространство (экзополисахаридный слой), где происходят реакции растворения минералов. Температуры, при которых осуществляются эти процессы, могут варьироваться от комнатной до 80°C, а типы присутствующих организмов в значительной степени зависят от используемой температуры процесса. Независимо от рабочей температуры микробы-биодобывающие имеют несколько общих характеристик. Одна общая характеристика их способность производить трехвалентное железо и серную кислоту, необходимые для разложения минерала и облегчения извлечения металлов. Другими характеристиками являются их способность к автотрофному росту, их устойчивость к кислотам и присущее им сопротивление металлов или способность приобретать сопротивление металлов. Замечательная адаптивность этих организмов обеспечивается несколькими процессами, являющимися системами непрерывного потока, которые позволяют непрерывный отбор микроорганизмов, которые более эффективны при разложении минералов. Адаптивности также способствует открытость и нестерильность процессов, позволяющая проникать новым организмам. Описаны общие характеристики биомеханических микроорганизмов и примеры их замечательной приспособляемости.

Солюбилизация металлов под действием микробов и последующее извлечение металлов из раствора имеет глубокие исторические корни, которые подробно рассматривались. Эти процессы используют действие микробов для одной из двух целей. Либо для преобразования нерастворимых сульфидов (или оксидов) металлов в водорастворимые сульфаты металлов, либо в качестве процесса предварительной обработки, чтобы раскрыть структуру минерала, тем самым позволяя другим химическим веществам лучше проникать в минерал и растворять желаемый металл.

Не все виды минералов поддаются биологическому выщелачиванию. Обычно минерал должен содержать железо или восстановленную форму серы. В качестве альтернативы минерал, в котором отсутствуют эти соединения, может выщелачиваться, если это происходит вместе с другим минералом, содержащим железо и восстановленную серу, при условии, что минерал подвергается воздействию трехвалентного железа и серной кислоты. Как и на все химические процессы, на скорость реакции влияет температура.

Как и следовало ожидать, типы микроорганизмов, присутствующие в процессах, используемых для извлечения металлов, сильно различаются в зависимости от температуры, при которой осуществляется процесс. В промышленных процессах, которые работают при температурах от окружающей среды до 40°C, преобладают грамотрицательные бактерии, при этом присутствуют некоторые ферроплазмоподобные организмы, если pH падает ниже примерно 1,3.

Несмотря на большое разнообразие потенциальных организмов, которые можно использовать, микробы, играющие наиболее важные роли, как правило, обладают определенными общими свойствами. Они получают свою энергию путем окисления железа или восстановленных неорганических соединений серы. Хотя некоторые микроорганизмы способны использовать оба источника энергии, комбинация микробов, окисляющих железо и серу, часто работает лучше всего. Производство серной кислоты и необходимость держать наиболее важный минеральный окислитель (трехвалентное железо) в растворе означает, что организмы устойчивы к кислоте. Организмы, окисляющие железо и серу, в общем являются автотрофными и не требуют наличия внешнего источника углерода. Микроорганизмы имеют тенденцию быть устойчивыми к высоким концентрациям ионов металлов, а там, где этого нет, они продемонстрировали замечательную способность становиться устойчивыми к металлам.

Биовыщелачивание с точки зрения извлечения ценных металлов сегодня не рассматривается только с точки зрения его способности извлекать ценные металлы. Существует потребность в менее дорогих и более экологически чистых процессах. Дальнейшее развитие необходимо как в технических, так и в биологических аспектах. Последнее включает увеличение скорости вымывания и устойчивости микроорганизмов к тяжелым металлам.

## **2. Материалы и методы исследования**

### **2.1 Объект исследований месторождения Васильевское**

Объектом исследования являлась наработанный концентрат флотации полученная из месторождения Васильевское. Васильевское золоторудное месторождение расположено в восточном Казахстане в 150 км к юго-западу от города Усть-Каменогорск, одно из месторождений Западно-Калбинского золоторудного пояса. Разрабатывается с 1946 года. Известно с XIX века под названием «Актумсык». Месторождение относится к типу жильно-ячеистой золото-пирит-арсеноинритовой минерализации. Основные рудные тела северо-западного простирания. Длина лентовидных рудных тел 30—100 м, глубина более 700 м. Основные минералы: пирит, арсенопирит, сфалерит, галенит, халькопирит, золото, кварц, графит, карбонаты. Золото сконцентрировано в основном в пирите и арсенопирите, немного в кварце. Размер золотых частиц — микроскопический и мелкодисперсный (0,001 до 0,1 мм, иногда 0,5 мм) [70]. По данным пробирно-атомно-абсорбционного анализа содержание золота во флотоконцентрате составило 40,71 г/т.



Рисунок 2.1- Концентрат флотации месторождения Васильевское

Таблица 2.1 – Химический состав пробы

Элементы, компоненты	Массовая доля, %	Элементы, компоненты	Массовая доля, %
SiO <sub>2</sub>	22,08	Cu	0,081
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,23	As	1,95
CaO	1,04	Sb	<0,002
K <sub>2</sub> O	0,98	Mo	0,0003
Na <sub>2</sub> O	<1,0	Ba	0,018
MgO	0,82	Bi	<0,0014
MnO	0,04	Cd	<0,0003
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	Co	0,014
TiO <sub>2</sub>	0,34	Cr	0,008
C <sub>общ</sub>	0,52	Ni	0,031
CO <sub>2</sub>	1,51	Sr	0,0043
Fe <sub>общ</sub>	22,4	Sn	<0,008
Fe <sub>окисл</sub>	1,31	W	<0,016
Fe <sub>сульф</sub>	19,7	Hg	<0,0024
S <sub>общ</sub>	21,4	Te	0,0023
S <sub>сульфат</sub>	<0,21	Se	<0,0008
Pb	0,010	Ag, г/т	14,2
Zn	0,08	Au, г/т	41,12

Исходя из данных таблицы, литофильные компоненты насчитывают 36,1% от общей массы пробы. Основным из них является оксид кремния, доля которого составляет 22,08 %.

Рудная минерализация представлена железом и серой в количестве 27,86 % и 29,1 %, соответственно. Железо сульфидное значительно преобладает над окисленным железом. В количестве 2,66 % в продукте отмечается мышьяк.

Таблица 2.2 – Результаты пробирного анализа золота и серебра в пробе

Номер навески	Содержание Au, г/т	Содержание Ag, г/т
1	40,14	14,1
2	39,84	13,5
3	42,15	14,9
Среднее значение	40,71	14,17

Таблица 2.3– Минеральный состав пробы концентрата

Минерал, группа минералов	Массовая доля, %
Породообразующие минералы	
Кварц	19,2
Слюда	16,1

Минерал, группа минералов	Массовая доля, %
Доломит	2,9
Хлорит	1,8
Рудообразующие минералы	
Пирит	49,4
Арсенопирит	4,9
Сфалерит	1,2
Халькопирит	0,9
Галенит	0,1
Гидроксиды железа	2,1
Акцессорные	0,9
Итого:	100,0

Для определения содержания серы и серы сульфидной в концентрате выполнен анализ на анализаторе Леко.

Таблица 2.4 - Результаты анализов содержания серы и серы сульфидной.

Наименование образца	Вес фильтра гр	Масса навески гр	Масса сух/ф с навеской гр	Сухой остаток гр	S общ, %	S сульфидная %
Концентрат Васильевское	1,12	1,01	2,13	0,9744	22,45	25,63

## 2.2 Объект исследований месторождения Бозшаколь

Объектом исследования являлась наработанный концентрат флотации полученная из месторождения Бозшаколь. Медное месторождение, расположенное на севере Казахстана в Павлодарской области, на территории, подчиненной городу Экибастузу. Месторождение разрабатывается компанией KAZ Minerals PLC и является крупнейшим горнорудным проектом на постсоветском пространстве, как по объёму добычи так и по масштабам. Минеральные ресурсы месторождения оцениваются в размере 1,17 млрд тонн руды при среднем содержании меди 0,36 %. Месторождение также содержит ценную попутную продукцию в виде золота и молибдена [71].



Рисунок 2.2.1- Концентрат флотации месторождения Бозшаколь

Таблица 2.2.1 – Химический состав пробы

Элементы, компоненты	Массовая доля, %	Элементы, компоненты	Массовая доля, %
SiO <sub>2</sub>	24,58	Cu	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,8	As	2,14
CaO	0,85	Sb	<0,002
K <sub>2</sub> O	0,72	Mo	0,047
Na <sub>2</sub> O	0,18	Ba	0,023
MgO	1,04	Bi	0,0014
MnO	0,08	Cd	0,003
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	Co	0,018
TiO <sub>2</sub>	0,09	Cr	0,004
C <sub>общ</sub>	0,63	Ni	0,018
CO <sub>2</sub>	1,73	Sr	0,0048
Fe <sub>общ</sub>	24,89	Sn	0,004
Fe <sub>окисл</sub>	2,45	W	0,012
Fe <sub>сульф</sub>	16,97	Hg	<0,0024
S <sub>общ</sub>	26,35	Te	0,0019
S <sub>сульфат</sub>	0,03	Se	<0,0008
Pb	0,018	Ag, г/т	11,3
Zn	0,10	Au, г/т	50,07

Исходя из данных таблицы, литофильные компоненты насчитывают 36,1 % от общей массы пробы. Основным из них является оксид кремния, доля которого составляет 22,08 %.

