

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет имени К. И. Сатпаева»

Институт Геологии и нефтегазового дела им. Турысова

Кафедра Химической и биохимической инженерии

Бекетова Амина Бекболатовна

«Исследование роли микроорганизмов в окислении железа в гидрометаллургических
процессах»

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Специальность 6В05101-«Химическая и биохимическая инженерия»

Алматы 2024

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский
технический университет имени К.И.Сатпаева»

Институт геологии и нефтегазового дела

Кафедра химической и биохимической инженерии

6B05101 – Химическая и биохимическая инженерия

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
«Химическая и биохимическая
инженерия»
Доктор PhD
А. А. Амитова
«13» июня 2024г.



ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломной работы

Обучающемуся Бекетова Амина Бекболатовна

Тема: «Исследование роли микроорганизмов в окислении железа в
гидрометаллургических процессах»

Утверждена приказом Ректора Университета № 548 от 4 декабря 2023 г.

Срок сдачи законченной работы «13» июня 2024 г.

Исходные данные к дипломной работе:

Краткое содержание работы:

- а) Литературный обзор
- б) Экспериментальная часть
- в) Экономическая часть
- г) Экологическая часть
- д) Заключение

Перечень графического материала: представлены

Рекомендуемая основная литература: из 13 наименований

ГРАФИК
подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Теоретическая часть	15.04.24 г.	Выполнено
Технологическая часть	25.05.24 г.	Выполнено
Экспериментальная часть	20.04.24 г.	Выполнено
Экологическая и экономическая часть	20.04.24 г.	Выполнено

Подписи
консультантов и нормоконтролера на законченную дипломную работу
(проект) с указанием относящихся к ним разделов работы (проекта)

Наименование разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Экономическая часть	Турыбекова Г.С., канд. техн. наук, профессор	13.06.2024	
Техника безопасности и экология	Турыбекова Г.С., канд. техн. наук, профессор	13.06.2024	
Нормоконтролер	Турыбекова Г.С., канд. техн. наук, профессор	13.06.2024	
Литературный обзор	Турыбекова Г.С., канд. техн. наук, профессор	13.06.2024	

Научный руководитель

Задание принял к исполнению обучающийся

Дата



подпись

Турыбекова Г.С.

Ф.И.О.

подпись

Бекетова А.Б.

Ф.И.О.

« » 20 г

АННОТАЦИЯ

В данной дипломной работе проведено исследование роли микроорганизмов в окислении железа в гидрометаллургических процессах. Исследование фокусируется на изучении биохимических механизмов и условий, при которых микроорганизмы, такие как *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans*, способствуют окислению железа (II) до железа (III). Рассмотрены основные виды микроорганизмов, участвующих в этом процессе, их метаболические пути и факторы, влияющие на их активность.

Работа включает в себя обзор литературы по теме, экспериментальные исследования и анализ полученных данных. В ходе экспериментов были изучены различные параметры, такие как температура, pH, концентрация железа и скорость окисления, а также их влияние на эффективность микробиологического окисления железа.

Основной целью исследования было определить оптимальные условия для максимальной активности микроорганизмов в процессах окисления железа, что может значительно повысить эффективность гидрометаллургических процессов, используемых для извлечения металлов из руд и концентратов. Кроме того, работа рассматривает возможные применения полученных результатов для улучшения существующих технологий и разработки новых методов обработки минерального сырья.

Результаты данного исследования могут быть полезны для дальнейшего развития биотехнологий в металлургической промышленности и могут способствовать снижению затрат на обработку руд, повышению извлечения ценных металлов и уменьшению негативного воздействия на окружающую среду.

АҢДАТПА

Бұл дипломдық жұмыста гидрометаллургиялық процестердегі темірдің тотығуындағы микроорганизмдердің рөлі туралы зерттеу жүргізілді. Зерттеу *Acidithiobacillus ferrooxidans* және *Leptospirillum ferrooxidans* сияқты микроорганизмдер темірдің (II) темірге (III) тотығуына ықпал ететін биохимиялық механизмдер мен жағдайларға бағытталған. Бұл процеске қатысатын микроорганизмдердің негізгі түрлері, олардың зат алмасу жолдары және олардың белсенділігіне әсер ететін факторлар қарастырылады.

Жұмыста тақырып бойынша әдебиеттерге шолу, эксперименталды зерттеулер және алынған мәліметтерді талдау кіреді. Тәжірибелер температура, рН, темір концентрациясы және тотығу жылдамдығы сияқты әртүрлі параметрлерді және олардың микробтық темір тотығуының тиімділігіне әсерін зерттеді.

Зерттеудің негізгі мақсаты кендер мен концентраттардан металдарды алу үшін қолданылатын гидрометаллургиялық процестердің тиімділігін айтарлықтай арттыруға мүмкіндік беретін темірдің тотығу процестеріндегі микробтардың максималды белсенділігінің оңтайлы шарттарын анықтау болды. Сонымен қатар, жұмыс қолданыстағы технологияларды жетілдіру және минералды шикізатты өндеудің жаңа әдістерін әзірлеу үшін алынған нәтижелерді қолданудың ықтимал мүмкіндіктерін зерттейді.

Бұл зерттеудің нәтижелері металлургия өнеркәсібіндегі биотехнологияларды одан әрі дамыту үшін пайдалы болуы мүмкін және кенді өндеудің өзіндік құнын төмендетуге, бағалы металдарды алуды арттыруға және қоршаған ортаға теріс әсерді азайтуға көмектесуі мүмкін.

ANNOTATION

In this thesis, a study was conducted of the role of microorganisms in the oxidation of iron in hydrometallurgical processes. The study focuses on the biochemical mechanisms and conditions under which microorganisms such as *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans* promote the oxidation of iron (II) to iron (III). The main types of microorganisms involved in this process, their metabolic pathways and factors influencing their activity are considered.

The work includes a literature review on the topic, experimental studies and analysis of the data obtained. The experiments examined various parameters such as temperature, pH, iron concentration and oxidation rate and their effect on the efficiency of microbial iron oxidation.

The main goal of the study was to determine the optimal conditions for maximum microbial activity in iron oxidation processes, which can significantly improve the efficiency of hydrometallurgical processes used to extract metals from ores and concentrates. In addition, the work examines possible applications of the results obtained to improve existing technologies and develop new methods for processing mineral raw materials.

The results of this study may be useful for the further development of biotechnologies in the metallurgical industry and may help reduce the cost of ore processing, increase the recovery of valuable metals and reduce the negative impact on the environment.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	9
1. Введение в гидрометаллургию и роль окисления железа	11
1.1 Механизм окисления железа и биогеохимия железа	13
2. Основные виды микроорганизмов, участвующих в окислении железа	14
2.1 Обзор различных видов микроорганизмов, способных к окислению железа	14
2.2 Технология бактериального выщелачивания	16
2.3 Описание биохимических механизмов, позволяющих микроорганизмам катализировать окисление железа	18
3. Железо. Месторождения железа	20
4. Механизмы взаимодействия микроорганизмов с железосодержащими материалами	22
4.1 Механизм биоокисления сульфидных минералов	23
4.2 Влияние температуры	25
5. Мировая практика применения микроорганизмов в гидрометаллургии	26
6. Экспериментальная часть. Выращивание микроорганизмов. Питательные среды и условия выращивания	29
6.1 Изучение кинетики окисления железа	33
6.2 Измерение концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+}	34
7. Результаты исследований. Сравнение экономических показателей бактериального окисления железа и окисления пероксидом водорода	36
Заключение	37
Список использованной литературы	38

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования роли микроорганизмов в окислении железа в гидрометаллургических процессах проявляется в нескольких ключевых аспектах таких как: 1) повышение эффективности процессов гидрометаллургии; 2) экологическая устойчивость и снижение негативного воздействия на окружающую среду; 3) исследование потенциала биотехнологий в гидрометаллургии; 4) снижение затрат и повышение конкурентоспособности; 5) исследование микробиома рудных отвалов и руд.

Понимание механизмов взаимодействия микроорганизмов с рудными материалами и соединениями железа позволяет оптимизировать гидрометаллургические процессы. Микроорганизмы могут активно участвовать в процессах биологического окисления железа, что способствует более эффективному извлечению ценных металлов из руд.

Применение биологических методов обработки руд, основанных на деятельности микроорганизмов, может быть более экологически безопасным по сравнению с традиционными химическими процессами. Использование микроорганизмов может снизить потребление химических реагентов, а также формирование токсичных отходов.

Развитие биотехнологий, включая генетическую инженерию и биоинформатику, открывает новые возможности для оптимизации гидрометаллургических процессов. Исследования роли микроорганизмов в окислении железа в этом контексте имеют важное значение для разработки новых биологических методов обработки руд.

Эффективное использование микроорганизмов в процессах гидрометаллургии может привести к снижению затрат на производство благодаря уменьшению использования дорогостоящих химических реагентов и энергии. Это в свою очередь может увеличить конкурентоспособность предприятий в глобальном рынке.

Изучение микроорганизмов, обитающих в рудных материалах и отвалах, позволяет не только понять их роль в процессах окисления железа, но и выявить потенциальные новые виды или сообщества, способные улучшить производственные процессы или использоваться для биоремедиации загрязненных участков. Таким образом, исследование роли микроорганизмов в окислении железа в гидрометаллургических процессах имеет широкий спектр актуальных и практически значимых аспектов, которые охватывают экономические, экологические и технологические аспекты промышленности.

Предметом исследования является роль микроорганизмов в окислении железа. Исследование направлено на изучение механизмов, при которых

микроорганизмы, в частности, ацидофильные бактерии, участвуют в окислении железа до растворимых форм. Влияние микроорганизмов на гидрометаллургические процессы, а именно оценка влияния активности микроорганизмов на скорость и эффективность извлечения металлов из рудных материалов.

Цель работы заключается в научно-техническом обосновании преимуществ процессов бактериального окисления железа. Изучить и обосновать экономическую эффективность в сравнении с химическим методом окисления.