Рудная минерализация представлена железом и серой в количестве 27,86 % и 29,1 %, соответственно. Железо сульфидное значительно преобладает над окисленным железом. В количестве 2,66 % в продукте отмечается мышьяк.

Таблица 2.2.2 – Результаты пробирного анализа золота и серебра в пробе

Номер навески	Содержание Au, г/т	Содержание Ag, г/т
Среднее значение	50,07	11,3

Таблица 2.2.3- Минеральный состав пробы концентрата

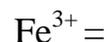
Минерал, группа минералов	Массовая доля, %
Породообразующие минералы	
Кварц	12,34
Молибденит	26,8
Доломит	3,25
Хлорит	2,7
Рудообразующие минералы	
Пирит	39,8
Магнетит	11,2
Халькопирит	2,4
Галенит	0,11
Гидроксиды железа	0,35
Акцессорные	0,51
Итого:	100

Таблица 2.2.4 - Результаты анализов содержание серы и серы сульфидной.

Наименование образца	Вес фильтра гр	Масса навески гр	Масса сух/ф с навеской гр	Масса сухого остатка гр	S общ. %	S сульфидная %
Концентрат Бозшаколь	1,8	1	2,17	0,897	24,4	20,18

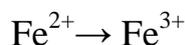
### 2.3 Трилометрический (комплексометрический) метод количественного определения $Fe^{3+}$ и $Fe^{2+}$ .

В колбу емкостью 100 мл наливают 30- 50 мл дистиллированной воды. Затем последовательно вносят: 1 мл HCl (1:1) (до pH 1,0 - 1,5), определенный объем анализируемого раствора (1 мл), 1мл сульфосалициловой кислоты. Нагревают до температуры 60- 70 °С. Титруют 0,025 М раствором Трилона Б до перехода окраски от красно-фиолетовой до лимонно-желтой.



где  $V_{\text{тб}}$  – объем раствора Трилона Б, пошедшего на титрование,  
 $V$  - определенный объем анализируемой пробы.

Раствор, в котором оттитровали  $\text{Fe}^{3+}$ , нагревают до 60- 70 °С и добавляли 50-100 мг  $\text{K}_2\text{SO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Нагревают до начала кипения. Происходит реакция:



И раствор приобретает красно-фиолетовый цвет, который титруют раствором Трилона Б до лимонно-желтой окраски.

Реактивы.

- 1)  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$  1:1
- 2) Сульфосалициловая кислота – 10 % раствор.
- 3) Трилон Б – 0,025 М раствор ( $M_{\text{тб}}=372,242$  г), 9,307 г довести водой до 1 л.

#### 2.4 Определение сульфата $\text{SO}_4^{2-}$ турбидиметрическим методом.

В пробирку вносят 0,2 мл культуральной жидкости, 3,8 мл 4% ТХУ, 1 мл  $\text{BaCl}_2$  (0,5% в 30% р-ре глицерина). После 10 мин отстаивания при комнатной температуре проводят измерения на СФ-26 в 1 см кювете при  $\lambda=360$  нм. В качестве стандартного раствора (контроля) используют 4 мл 4% ТХУ, 1 мл  $\text{BaCl}_2$ . Перед каждым измерением пробы тщательно встряхиваются на микровстряхивателе.

Растворы.

- 1) 0,5%  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 30% глицерине
  - а) готовят 250 мл 30% глицерина. В мерную колбу  $V=250$  мл наливают 75 г и доводят дистиллированной водой до метки.
  - б) Навеску  $\text{BaCl}_2$   $m=1,3$  г растворяют в приготовленном глицерине.

Раствор хранят в плотно закрытой посуде в холодильнике.

- 2) 4% ТХУ  $V=250$  мл В мерную колбу вносят 10 г трихлоруксусной кислоты (ЯД !) и доводят дистиллированной водой до метки.

Построение калибровочной кривой по  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для определения  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе.

Готовят стандартный раствор 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащий 1,6 г/л  $\text{S}^{6+}$ , что соответствует 4,8 г/л  $\text{SO}_4^{2-}$  (2,8 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  конц. довести до 1 л  $\text{H}_2\text{O}$  дист.). Готовят ряд рабочих растворов с концентрацией 0,48, 0,96, 1,44, 1,92, 2,4, 2,88, 3,36, 3,84, 4,32, 4,8. Измеряют оптическую плотность рабочих растворов, приготовленных в трех повторностях по схеме с добавлением всех необходимых реагентов.

#### 2.5 Определения Общего железа в растворе

Пипеткой добавить 2 мл аликвоты раствора ВЮХ в коническую колбу емкостью 100 мл. Добавить примерно 30 мл железной кислоты. Вскипятить в течение 5 минут и добавить двуххлористое олово до получения бесцветного раствора. Добавить еще одну каплю. Остудить раствор до комнатной температуры перед добавлением примерно 10 мл раствора хлорида ртути. Добавить 4- 8 капель раствора-индикатора и оттитровать стандартным раствором дихромата калия. Добавить дихромат до конечной точки одновременно с вращением колбы. Конечная точка характеризуется насыщенным постоянным фиолетовым цветом.

Расчет 2-мл раствора аликвоты ВЮХ:

Оттитровать (мл)  $\times 2,5 =$  Общее железо в растворе (г/л)

### **3 Результаты исследования**

#### **3.1 Гидрометаллургическое исследования флотоконцентрата Васильевское по схеме СИЛ**

На концентрат флотации Васильевское проводилось тесты цианирования с целью оценки применения технологии сорбционного выщелачивания, также с целью определения процента извлечения золота. Тест проводили по схеме СИЛ при тонине помола Р80 % 75 мкр с продолжительностью процесса 24 ч выщелачивания. Тест запускали с расходом цианида 20 кг/т и расходом угля 20 г/л. Соотношение раствора к содержанию твердых веществ 1,5: 1 в суспензионной смеси. рН пульпы стабилизировалось на уровне 10,3- 10,9.

Таблица 3.1- Результаты сорбционного выщелачивания флотоконцентрата Васильевского месторождения.

Наименование пробы	Время выщелачивания	Помол - 75мкм	Добавка NaCN	Остаточный NaCN		Расход NaCN	Содержание в исходной пробе (анализ)	Содержание в твердой фазе хвостов цианирования	Растворение золота (по расчетному содержанию в голове)
Sample	час	%	кг/т	кг/т		мг/л	кг/т	Au, г/т	%
Флотоконцентрат Васильевское	24	80	20,0	15,6	3,0	15,6	40,71	21,5	58,13

Результаты тестов по сорбционному выщелачиванию при тонине помола P80 75 мкр показали, что извлечение золота в раствор из флотоконцентрата составляет 61,42 %.

Таблица 3.2 - Результаты сорбционного выщелачивания флотоконцентрата месторождения Бозшаколь

Наименование пробы	Время выщелачивания	Помол - 75мкм	Добавка NaCN	Остаточный NaCN		Расход NaCN	Содержание в исходной пробе (анализ)	Содержание в твердой фазе хвостов	Растворение золота (по расчетному содержанию в голове)
--------------------	---------------------	---------------	--------------	-----------------	--	-------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--

								цианирования	ому содержанию в голове)
	час	%	кг/т	кг/т	мг/л	кг/т	кг/т	Au, г/т	%
Флотоконцентрат Бозшаколь	24	80	20,0	15,6	3,0	15,6	50,07	19,25	61,42

Результаты тестов по сорбционному выщелачиванию при тонине помола Р80 75 мкр показали, что извлечение золота в раствор из флотоконцентрата составляет 61,42 %.

### 3.2 Проведение ВАТ теста в первичном реакторе Р1 пилотной установки ВЮХ на концентрат флотации

Цель проведения ВАТ тестов (batch amenability test) – получение продукта с различными уровнями окисления сульфида для установления взаимосвязи растворения золота с окислением сульфида.

Исследования являлось бактериально-химический метод выщелачивания золотосодержащего флотоконцентрата с последующем применением способа цианирования для достижения глубокого доизвлечения золота.

Для проведения эксперимента по бактериальному выщелачиванию в качестве инокулянта использовали активную адаптированную культуру Васильевское и Бозшаколь. Испытания проводили в первичном реакторе Р1 пилотной установки ВЮХ.