Методика: Используются методы физико-химической. Подготовка питательной среды 9К в лабораторных условиях. Изучение влияния концентрации и скорости подачи растворов на процесс.

Задача: Изучение эффективности использования бактериального окисления железа в сравнении с химическим, а также определить и обосновать оптимальные технические параметры процесса с целью повышения скорости окисления двухвалентного железа. Изучение установок для бактериального окисления. Изучить методы оценки окисления железа. Изучение экономической выгоды использования БОЖ.

Научная новизна данного исследования заключается в разработке нового метода анализа влияния микроорганизмов на процесс окисления железа в гидрометаллургических процессах. Результаты нашего исследования демонстрируют, что микроорганизмы, такие как *Thiobacillus ferrooxidans*, проявляют уникальные биохимические свойства, которые значительно ускоряют скорость окисления железа и повышают эффективность процессов извлечения металлов из руд. Эти результаты представляют значительный интерес для промышленности гидрометаллургии и могут быть использованы для разработки новых методов обработки рудных материалов с повышенной эффективностью и экологической устойчивостью.

Обзор литературы

1. Введение в гидрометаллургию и роль окисления железа.

Гидрометаллургия — это обширная область металлургии, где металлы извлекаются из руды или концентрата при помощи химических реакций, используя водные растворы. Этот процесс включает несколько основных этапов:

- 1) Дробление и измельчение. Рудный материал дробится на более мелкие частицы с помощью различных механических методов, таких как дробление и измельчение, чтобы увеличить доступность металлов для химической обработки.
- 2) Флотация. Это один из основных методов обогащения руд, основанный на различии в гидрофильности (способности притягиваться к воде) минеральных частиц. После флотации руда разделяется на концентрат (более богатая минеральная фракция) и хвосты (менее богатая фракция).
- 3) Лигирование и экстракция. Концентрат руды затем обрабатывается в растворителе (обычно кислоте или щелочи) для извлечения металлов. Этот процесс называется лигированием. Затем металлы извлекаются из раствора в органический растворитель в процессе экстракции.
- 4) Отделение и очистка. После экстракции металлы отделяются от органического растворителя и подвергаются процессам очистки для удаления примесей и концентрирования.

Все гидрометаллургические технологии состоят, как правило, из нескольких этапов (стадий) переработки сырья, представленных на схеме (рис.1)

К операциям этапа подготовки сырья относятся:

- 1) механическая обработка рудного материала (дробление, измельчение) для вскрытия ценных минералов и создания большой удельной поверхности твердой фазы;
- 2) изменение химического состава исходного материала для перехода малорастворимых соединений в растворимые, в том числе:
 - окислительный обжиг сульфидного сырья;
 - сульфатизирующий и хлорирующий обжиг;
 - восстановительный обжиг;
 - спекание (или сплавление) с солями или щелочными реагентами.



Рис.1. Принципиальная схема переработки сырья по гидрометаллургической технологии

Бактериальное выщелачивание - процесс, применяемый для извлечения различных видов металлов. Внедрение биологических методов ускоряют и упрощают процессы получения минерального сырья, минимизирует себестоимость и экологические последствия, а также минимизирует применение дорогостоящих реагентов. В мире все чаще используют бактериальное выщелачивание для различных видов руд ввиду объективных преимуществ. Бактериальное выщелачивание используется не только для добычи золота и меди, но также и для интенсификации процесса выщелачивания урана. По результатам множества исследований выявлено, что бактериальное выщелачивание имеет ряд преимуществ и может служить перспективным процессом для использования в горнодобывающей промышленности.

В 2021 году в Казахстане были проведены предварительные исследования, а также начато использование медьсодержащей руды к обработке с использованием кучного бактериального выщелачивания в присутствии сернокислых растворов. Изначально планируется обработать 17 миллион тонн руды с возможным ежегодным увеличением на 17 миллион тонн. Затем планируется увеличить объем кучного бактериального выщелачивания меди до 91 миллион тонн ежегодно. Этот метод особенно эффективен для окисленных руд, которые частично содержат сульфидную часть, и использование бактериального выщелачивания позволит увеличить извлечение меди из таких руд.

Роль окисления железа в данных процессах является немаловажным аспектом. Железо часто присутствует в рудных материалах в виде сульфидов,

таких как пирит (FeS₂). В гидрометаллургии окисление железа играет важную роль, поскольку многие процессы, направленные на извлечение металлов из руды, требуют окисления железа до растворимых форм. Это особенно важно для руд, содержащих металлы, такие как золото или медь, которые могут быть труднорастворимыми в их сульфидных формах. Окисление железа может происходить как химическим путем при помощи кислорода из воздуха, так и биологическим путем при помощи микроорганизмов, таких как *Thiobacillus ferrooxidans*. Этот процесс создает условия, при которых металлы могут быть легко извлечены из руды в последующих этапах гидрометаллургического процесса.