Условия запуска теста:

- Добавить 16 литров питательного раствора ОК и 4200 г флотоконцентрата Васильевское и Бозшаколь;
- Начать перемешивание, подачу воздуха и систему контроля температурного режима;
- Стабилизировать рН среду в пределах 1.4 - 1.6, Т 40 - 42 °С, DO 4 - 4,8 мг/л;
- После 24 ч агитации и стабилизации среды добавить активный адаптированный инокулянт концентрата Васильевское и Бозшаколь в объеме 2000 мл.
- Определить концентрацию  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , замерить рН, окислительно-восстановительный потенциал, Т и DO (кислород).

Таблица 3.2.1- ОК Питательная среда

Реагенты	Масса г/л
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	0.5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5
KCl	0.1
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.01

Одной из целей испытаний является определение оптимального времени, необходимого для окисления сульфидных минералов и высвобождения золота для последующего цианирования. Определение концентраций двухвалентного и трехвалентного железа в пульпе один из важнейших параметров установки ВЮХ. Он показывает степень перехода железа из одного состояния в другое, то есть характеризует режим окисления. Высокие показатели соотношения  $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$  говорят об активности бактерий. Концентрация окисных соединений определяется титрованием.

График 3.2.1- Активность трехвалентного железа

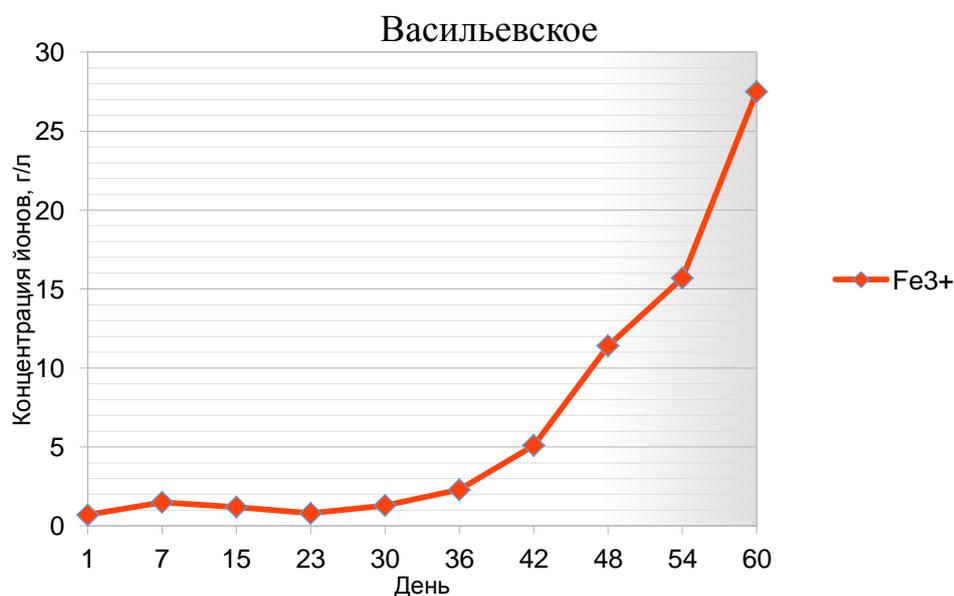


График 3.2.2- Переход двухвалентного железа в трехвалентное

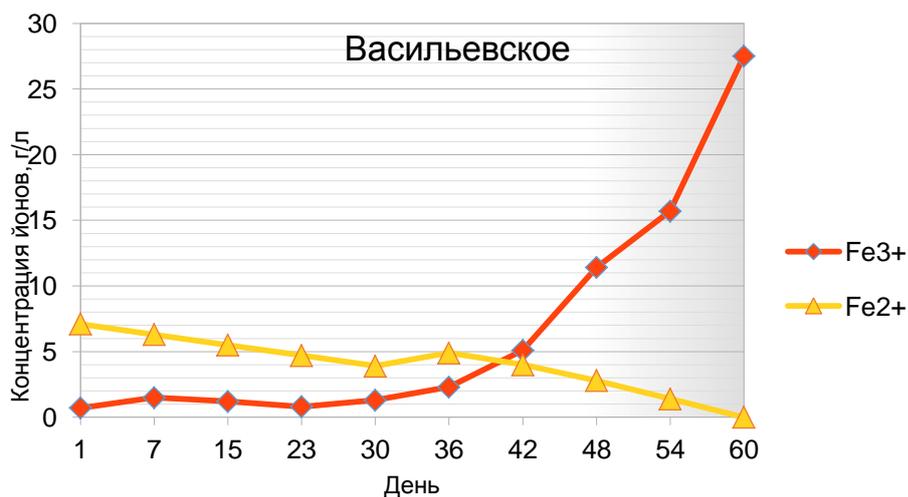


График 3.2.3- Переход двухвалентного железа в трехвалентное в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала Васильевского месторождения

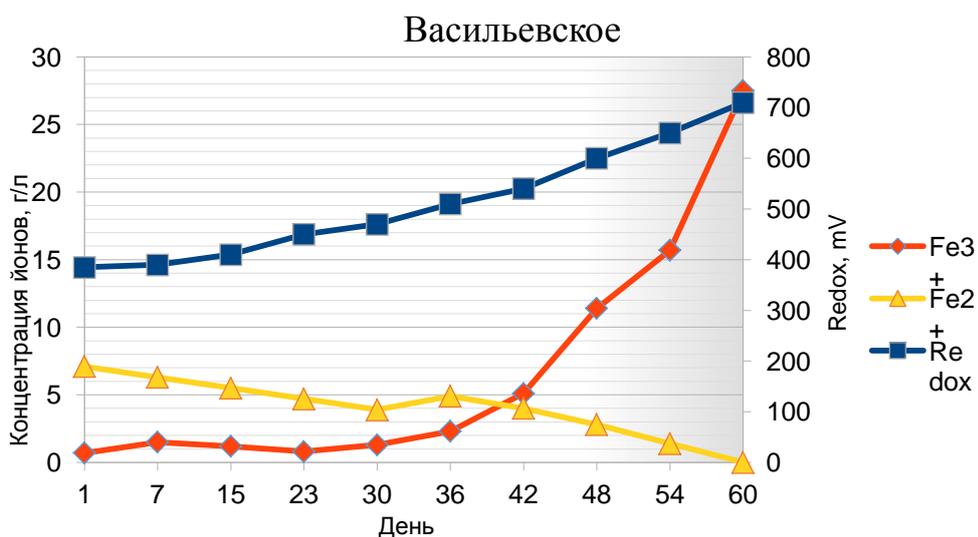


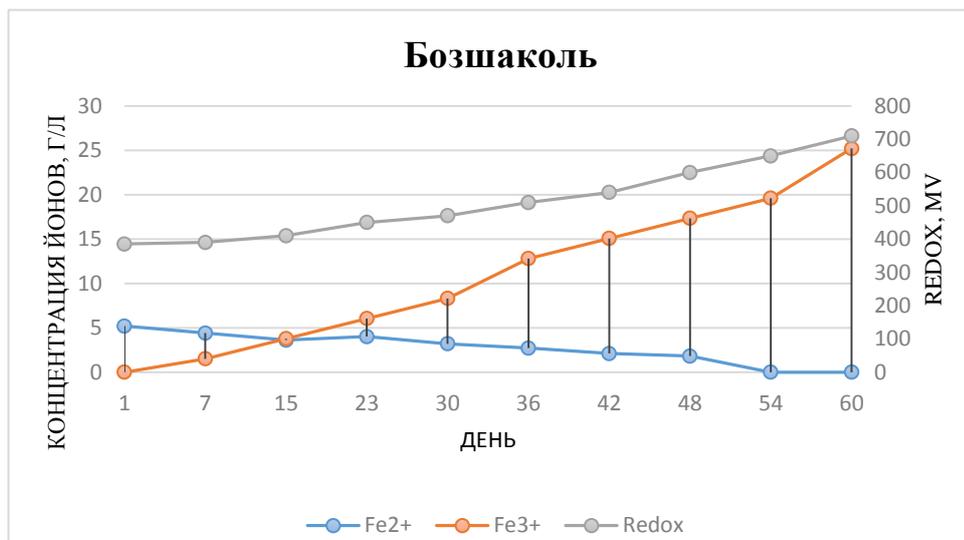
График 3.2.4 -Концентрация трехвалентного железа месторождении Бозшаколь



График 3.2.5 Переход двухвалентного железа в трехвалентное



График 3.2.4- Переход двухвалентного железа в трехвалентное в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала месторождения Бозшаколь



### 3.3 Анализы продуктов НЗП при разных показателях окислительно-восстановительного потенциала

Для минимизации воздействия проб на результаты испытаний в ходе процесса отбирали пробы НЗП меньшего объема ( 50 мл ) с меньшей периодичностью. Учитывая, что для определения цианида требуется не менее 200 г пробы, пробы НЗП были объединены для оценки соотношения между окислением сульфидов и растворением золота.