1.1 Механизм окисления железа и биогеохимия железа

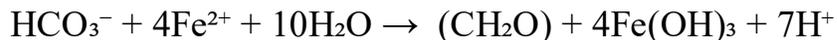
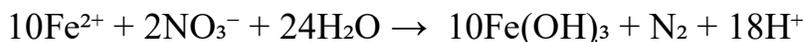
Процесс окисления железа микроорганизмами включает несколько стадий:

Адсорбция ионов железа: Микроорганизмы прикрепляются к поверхности минеральных частиц и адсорбируют ионы железа из раствора.

Электронный транспорт: Железо окисляется через электронный транспортный цепь, что приводит к преобразованию Fe²⁺ в Fe³⁺.

Образование железных оксидов и гидроксидов: Fe³⁺, образованный в процессе окисления, может гидролизироваться с образованием различных железных оксидов и гидроксидов, которые часто выпадают в осадок.

Большое количество железа (Fe) присутствует в почвах, а также в пресноводных, морских и подземных отложениях. В условиях окисления железо в основном содержится в форме Fe (III) в оксигидроксидных минералах, таких как ферригидрит (Fe (OH)₃), гетит (α-FeOOH) и гематит (α-Fe₂O₃), а также, в меньшей степени, в растворенных комплексах Fe (III). Микробное восстановление Fe (III) способно восстанавливать минералы Fe (III), создавая Fe (II) в качестве растворенного или твердофазного донора электронов для бактерий, окисляющих Fe(II). В кислых и нейтральных условиях pH аэробные и микроаэрофильные бактерии, окисляющие Fe (II), могут использовать O₂ как акцептор электронов для преобразования Fe (II) в Fe (III). Почти 200 лет назад, в 1836 году, Эренберг описал стеблеобразные структуры оксида железа, которые образуются микробами и напоминают те, что сейчас известны как продукты микроаэрофильных бактерий, окисляющих Fe (II). Однако за последние два десятилетия были обнаружены два других метаболических типа бактерий, окисляющих Fe (II), которые требуют анаэробных условий и окисляют Fe (II) либо с восстановлением нитратов, либо с фотосинтезом.



2. Основные виды микроорганизмов, участвующих в окислении железа.

Главными и основными окислителями железа является не кислород O_2 , но и микроорганизмы. К микроорганизмам, способным окислять железо относятся тионовые бактерии. Ниже рассмотрим про них.

Двухвалентное железо легко окисляется до трехвалентного железа и, таким образом, может служить донором электронов. Окислительно-восстановительная пара железа Fe^{2+}/Fe^{3+} обладает значительным стандартным электродным потенциалом (+770 мВ при рН 2). В присутствии протонов только кислород способен выступать в качестве естественного акцептора электронов, превращаясь в воду (O_2/H_2O +820 мВ при рН 7). Таким образом, использование железа в качестве донора электронов возможно лишь при аэробном дыхании. Однако в условиях достаточного содержания кислорода двухвалентное железо автоматически окисляется до трехвалентного, за исключением случаев низкого рН. Следовательно, кислотоустойчивые бактерии способны использовать двухвалентное железо в качестве донора электронов таким образом, что недоступно для нейтрально-растущих бактерий. Благодаря небольшой разнице в потенциалах окислительно-восстановительных пар Fe^{2+}/Fe^{3+} и O_2/H_2O , а также выделению одного электрона на моль окисленного железа, требуется огромное количество железа для создания сравнительно невеликой клеточной массы. Поскольку большие количества железа не переносятся через клеточную мембрану, они остаются за её пределами, обеспечивая перенос своих электронов переносчику, находящемуся в клеточной стенке.

2.1 Обзор различных видов микроорганизмов, способных к окислению железа.

Существуют различные виды микроорганизмов, способных к окислению железа, включая ацидофильные бактерии, такие как *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* и *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Thiobacillus ferrooxidans* является одним из наиболее изученных ацидофильных микроорганизмов, способных к окислению железа. Он преимущественно процессирует железо и серу и использует их в качестве источника энергии. *Thiobacillus ferrooxidans* обычно обитает в кислых средах, таких как рудные отвалы или кислые рудные шламы, где он активно участвует в процессах биологического окисления железа. *Leptospirillum ferrooxidans* также является ацидофильным микроорганизмом, известным своей способностью к окислению железа. Он обычно обнаруживается в средах с высокой кислотностью и участвует в процессах биологического окисления железа, что способствует растворению металлов из руды.

Acidithiobacillus ferrooxidans (ранее известный как *Thiobacillus ferrooxidans*) также является ключевым ацидофильным микроорганизмом, играющим важную роль в гидрометаллургических процессах. Этот организм способен к эффективному окислению железа и других металлов при низких pH, что делает его важным агентом для обработки руд с высоким содержанием сульфидов. Данный вид микроорганизмов относится к мезофильным, то есть их температура для роста варьируется от 25 до 40 градусов по Цельсию. Источником энергии для их роста служат железо и сера. *Thiobacillus ferrooxidans* населяет кислые воды угольных шахт и месторождений сульфидных руд. Этот микроорганизм не является строго специализированным и также участвует в окислении сульфидов различных металлов. В его окружении обычно встречаются бактерии таких видов, как *Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus thioparus* и *Thiobacillus acidophilus*, которые используют энергию, выделяющуюся при окислении молекулярной серы и сульфидов органической и неорганической природы до серной кислоты. Тионовые бактерии процветают в диапазоне pH от 0,5 до 9,5, при температуре от 5 до 300 °C, и при солёности до 200 мг/л, они широко распространены в местах, где имеются восстановленные соединения серы. Поэтому роль тионовых бактерий в создании агрессивных сред сравнительно велика. *Acidithiobacillus ferrooxidans* представляют собой палочки с одним жгутиком и могут быть использованы в таких сферах как кучное, подземное и чановое выщелачивание металлов из сульфидных и смешанных руд и концентратов. В сравнение с другими бактериями *Acidithiobacillus ferrooxidans* может воздействовать на большой спектр сульфидных минералов.