На пробах НЗП проводились следующие виды анализов:

- Химические анализы: Au, S total, S sulfur, Fe, Ag;
- Тест по цианированию для определения извлечения золота;

Инструкция по проведению НЗП в реакторе P1:

- 50мл пробы отобрать с реактора P1 для того чтобы увидеть кинетику окисления, важно не упустить этот момент, то что отобрали, нужно отфильтровать, промыть с кислотной водой, далее тщательно технической водой и высушить при 60 градусе. Необходимо определить содержание серы и серы сульфидной чтобы посмотреть содержание. По анализам посмотрим есть ли необходимость ежедневно отбирать и проводить анализ или же через день, то есть нам нужно увидеть процесс окисления. Мы ни чем не компенсируем отобранный материал потому что при добавлении в реактор все параметры изменятся, а нам нужно проследить кинетику, процесс окисления.

Таблица 3.3.1- Результаты анализов продуктов НЗП при разных показателях окислительно-восстановительного потенциала месторождения Васильевское

Наименование образца	Вес фильтра	Масса навески	Масса сух/ф с навеской	Масса сухого остатка	S общ. %	S сульфидная %	C общ. %	Fe общ. %	Ag, г/г	Au, г/г
BAT P1 370mV	0,9443	1	1,9506	1,0063	36,5	37,5				58,13
BAT P1 373mV	0,9193	1	1,9607	1,0414	36,2	37,1				
BAT P1 379 mV	0,9394	1	1,9413	1,0019	35,8	35,2				
BAT P1 380 mV	0,9451	1	1,9504	1,0053	35,7	33,6				
BAT P1 385 mV	0,9864	1	1,9963	1,0099	32,40	32,1				
BAT P1 390 mV	0,977	1	1,9883	1,0113	31,2	28,3				
BAT P1 410 mV	0,9943	1	1,996	1,0017	28,4	24,9				
BAT P1 450 mV	0,9556	1	1,8103	0,8547	24,3	20,2				
BAT P1 470 mV	1,0172	1	1,9032	0,8860	22,7	17,6				
BAT P1 510mV	0,9968	1	1,9972	0,9273	19,2	13,2				
BAT P1 540 mV	1,041	1	1,8523	0,8113	14,5	10,4				
BAT P1 600 mV	1,0501	1	1,9766	0,9265	13,1	8,2				
BAT P1 650 mV	0,9743	1	1,9092	0,9349	12,0	2,7				
BAT P1 710mV stop	1,0491	1	1,7542	0,7051	11,5	0,00	1,3	3,2	7,7	18,8

Исходя из данных таблицы, следует отметить, что при завершении BAT теста при окислительно-восстановительной потенциале 700 мВ, содержание Серы составляет 11,5%, Сера сульфидная 0%, углерод 1,3%, железо Fe 3,0% и серебро Ag 7,7%.

Окислительно-восстановительный потенциал служит быстрым индикатором степени активности бактерий. Значения свыше 560 мВ обычно говорят о высокой активности культуры. По результатам анализов серы и серы сульфидной следует отметить, что с увеличением интенсивности окислительно-восстановительного потенциала бактерии окисляют сульфиды, и золото высвобождается и значительно легче извлекается цианированием.

Таблица 3.3.2- Результаты анализов продуктов НЗП при разных показателях окислительно-восстановительного потенциала месторождения Бозшаколь

Наименование образца	Вес фильтра	Масса навески	Масса сух/ф с навеской	Масса сухого остатка	S общ. %	S сульфидная %	C общ. %	Fe общ. %	Ag, г/г	Au, г/г
P1 370mV	0,9443	1	1,9506	1,0063	42,8	40,4				48,3
P1 373mV	0,9193	1	1,9607			39,2				

				1,0414	40,1					
P1 379 mV	0,9394	1	1,9413	1,0019	38,4	38,7				
P1 380 mV	0,9451	1	1,9504	1,0053	37,2	35,2				
P1 385 mV	0,9864	1	1,9963	1,0099	36,8	34,6				
P1 390 mV	0,977	1	1,9883	1,0113	34,5	32,7				
P1 410 mV	0,9943	1	1,996	1,0017	32,4	30,5				
P1 450 mV	0,9556	1	1,8103	0,8547	30,3	28,5				
P1 470 mV	1,0172	1	1,9032	0,8860	29,2	26,4				
P1 510mV	0,9968	1	1,9972	0,9273	25,3	24,3				
P1 540 mV	1,041	1	1,8523	0,8113	22,9	21,7				
P1 600 mV	1,0501	1	1,9766	0,9265	20,7	19,8				
P1 650 mV	0,9743	1	1,9092	0,9349	18,3	17,4				
P1 710mV stop	1,0491	1	1,7542	0,7051	17,2	10,6	2,6	1,6	5,2	21,6

Исходя из данных таблицы, следует отметить, что при завершении ВАТ теста при окислительно-восстановительной потенциале 710мВ, содержание Серы составляет 17,2%, Сера сульфидная 10,6%, углерод 2,6%, железо Fe 1,6% и серебро Ag 5,2%.

### 3. 4 Гидрометаллургическое исследования проб при разных окислительно-восстановительных потенциалах

Следующим этапом работы являлся глубокое извлечение золота методом цианирования из кека после бактериального вскрытия сульфида. Опыты проводили на отобранные пробы НЗП на разных стадиях окисления, при соотношении тяжелого к жидкому Т:Ж = 1:5 с продолжительностью агитации 24 часа на качалке с оборотом 180 об/мин. Сорбционное выщелачивание проводили с концентрацией цианида натрия 20 кг/т и расходом угля 20 г/л.

Таблица 3. 4. 1- Результаты тестов СЦ на отобранные пробы НЗП при разной показателе окислительно-восстановительного процесса месторождения Васильевское

Наименование пробы	Время выщелачивания	Помол - 75мкм	Добавка NaCN	Остаточный NaCN	Расход NaCN	Растворение золота (по расчетному содержанию)
--------------------	---------------------	---------------	--------------	-----------------	-------------	---

							<b>В ГОЛОВЕ)</b>
	время	%	кг/т	кг/т		мг/л	<b>Аи, г/т</b>
Большой чан P1 (redox 470mV)	24	86	20,0	2,4	1578,8	14,3	82,8
Большой чан P1 (redox 510mV)	24	86	20,0	2,2	1464,1	13,8	83,14
Большой чан P1 (redox 540mV)	24	86	20,0	2,7	1777,2	12,9	84,3
Большой чан P1 (redox 600mV)	24	86	20,0	2,7	1799,3	14,1	88,7
Большой чан P1 (redox 650mV)	24	86	20,0	2,9	1918,4	13,5	92,6
Большой чан P1 (redox 710mV)	24	86	20,0	1,8	1203,9	14,6	94,1

Результаты цианирования исследуемых кеков подтвердили, что после процедуры бактериального выщелачивания и бактериального вскрытия сульфидов золота значительно легче извлекается цианированием и извлечение золота после бактериального выщелачивания значительно увеличилось от 73,8 % до 94,1 %.

Исходя из полученных данных, был построен график зависимости окисления сульфидов к растворению.

Таблица 3. 4. 2- Результаты тестов СЦ на отобранные пробы НЗП при разной показателе окислительно-восстановительного процесса месторождения Бозшаколь

Наименование пробы	Время выщелачивания	По мо л - 75 мк м	Добавка NaCN	Остаточный NaCN		Расход NaCN	Растворение золота (по расчетному содержанию в голове)
	время	%		кг/т	кг/т		мг/л
Большой чан P1 (redox 470mV)	24	86	20,0	2,4	1578,8	15,3	86,9
Большой чан P1 (redox 510mV)	24	86	20,0	2,2	1464,1	15,0	89,9
Большой чан P1 (redox	24	86	20,0	2,7	1777,2	15,4	91,9

540mV)							
Большой чан P1 (redox 600mV)	24	86	20,0	2,7	1799,3	14,8	93,4
Большой чан P1 (redox 650mV)	24	86	20,0	2,9	1918,4	14,4	94,5
Большой чан P1 (redox 710mV)	24	86	20,0	1,8	1203,9	15,3	95,6

Рисунок 3. 4. 1- Взаимосвязь растворения золото по сравнению с окислением сульфида

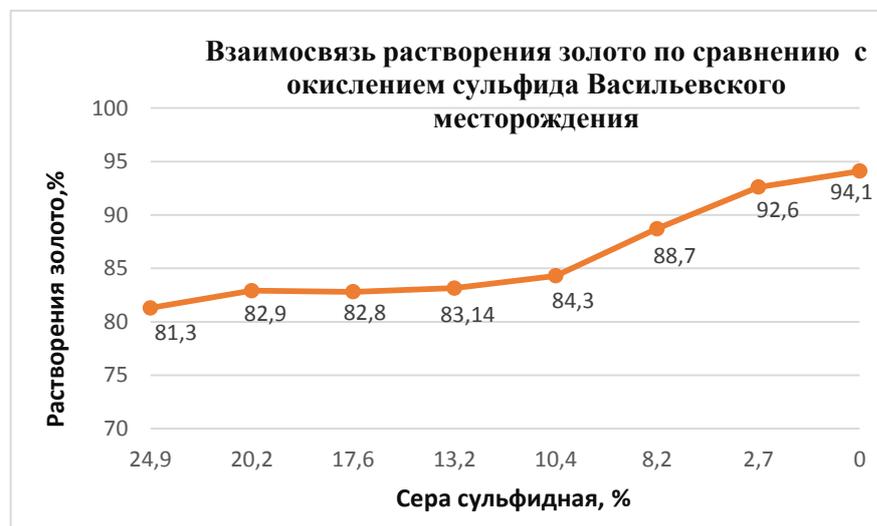


Рисунок 3. 4. 2- Окислительно-восстановительный процесс по дням

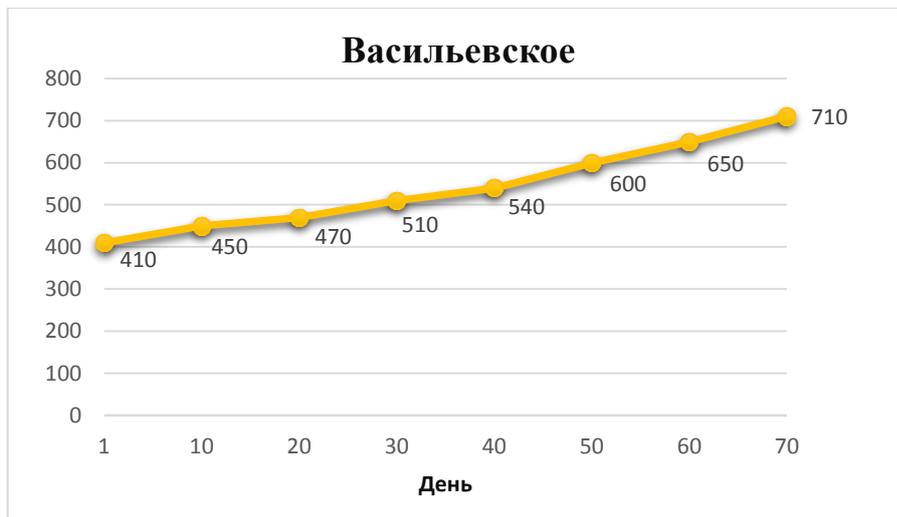


Рисунок 3. 4. 3- Общая сера по дням месторождения Васильевское

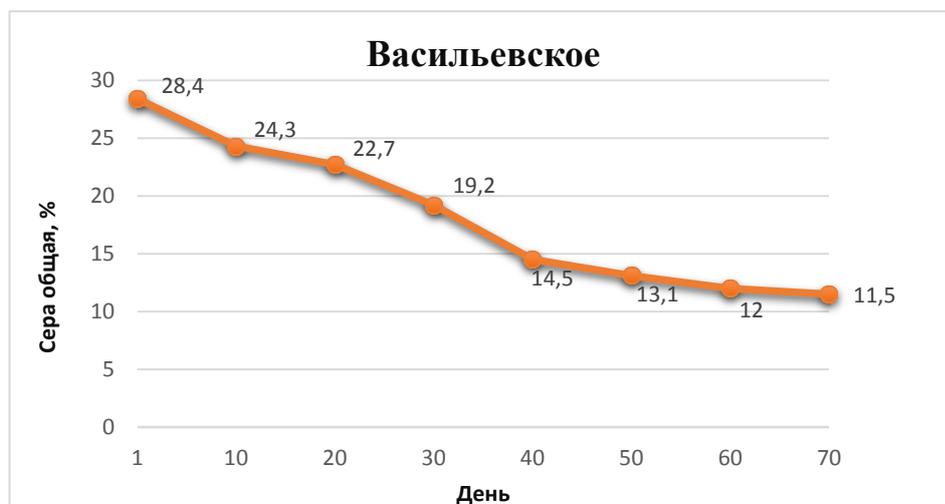


Рисунок 3. 4. 4- Степень окисления сульфидов Васильевского месторождения

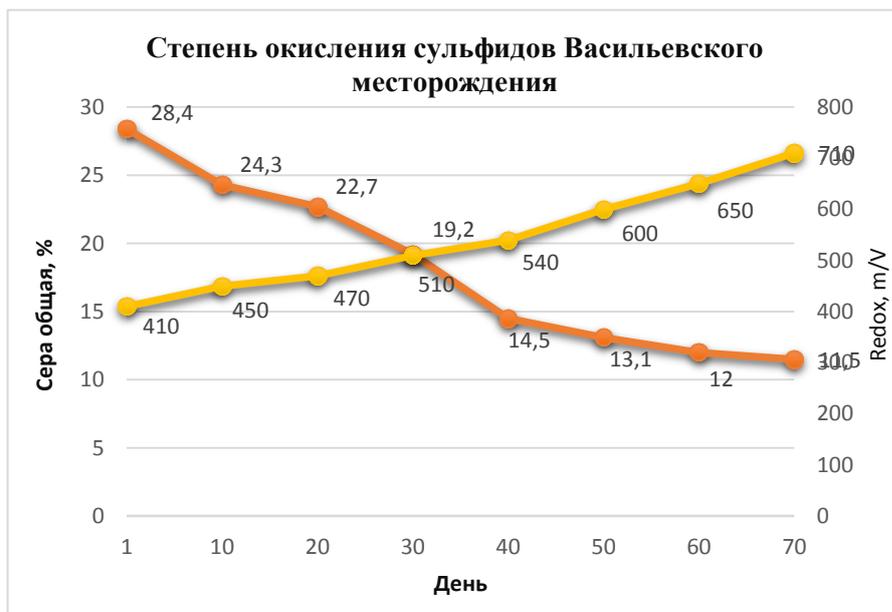


Рисунок 3. 4. 5- Окислительно восстановительный процесс месторождения Бозшаколь

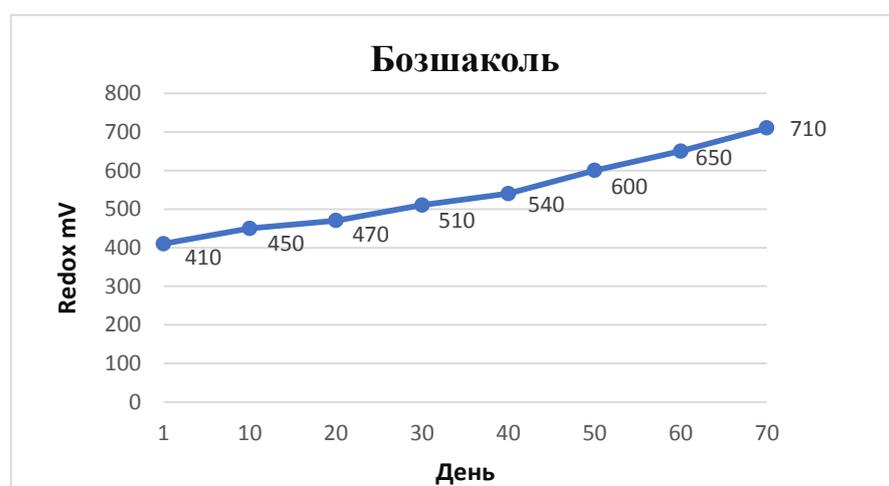


Рисунок 3. 4. 6-Общая сера по дням месторождения Бозшаколь

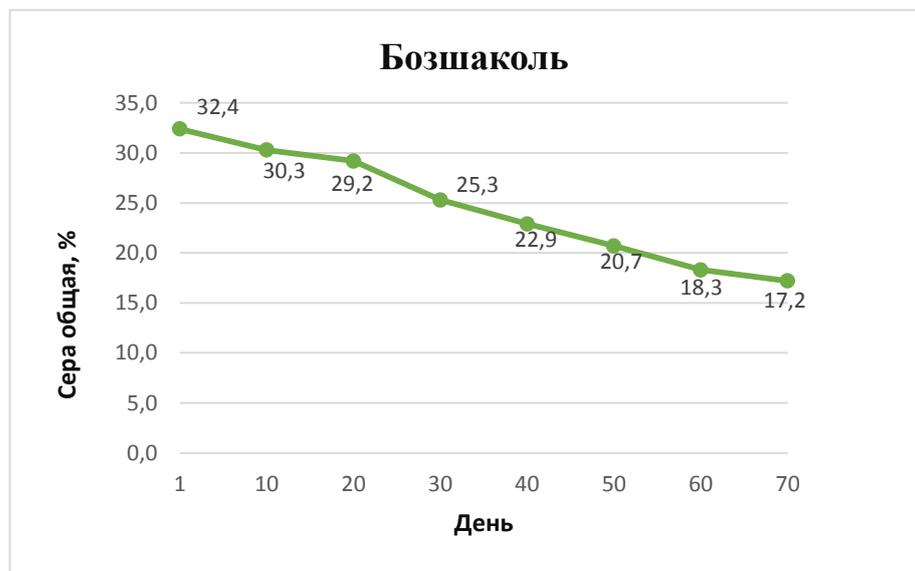


Рисунок 3. 4. 2- График степени окисления сульфидов в зависимости от редокс.