Acidithiobacillus thiooxidans — это бактерия, которая относится к группе хемолитотрофных, ацидофильных, аэробных микроорганизмов, окисляющая серу и сульфиды до серной кислоты. Данная бактерия встречается в виде палочки размером $(0.5-0.8) \times (1.0-2.0)$ мкм и оснащен одним жгутиком. Клетки *Acidithiobacillus thiooxidans* подвижны в молодых культурах и размножаются путем деления пополам, чаще всего расходясь после деления, хотя иногда формируют цепочки. Эффективное окисление серы происходит при интенсивной аэрации среды. Бактерия растет исключительно автотрофно, используя различные соединения серы, такие как элементарная сера, тиосульфат и тетратионат. Она способна развиваться в очень кислой среде с pH до 0.6, но не может расти в нейтральной среде из-за своей ацидофильной природы. *Acidithiobacillus thiooxidans* эффективно использует различные формы серы при кислой реакции среды и растет на различных сульфидах металлов, таких как ковеллит, галенит, сфалерит и вюрцит.

Помимо указанных видов, также существует ряд других микроорганизмов, способных к окислению железа, таких как некоторые археи и другие бактерии, обитающие в экстремальных условиях. Некоторые из этих микроорганизмов могут обладать уникальными свойствами, которые делают их потенциально ценными для применения в гидрометаллургических процессах. Далее описаны виды микроорганизмов, используемые в гидрометаллургических процессах и их свойства. Микроорганизмы можно поделить по температурным группам на три основные: мезофильные, умеренно термофильные и термофильные. Различаются они между собой по температуре роста, форме, источнику энергии. Однако возможная сфера использования у всех микроорганизмов одна. Они могут быть применены в кучном, подземном и чановом выщелачивание металлов из сульфидных руд и концентратов, а также из отходов. К мезофильным микроорганизмам относятся: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, их температурный диапазон 25–40 градусов по Цельсию. Термофильными же бактериями являются *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, *Acidithiobacillus caldus*, *Acidimicrobium ferrooxidans*. Они способны расти и развиваться при температуре 40–50 градусов по Цельсию. Последняя группа микроорганизмов умеренно термофильные, к ним относятся *Sulfolobus metallicus*, *Metallosphaera sedula*, *Acidianus brierleyi*, которые растут при температурах 60–80 градусов по Цельсию.

Реакции окисления/восстановления, проводимые бактериями *A. Ferrooxidans* могут быть описаны схематически, как на рисунке 2.

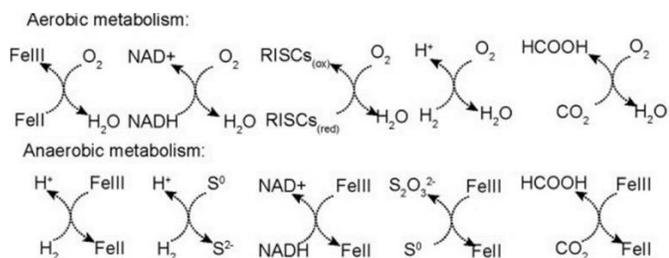


Рисунок 2.

2.2 Технология бактериального выщелачивания

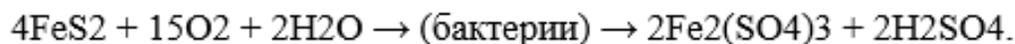
Часто в использовании микроорганизмов для извлечения металлов преследуются две основные цели: либо превращение нерастворимых сульфидов в растворимые сульфаты, либо обеспечить более эффективный химический процесс на поверхности металла с дальнейшим его растворением. Первая цель может быть рассмотрена на примере ковеллина и халькозина, которые являясь нерастворимыми соединениями меди превращаются в растворимые сульфаты.

Вторая же цель может быть рассмотрена на примере арсенопирита. Из золотоносного арсенопирита получают более доступное для цианирования золото за счет извлечения мышьяка, серы и железа. Данные процессы классифицируются как окислительные. Когда цель процесса — это перевод добываемого металла в раствор, процесс называют биовыщелачиванием. Когда металл остается в руде, процесс называется биоокислением.

Прямое бактериальное выщелачивание – это процесс, проходящий в условиях физического контакта бактерий с поверхностью минерала. Процесс производится несколькими стадиями, требующими катализаторов, то есть ферментов:



В сумме:



В данном виде выщелачивания *Acidithiobacillus ferrooxidans* могут окислить сульфиды металлов такие как ковеллин, галенит, халькозин, которые не содержат железа.

Таким образом, общая реакция для процесса прямого бактериального выщелачивания может выглядеть следующим образом:



где MeS – сульфид металла.

Основным условием для протекания данной реакции является тесный контакт бактерий и поверхности минерала. Как происходит прикрепление бактерий и растворение металла пока не изучен детально. Однако существует теория, что бактерии избирательно прикрепляются к дефективным участкам в кристаллической решетке.

При непрямом биовыщелачивании бактерии производят промежуточное вещество, которое оказывает химическое воздействие на сульфидные минералы. Данное вещество служит в качестве окислителя. Реакция процесса непрямого окисления металла может выглядеть следующим образом:



В современной гидрометаллургии благородных металлов активно исследуются методы, основанные на использовании микроорганизмов. Значительные успехи в этой области достигнуты в Институте Пастера (Франция) и Университете города Дакара (Сенегал). Научные центры России, стран СНГ и дальнего зарубежья активно занимаются исследованиями по биохимическому

вскрытию упорных золото- и серебросодержащих руд и концентратов. Одной из описанных технологий является биовыщелачивание, в которой культура железоокисляющих бактерий добавляется напрямую в брикет руды. Возможности биовыщелачивания сульфидных руд исследуются с применением тионовых бактерий, окисляющие сульфиды металлов и железа, после чего продукты окисления растворяют золото. Изучены также методы интенсификации растворения золота с использованием естественных гетеротрофных бактерий родов *Bacterium*, *Bacillus*, *Chromobacterium*, *Pseudomonas*, *Sarcina*.

В естественной водной среде металлы могут быть поглощены микроорганизмами, такими как фотосинтетические одноклеточные водоросли (микроводоросли), которые накапливают значительные количества металлов. Этот процесс, вероятно, осуществляется через два основных механизма: связывание и адсорбция металлов на поверхности клеточной стенки или плазматической мембраны микроорганизмов, а также активный импорт металлов в клетку через эндоцитоз или белковые переносчики металлов. В растениях обнаружены белки, способные импортировать металлы, и аналогичные белки были предсказаны в геноме зеленой водоросли *Chlamydomonas reinhardtii*. Эти белки включают белки макрофагов, ассоциированные с природной резистентностью (NRAMP - Fe и Mn), транспортеры Cu (CTR), транспортеры Fe (FTR) и Zn-регулируемые транспортеры (ZRT). Металлы могут использоваться организмами для биологических функций, связываться с металлсвязывающими белками или отделяться от клеток в форме агрегатов или мембраносвязанных структур, таких как вакуоли, в рамках стратегии снижения их потенциальной токсичности. Собранные металлы могут быть извлечены из культур микроводорослей путем сушки биомассы и сжигания органического материала. Учитывая эти возможности, коммерческий интерес к использованию микроводорослей для восстановления металлов остается высоким.

2.3 Описание биохимических механизмов, позволяющих микроорганизмам катализировать окисление железа.

Описание биохимических механизмов, позволяющих микроорганизмам катализировать окисление железа, можно разделить на несколько ключевых этапов:

1. **Образование энергии:** Микроорганизмы, такие как *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* и *Acidithiobacillus ferrooxidans*, используют процесс окисления железа в качестве источника энергии для своего метаболизма. Окисление железа происходит в присутствии кислорода и приводит к выделению энергии, которая затем используется микроорганизмами для синтеза АТФ и других энергетических молекул.

2. Работа ферментов: Для катализа окисления железа микроорганизмы используют различные ферменты, такие как железо (II)-оксидаза (Fe(II)-оксидаза) и другие окислительные ферменты. Эти ферменты обладают специфичностью к железу и способны катализировать окисление железа до формы железа (III), которая часто более легко растворяется в воде и может быть легче извлечена из руды.

3. Электронный транспорт: В процессе окисления железа микроорганизмы используют электронный транспортный цепь для передачи электронов от железа до кислорода. Электроны, высвобождаемые при окислении железа, передаются через серию электронных переносчиков, пока они не достигнут кислорода, который служит в конечном счете акцептором электронов и окисляет их до воды.

4. Регенерация ферментов: после окисления железа ферменты необходимо восстановить, чтобы они могли снова участвовать в окислительном процессе. Обычно это происходит за счет восстановления активности ферментов через электроны, высвобождаемые при окислении железа, либо посредством других механизмов регенерации ферментов внутри микроорганизма.

Эти биохимические механизмы позволяют микроорганизмам катализировать окисление железа и использовать его в качестве источника энергии и ресурса для их метаболизма. Эти процессы имеют важное значение не только для жизнедеятельности микроорганизмов, но и для применения их в гидрометаллургических процессах для извлечения металлов из рудных материалов.

3. Железо. Месторождения железа.