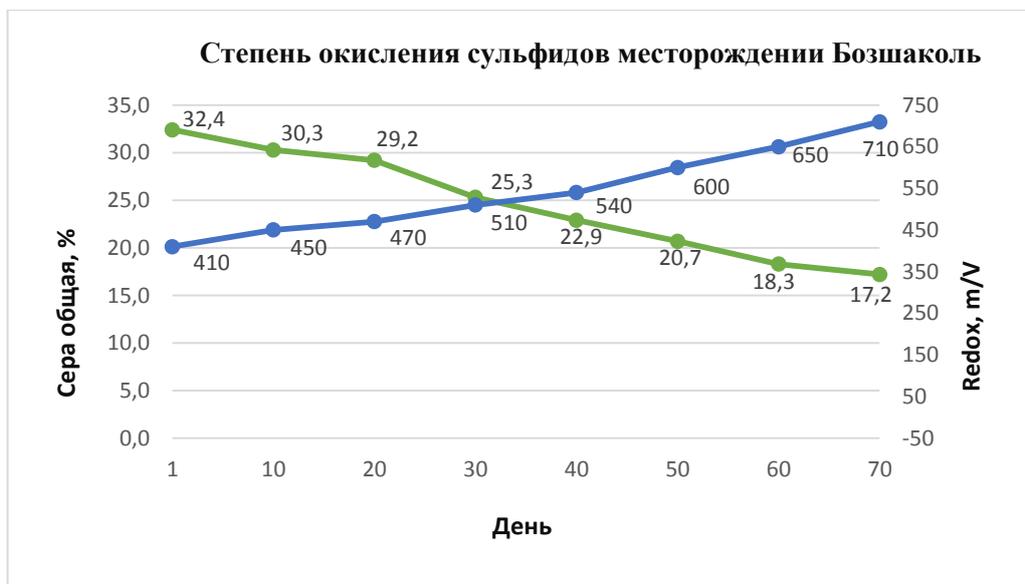
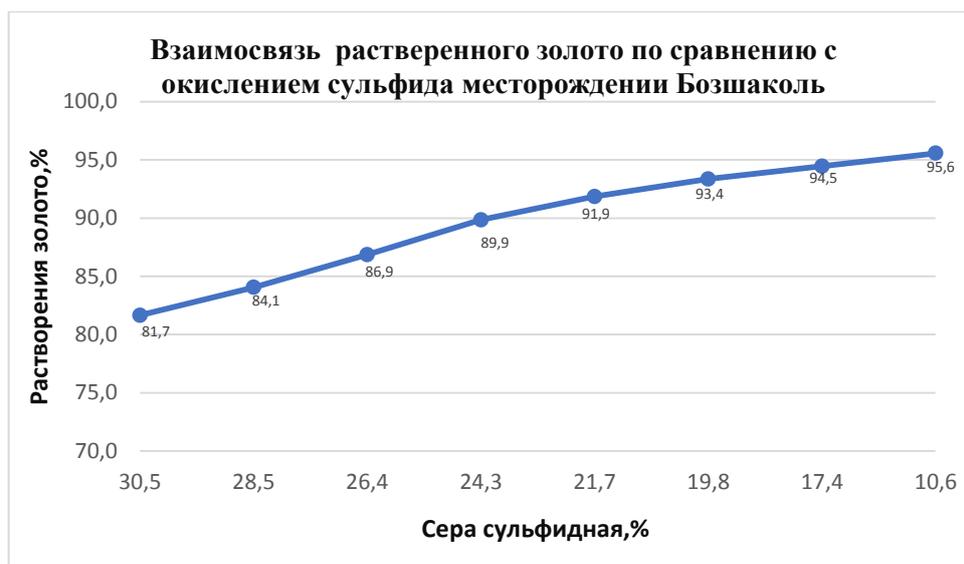


Рисунок 3. 4. 3- Взаимосвязь растворенного золота по сравнению с окислением сульфида месторождения Васильевское



Одной из целей испытаний является определение оптимального времени, необходимого для окисления сульфидных минералов и высвобождения золота для последующего цианирования. Определение концентраций двухвалентного и трехвалентного железа в пульпе один из важнейших параметров установки BIOX. Он показывает степень перехода железа из одного состояния в другое, то есть характеризует режим окисления. Высокие показатели соотношения  $Fe^{3+}:Fe^{2+}$  говорят об активности бактерий. Концентрация окисных соединений определяется титрованием.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Разработали способ биовыщелачивания в технологическом цикле извлечения золота из флотоконцентрата. Используя бактериально-химический метод выщелачивания золотосодержащего флотоконцентрата с последующем применением способа цианирования для достижения глубокого доизвлечения золота. Установлено, что предварительное бактериальное выщелачивание упорных золотосодержащих руд с использованием биокультуры рода *Sulfobacillus ferrooxidans*, обеспечивает эффективную подготовку рудного сырья к последующему вскрытию за счет увеличения пористости, что способствует дезинтеграции минеральной массы. Исследования показали, что высокий окислительно-восстановительный потенциал влияет на разложения сульфидных минералов методом, бактериального выщелачивания, так же эффективность вычитывается с высокой температурой и кислотностью среды. На концентрат флотации Васильевское и Бозшаколь проводилось тесты цианирования с целью оценки применения технологии сорбционного выщелачивания, также с целью определения процента извлечения золота. Результаты тестов по сорбционному выщелачиванию при тонине помола P80 75мкр показали, что извлечение золота в раствор из флотоконцентрата составляет 61,42% после бактериального выщелачивания извлечение золота в раствор из флотоконцентрата месторождения Васильевское составляет 94,1% Месторождения Бозшаколь по сорбционному выщелачиванию, показали 58,13% после бактериального выщелачивания извлечение золота в раствор из флотоконцентрата составил 95,6%.

## **ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА**

- 1 Ужкенов Б.С. Казгеология обеспечит интересы государства. Алматы: Казахстан. АММ - 2013.- с.32-35.
- 2 Ужкенов Б.С., Карибаев Е.Г. Минерально-сырьевой потенциал Республики Казахстан. Алматы: Горный журнал Казахстана, №1.- с.1-6.
- 3 Джантуреева Э. Недропользование 2000-2012: запасы, добыча, инвестиции. Алматы: Казахсан. АММ - 2013. - с.36-40.
- 4 Кудасов А. Курс на модернизацию. Астана: Горно-металлургическая промышленность, 2012.- с.14-16.
- 5 Альварес С., Херес К. Ионы меди стимулируют разложение полифосфатов и отток фосфатов в *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Appl Environ Microbiol.* 2004, 70: 5177-5182. 10.1128 / AEM.70.9.5177-5182.2004.
- 6 Bosecker, K. (1995) Влияние реагентов для экстракции растворителем на активность *Thiobacillus ferrooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans*. В: *Biohydrometallurgical Processing* (Vargas, T., Jerez, CA, Wiertz, JV и Toledo, H., Eds.), Vol. 1. С. 283–291. Чилийский университет, Сантьяго-де-Чили.
- 7 Barreto M, Quatrini R, Bueno S, Arriagada C, Valdes J, Silver S, Jedlicki E, Holmes DS: Аспекты прогнозируемой физиологии *Acidithiobacillus ferrooxidans*, выведенные из анализа ее частичной последовательности генома. *Гидрометаллургия.* 2003, 71: 97-105. 10.1016 / S0304-386X (03) 00145-2.
- 8 Грудев С.Н., Гроудева В.И. Обогащение бокситов с помощью микроорганизмов. Первый международный симпозиум по переработке полезных ископаемых, CILT / Vol. II, стр. 659–667, Измир.
- 9 Зайдель, Х., Ондрушка, Дж. И Стоттмайстер, У. (1995) Удаление тяжелых металлов из загрязненных отложений путем бактериального выщелачивания: тематическое исследование в полевом масштабе. В: *Загрязненная почва 95* (изд. Brink, WJ, Bosman, R. и Arendt, F., Eds.), Стр. 1039–1048. Kluwer, Дордрехт.
- 10 Blake RC, Schute EA, Greenwood MM, Spencer GM, Ingeldew WJ: Ферменты аэробного дыхания на железе. *FEMS Microbiol Rev.*1993, 11: 9-18. 10.1016 / 0168-6445 (93) 90018-5.
- 11 Бун М., Брассер Х. Дж., Хансфорд Г. С., Хейнен Дж. Дж.: Сравнение кинетики окисления различных пиритов в присутствии *Thiobacillus ferrooxidans* или *Leptospirillum ferrooxidans*. *Гидрометаллургия.* 1999, 53: 57-72. 10.1016 / S0304-386X (99) 00037-7.
- 12 Bosecker K: Биовыщелачивание: растворение металлов микроорганизмами. *FEMS Microbiol Rev.*1997, 20: 591-604. 10.1016 / S0168-6445 (97) 00036-3.
- 13 Brassuer G, Brusella P, Bonnefoy V, Lemesle-Meunier D: Комплекс bc 1 выращенной на железе акцифильной хемолиторфной бактерии

- Acidithiobacillus ferrooxidans* действует в обратном, но не в прямом направлении. *Biochim Biophys Acta*. 2002, 1555: 37-43.
- 14 Брассуэр Г., Левикан Г., Боннефой В., Холмс Д., Едлики Е., Лемесл-Менье Д.: Очевидная избыточность путей переноса электронов через комплексы bc<sub>1</sub> и терминальные оксидазы в чрезвычайно ацидофильных хемоавтотрофных *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Biochim Biophys Acta*. 2004, 1656: 114-126.
  - 15 Бредберг К., Карлссон Х.Т., Холст О.: Восстановление ванадия (V) с помощью *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Bioresour Technol*. 2004, 92: 93-96. 10.1016 / j.biortech.2003.08.004.
  - 16 Бридж ТАМ, Джонсон ДБ: Уменьшение растворимого железа и восстановительное растворение минералов, содержащих трехвалентное железо, с помощью умеренно термофильных железooksисляющих бактерий. *Appl Environ Microbiol*. 1998, 64: 2181-2186.
  - 17 Бриерли К.Л.: Микробиологическая добыча. 1982, 247 (2): 42-51.
  - 18 Бриггс А.П., Миллард М: Извлечение кобальта с помощью бактериального выщелачивания на проекте Касесе, Уганда. *IBS Biomine'97*, 4–6 августа 1997 г .; Сидней. 1997, Гленсайд, Австралия: Австралийский фонд минералов, M2.4.1-M2.4.12.
  - 19 Бутчер Б.Г., Дин С.М., Роулингс Д.Э.: Гены хромосомной устойчивости к мышьяку *Thiobacillus ferrooxidans* имеют необычное расположение и придают повышенную устойчивость к мышьяку и сурьме кишечной палочке. *Appl Environ Microbiol*. 2000, 66: 1826-1833. 10.1128 / AEM.66.5.1826-1833.2000.
  - 20 Кларк Д.А., Норрис П.Р. : *Acidimicrobium ferrooxidans* gen. nov., sp. nov. : смешанное окисление двухвалентного железа с помощью видов *Sulfobacillus*. *Микробиология*. 1996, 142: 755-783.
  - 21 Кодд Г.А., Куенен Дж. Г.: Физиология и биохимия автотрофных бактерий. *Антони ван Левенгук*. 1987, 53: 3-14. 10.1007 / BF00422629.
  - 22 Coram NJ, Rawlings DE: Молекулярная взаимосвязь между двумя группами *Leptospirillum* и открытие, что *Leptospirillum ferriphilum* sp. nov. преобладает в коммерческих резервуарах для биоокисления в Южной Африке, которые работают при 40°C. *Appl Environ Microbiol*. 2002, 68: 838-845. 10.1128 / AEM.68.2.838-845.2002.
  - 23 Cox JC, Vohrer DH: Очищение и некоторые свойства рустицианина, синего медного белка, участвующего в окислении железа (II) из *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biochem J*. 1978, 174: 497-502.
  - 24 Cox JC, Nicholls DG, Ingledew WJ: Трансмембранный электрический потенциал и трансмембранный градиент рН в ацидофильных *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biochem J*. 1979, 178: 195-200.
  - 25 Де Гроот П., Дин С.М., Роулингс Д.Э.: Механизм устойчивости к мышьяку, расположенный на транспозоне, из штамма *Acidithiobacillus caldus*, выделенного из коммерческих резервуаров для биоокисления

- арсенопирита. Гидрометаллургия. 2003, 71: 115-123. 10.1016 / S0304-386X (03) 00147-6.
- 26 Девасия П., Натараджан К.А., Сатьянараяна Д.Н., Рао Г.Р.: Химия поверхности *Thiobacillus ferrooxidans*, имеющая отношение к адгезии на минеральных поверхностях. *Appl Environ Microbiol.* 1993, 59: 4051-4055.
- 27 Dew DW, Lawson EN, Broadhurst JL: Процесс BIOX® для биоокисления золотосодержащих руд или концентратов. Теория биодобычи, микробы и промышленные процессы. Под редакцией: Rawlings DE. 1997, Берлин: Springer-Verlag, 45-80.
- 28 ДиСпирито А.А., Туовинен О.Н.: Окисление ионов урана и фиксация углекислого газа с помощью *Thiobacillus ferrooxidans*. *Arch Microbiol.* 1982, 133: 28-32. 10.1007 / BF00943765.
- 29 Допсон М., Бейкер-Остин С., Рам Коппонеи П., Бонд П.: Рост в сульфидных минеральных средах: механизмы устойчивости к металлам в ацидофильных микроорганизмах. *Microbiol.* 2003, 149: 1959-1970. 10.1099/ mic.0.26296-0.
- 30 Допсон М., Линдстрем Е.Б. Анализ состава сообществ во время умеренно термофильного биовыщелачивания пирита, мышьякового пирита и чакопирита. *Microbial Ecol.* 2004, 48: 19-28. 10.1007 / s00248-003-2028-1.
- 31 Дробнер Э., Хубер Х., Стеттер К.О.: *Thiobacillus ferrooxidans*, факультативный окислитель водорода. *Appl Environ Microbiol.* 1990, 56: 2922-2923.
- 32 Elbehti A, Brasseur G, Lemesle-Meunier D: Первое свидетельство существования восходящего переноса электронов через оксидоредуктазы ацидофильной облигатной хемолитотрофной бактерии, окисляющей ионы железа, *Thiobacillus ferrooxidans*. *J Bacteriol.* 2000, 182: 3602-3606. 10.1128/ JB.182.12.3602-3606.2000.
- 33 Foucher S, Battaglia-Brunet F, d'Hugues P, Clarens M, Godon JJ, Morin D: Эволюция бактериальной популяции во время периодического биологического выщелачивания кобальтинового пирита в пузырьковой колонке с взвешенными твердыми частицами и сравнение с механическим перемешиванием реактор. Гидрометаллургия. 2003, 71: 5-12. 10.1016/S0304-386X (03) 00142-7.
- 34 Friedrich CG, Rother D, Bardischewsky F, Quentmeier A, Fischer J: Окисление восстановленных неорганических соединений серы бактериями: появление общего механизма. *Appl Environ Microbiol.* 2001, 67: 2873-2882. 10.1128/ AEM.67.7.2873-2882.2001.
- 35 Герке Т., Телегди Дж., Тьерри Д., Санд В. Важность внеклеточных полимерных веществ из *Thiobacillus ferrooxidans* для биовыщелачивания. *Appl Environ Microbiol.* 1998, 64: 2743-2747.
- 36 Goebel VM, Stackebrandt E: Культурный и филогенетический анализ смешанных микробных популяций, обнаруженных в естественных и