Железо — это химический элемент, занимающий 26 место в периодической таблице Менделеева. Вот основные характеристики и свойства железа. Физические свойства: цвет серебристо-серый; плотность при комнатной температуре около 7.87 г/см^3 ; температура плавления $1538 \text{ }^\circ\text{C}$; температура кипения $2861 \text{ }^\circ\text{C}$; твердость 4 на шкале Мооса. Химические свойства: атомный номер: 26; атомная масса: 55.845; электронная конфигурация: $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$; валентности: железо проявляет валентности +2 (феррум, Fe^{2+}) и +3 (ферри, Fe^{3+}). Железо имеет четыре стабильных изотопа: ^{54}Fe (5.8%), ^{56}Fe (91.7%), ^{57}Fe (2.2%), ^{58}Fe (0.3%).

Железо является одним из наиболее распространенных элементов на Земле, занимая 4-е место по массовой доле в земной коре сразу за кислородом, кремнием и алюминием, с содержанием около 4.65%. Минералы: Железо встречается в виде различных минералов, таких как гематит (Fe_2O_3), магнетит (Fe_3O_4), сидерит (FeCO_3), и пирит (FeS_2).

Магнетит (Fe_3O_4) — это минерал, который принадлежит к группе ферришпинелей. Далее более подробное описание его характеристик: содержит оксид железа и является основным источником железа в природе. Кристаллическая структура: Кубическая сингония, кристаллы могут иметь октаэдрическую, ромбододекаэдрическую или кубическую форму. Обычно встречается в виде зернистых, друзовидных, радиальнолучистых, почковидных, оолитовых или сажистых агрегатов. Может быть найден в виде кусков различного размера. Обладает сильным магнитным свойством, что делает его полезным материалом для производства магнитов и других магнитных устройств. Встречается в различных типах горных пород, включая осадочные, магматические и метаморфические породы. Часто встречается в алкальных силикатных породах и ультрамафитах. Магнетит — важный минерал с широким спектром применений в различных отраслях промышленности и науке. Его сильные магнитные свойства и разнообразные формы обеспечивают его значимость в множестве технических и научных областей.

Гематит (Fe_2O_3) — это минерал, который является одним из наиболее распространенных и важных оксидов железа. Блеск полуметаллический до металлического. Твердость 5.5–6.5 по шкале Мооса. Плотность: 5.26 г/см^3 . Кристаллическая структура тригональная сингония, кристаллы могут иметь пластинчатую, ромбодоэдрическую или призматическую форму. Встречается в различных агрегатах, таких как пластинчатые, чешуйчатые, плотные, почковидные и землистые. Гематит образуется в основном в результате окисления

других минералов железа в условиях высокого окислительного потенциала. Встречается в различных типах горных пород, включая осадочные, магматические и метаморфические породы. Часто встречается в алкальных силикатных породах и рудных жилах. Гематит — это важный минерал с разнообразными применениями в различных областях, включая промышленность, ювелирное дело и науку. Его красивый внешний вид и уникальные свойства делают его ценным материалом в различных отраслях промышленности и научных исследований.

Мартит (Fe_2O_3) — это минерал, являющийся одной из разновидностей гематита и являющийся псевдоморфозой гематита по магнетиту. Мартит обычно имеет тригональную сингонию, как и гематит. Встречается в различных формах, включая пластинчатые, ромбоэдрические и призматические кристаллы. Встречается в различных типах горных пород, включая осадочные, магматические и метаморфические породы.

Сидерит (FeCO_3) — это минерал, состоящий в основном из карбоната железа. Сидерит состоит из карбоната железа, иногда с примесями марганца, магния или кобальта. Его цвет многообразен, включая белый, серый, коричневый, желтоватый, красноватый или черный, в зависимости от примесей. Сидерит чаще встречается в виде кристаллов с ромбической сингонией, но также может встречаться в виде неправильных зерен или вкраплений в породах. Агрегаты: обычно образует землистые или плотные массы. Сидерит обычно образуется в результате окисления и растворения железосодержащих минералов, таких как пирит и гематит, в присутствии углекислого газа.

4. Механизмы взаимодействия микроорганизмов с железосодержащими материалами.

Процесс адсорбции или адгезии определяется структурой и свойствами микроорганизмов, особенностями поверхности, условиями окружающей среды (наличием кислорода в атмосфере, температурой, влажностью, рН водных пленок), а также взаимодействием в системе «микроорганизмы – загрязнения – поверхность материалов». Этот процесс осуществляется благодаря присутствию белков адгезинов на поверхности микробных клеток. Различные культуры биоразрушителей могут обладать разной степенью адгезивности к разнообразным материалам. У бактерий существует концепция обратимой адгезии, которая имеет адаптивный характер и защищает клетки от токсинов и биоцидов. Одним из методов прикрепления микробных клеток к пористым субстратам является выделение экзополисахаридов, что приводит к образованию минералов и формированию биообрастания.

Бактериальное окисление происходит в несколько этапов. Первый этап включает сорбцию или адгезию окисляемого субстрата к поверхностным структурам бактериальных клеток, изменение физико-химических свойств субстратов и их транспорт внутрь клеточной стенки, а также окисление субстратов с участием компонентов поверхностных структур клеток. На этом этапе происходит также транспорт электронов и катионов водорода с образованием мембранного потенциала, а также синтез аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) и образование воды на внутренней поверхности цитоплазматической мембраны.