- коммерческих средах биовыщелачивания. *Appl Environ Microbiol.* 1994, 60: 1614-1621.
- 37 Халльберг К.Б., Линдстрём Е.Б.: Характеристика *Thiobacillus caldus*, умеренно термофильный ацидофил. *Микробиология.* 1994, 140: 3451-3456.
- 38 Hallberg KB, Thomson HEC, Boeselt I, Johnson DB: Аэробный и анаэробный метаболизм серы ацидофильными бактериями. *Биогидрометаллургия: основы, технологии и устойчивое развитие. Часть А. Отредактировано: Ciminelli VST, Garcia Jr O.* 2001, Амстердам: Elsevier, 423-431.
- 39 Hallmann R, Friedrich A, Koops HP, Pommerening-Röser A, Rohde K, Zenneck C, Sand W. Физиологические характеристики *Thiobacillus ferrooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans* и физико-химические факторы влияют на микробное выщелачивание металлов. *Geomicrobiol J.* 1992, 10: 193-206.
- 40 Hansford GS: Последние разработки в области моделирования кинетики биовыщелачивания. *Биодобыча: теория, микробы и промышленные процессы. Под редакцией: Rawlings DE.* 1997, Берлин: Springer-Verlag, 153-175.
- 41 Харрисон А.П.: *Acidiphilium cryptum* gen. nov., sp. nov., гетеротрофная бактерия из кислых минеральных сред. *Int J Syst Bacteriol.* 1981, 31: 327-332.
- 42 Иноуэ С, Сугавара К., Ширатори Т., Кусано Т., Китавага Ю: Нуклеотидная последовательность хромосомного гена *Thiobacillus ferrooxidans*, кодирующего редуктазу ртути. *Ген.* 1989, 84: 47-54. 10.1016/0378-1119(89)90138-8.
- 43 Исии М., Мияке Т., Сато Т., Сугияма Х., Осима Ю., Кодама Т., Игараси Ю.: Автотрофная фиксация углекислого газа у *Acidianus brierleyi*. *Arch Microbiol.* 1996, 166: 368-71. 10.1007 / s002030050397.
- 44 Ивахори К., Такеучи Ф., Камимура К., Сугио Т.: улетучивание ртути в зависимости от двухвалентного железа плазматической мембраной *Thiobacillus ferrooxidans*. *Appl Environ Microbiol.* 2000, 66: 3823-3827. 10.1128 / AEM.66.9.3823-3827.2000.
- 45 Джонсон Д.Б.: Биоразнообразие и экология ацидофильных микроорганизмов. *FEMS Microbiol Ecol.* 1998, 27: 307-317. 10.1016 / S0168-6496 (98) 00079-8.
- 46 Джонсон Д.Б., МакГиннесс S: Восстановление трехвалентного железа ацидофильными гетеротрофными бактериями. *Appl Environ Microbiol.* 1991, 57: 207-211.
- 47 Джонсон Д.Б., Роберто Ф. Ф.: Гетеротрофные ацидофилы и их роль в биовыщелачивании сульфидных минералов. *Биодобыча: теория, микробы и промышленные процессы. Под редакцией: Rawlings DE.* 1997, Берлин: Springer-Verlag, 259-279.

- 48 Каляева Е.С., Холодий Я., Басс И.А., Горленко З.М., Юрьева О.В., Никифоров В.Г.: Tn 5037 , Tn 21- подобный транспозон устойчивости к ртути из *Thiobacillus ferrooxidans* . Расс Дж. Генет. 2001, 37: 972-975. 10.1023 / A: 1016746204241.
- 49 Куннунен РН-М, Пухакка Дж. А.: Высокоскоростное образование сульфата железа с помощью биопленки, в которой доминирует *Leptospirillum ferriphilum*, и роль ярозита в удержании биомассы в реакторе с псевдоожиженным слоем. *Biotech Bioeng.* 2004, 85: 697-705. 10.1002 / бит 20005.
- 50 Кусано Т., Такешима Т., Иноуэ С., Сугавара К. Доказательства двух наборов структурных генов рибулозобифосфаткарбоксилазы у *Thiobacillus ferrooxidans* . *J Bacteriol.* 1991, 173: 7313-7323.
- 51 Кусано Т., Такешима Т., Сугавара К., Иноуэ С., Ширатори Т., Яно Т., Фукумори Ю., Яманака Т.: Молекулярное клонирование гена, кодирующего оксидазу *Thiobacillus ferrooxidans* Fe (II). *J Biol Chem.* 1992, 267: 11242-11247.
- 52 Льюис АЖ, Миллер JDA: Окисление ионов олова и меди с помощью *Thiobacillus ferrooxidans* . *Может J Microbiol.* 1977, 23: 319-324.
- 53 Groudev SN (1987 г.) Использование гетеротрофных микроорганизмов в минеральной биотехнологии. *Acta Biotechnol.* 7, 299-306.
- 54 Nielsen AM, Beck JV: Окисление халькоцита в сочетании с фиксацией углекислого газа *Thiobacillus ferrooxidans* . *Наука.* 1972, 175: 1124-1126.
- 55 Норрис PR: Термофилы и биовыщелачивание. Биодобыча: теория, микробы и промышленные процессы. Под редакцией: Rawlings DE. 1997, Берлин: Springer-Verlag, 247-258.
- 56 Норрис П.Р., Кларк Д.А., Оуэн Дж. П., Уотерхаус С. Характеристики *Sulfobacillus acidophilus* sp. ноя и другие умеренно термофильные минерально-сульфидоокисляющие бактерии. *Микробиология.* 1996, 142: 775-783.
- 57 Норрис П.Р., Мюррел Дж. К., Хинсон Д.: Потенциал диазотрофии у ацидофильных бактерий, окисляющих железо и серу. *Arch Microbiol.* 1995, 164: 294-300. 10.1007 / s002030050267.
- 58 Норрис П.Р., Бертон Н.П., Фулис А.М.: Ацидофилы в биореакторной переработке полезных ископаемых. *Экстремофилы.* 2000, 4: 71-76. 10.1007 / s007920050139.
- 59 Омура Н., Сасаки К., Мацумото Н., Сакаи Х. Анаэробное дыхание с использованием  $Fe^{3+}$  ,  $S^0$  и  $H^2$  в хемоавтотрофной бактерии *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *J Bacteriol.* 2002, 184: 2081-2087. 10.1128 / JB.184.8.2081-2087.2002.
- 60 Okibe N, Gericke M, Hallberg KB, Johnson DB: Подсчет и характеристика ацидофильных микроорганизмов, выделенных в ходе операции биологического выщелачивания с мешалкой на экспериментальной установке. *Appl Environ Microbiol.* 2003, 69: 1936-1043. 10.1128 / AEM.69.4.1936-1943.2003.

- 61 Окибе Н., Джонсон ДБ: Биоокисление пирита определенными смешанными культурами умеренно термофильных ацидофилов в биореакторах с контролируемым рН: значение микробных взаимодействий. *Biotech Bioeng.* 2004, 87: 574-583. 10.1002 / бит.20138.
- 62 Олсон Дж. Дж., Брайерли Дж. А., Брайерли К. Л.: Обзор биовыщелачивания, часть В: Прогресс в биовыщелачивании: применение микробных процессов в горнодобывающей промышленности. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2003, 63: 249-257. 10.1007 / s00253-003-1404-6.
- 63 Parro V, Moreno-Paz M: Анализ функции генов в изолятах из окружающей среды: регулон *nif* строгой окисляющей железо бактерии *Leptospirillum ferrooxidans*. *Proc Natl Acad Sci USA.* 2003, 100: 7883-7888. 10.1073 / pnas.1230487100.
- 64 Парро В., Морено-Пас М. Фиксация азота в ацидофильных железоокисляющих бактериях: регулон NIF *Leptospirillum ferrooxidans*. *Res Microbiol.* 2004, 155: 703-709. 10.1016 / j.resmic.2004.05.010.
- 65 Преториус И.М., Роулингс Д.Е., О'Нил Э.Г., Джонс В.А., Кирби Р., Вудс Д.Р.: нуклеотидная последовательность гена, кодирующего железный белок нитрогеназы *Thiobacillus ferrooxidans*. *J Bacteriol.* 1987, 169: 367-370.
- 66 Pronk JT, Meijer WM, Haseu W, van Dijken JP, Bos P, Kuenen JG: Рост *Thiobacillus ferrooxidans* на муравьиной кислоте. *Appl Environ Microbiol.* 1991, 57: 2057-2062.
- 67 Пронк Дж. Т., Меуленберг Р., Хазеу В., Бос П., Куенен Дж. Г.: Окисление восстановленных неорганических соединений серы ацидофильными тиобациллами. *FEMS Microbiol Rev.* 1990, 75: 293-306. 10.1016 / 0378-1097 (90) 90540-7.
- 68 Рамирес П., Гилиани Н., Валенсуэла Л., Борода С., Херес Калифорния: Дифференциальная экспрессия белка во время роста *Acidithiobacillus ferrooxidans* на двухвалентном железе, соединениях серы или сульфидах металлов. *Appl Environ Microbiol.* 2004, 70: 4491-4498. 10.1128 / AEM.70.8.4491-4498.2004.
- 69 Rawlings DE, (Ed): Биодобыча: теория, микробы и промышленные процессы. 1997, Берлин: Springer-Verlag
- 70 Rawlings DE: Последовательность и структурный анализ субъединиц  $\alpha$ - и  $\beta$ -динитрогеназы *Thiobacillus ferrooxidans*. *Ген.* 1988, 69: 337-343. 10.1016 / 0378-1119 (88) 90444-1.
- 71 Васильевское золоторудное месторождение // Казахстан. Национальная энциклопедия. -Алматы: Қазақ энциклопедиясы, 2004. — Т. I. — ISBN 9965-9389-9-7.