При окислении ионов Fe^{2+} в дыхательной цепи участвует белок рустиианин, содержащий медь. Взаимодействие ионов Fe^{2+} с этим белком происходит в периплазме на внешней стороне цитоплазматической мембраны, где расположен цитохром С, который осуществляет перенос электронов с восстановленного белка. Затем процесс продолжается по дыхательной цепи. Второй этап окисления железа, при котором образуется вода, происходит в цитоплазме и на внутренней стороне цитоплазматической мембраны. Энергия, необходимая для генерации восстановленных молекул никотинамиддинуклеотида (NAD), вырабатывается за счет обратного переноса электронов. В целом, для фиксации одной молекулы углекислого газа в восстановительном пентозофосфатном цикле необходимо окислить двадцать две молекулы, содержащие ионы Fe^{2+} . Среди всех представителей зубактерий, способных окислять железо и/или марганец, только облигатные ацидофилы способны использовать энергию окисления Fe^{2+} для ассимиляции углекислого

газа, что позволяет им существовать хемолитоавтотрофно. Именно эти бактерии считаются истинными железобактериями.

При анаэробных условиях окисление молекулярного водорода, выделяющегося при разрушении металлов, происходит без участия кислорода. На этот процесс, который происходит на поверхности клеток, оказывает влияние фермент гидрогеназа, доставка которого из цитоплазмы является ограничивающим фактором. Перенос электронов происходит по цитохромной цепи, что снижает электродный потенциал железа и увеличивает скорость биокоррозии. В отсутствие активных бактерий электрохимическая коррозия металла катодом прекращается, так как металл поляризуется.

Микроорганизмы в гидрометаллургических процессах выполняют несколько ключевых функций:

1. **Ускорение выщелачивания:** Микроорганизмы значительно ускоряют процесс выщелачивания металлов из руд за счет окисления железа и серы, что приводит к разрушению минеральной матрицы и высвобождению целевых металлов.
2. **Биологическое окисление железа:** Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} микроорганизмами является важным процессом, так как Fe^{3+} является мощным окислителем, способным разлагать сульфидные минералы.
3. **Стабилизация продуктов выщелачивания:** Образование нерастворимых оксидов и гидроксидов железа способствует стабилизации продуктов выщелачивания, уменьшая риск загрязнения окружающей среды.

4.1 Механизм биоокисления сульфидных минералов

Микробная клетка обеспечивает растворение сульфидов металлов за счет окисления ионов железа (II) и неорганических соединений серы. Таким образом, образуются ионы и протоны железа(III), атакующие сульфиды металлов. Бактерии активны только при прикреплении к минеральной поверхности, образуя биопленки. При биовыщелачивании бактерии окисляют сульфидные минералы, впоследствии идет образование в водной фазе железа (III) и серной кислоты.

Существуют два режима биовыщелачивания: контактное и бесконтактное выщелачивание.

Рассмотрим в начале бесконтактное выщелачивание. Бесконтактное выщелачивание осуществляется в основном планктонными микроорганизмами, окисляющими ионы железа (II) в растворе. Образовавшиеся ионы железа (III)

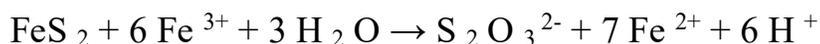
контактируют с поверхностью минерала, где восстанавливаются, а сульфидный фрагмент окисляется. Таким образом, ионы железа (II) могут снова войти в цикл.

Контактное выщелачивание учитывает, что клетки прикрепляются к поверхности сульфидных минералов. Это означает, что электрохимические процессы, приводящие к растворению сульфидных минералов, происходят на границе раздела микробной клетки и поверхности сульфида минерала.

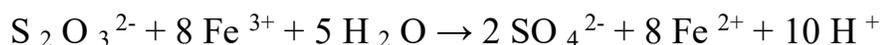
Как при контактном, так и при бесконтактном выщелачивании микроорганизмы способствуют растворению минералов за счет генерации окислителя - ионов железа (III) и последующего окисления выделившихся соединений серы, образующихся из сульфида металла, до серной кислоты. Чтобы избежать следов других металлов, которые могут вызвать дефекты/нестабильность кристаллической решетки, для систематических исследований механизмов можно использовать синтетические минералы, полученные в строго определенных условиях.

Тиосульфатный механизм используется с целью окисления сульфидов металлов, например, пирит и молибденит, которые не растворяются в кислоте. Для сульфидов металлов, растворимых в кислоте, например, сфалерит, халькопирит или галенит, применяется полисульфидный механизм.

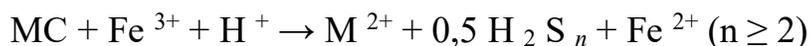
Растворение при тиосульфатном механизме случается благодаря взаимодействию трехвалентного железа с сульфидами, которые нерастворимы в кислоте. В данном процессе тиосульфат – это промежуточный продукт, а сульфат — конечный продукт. Примером такой реакции можно привести окисление пирита:

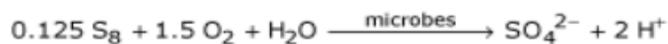
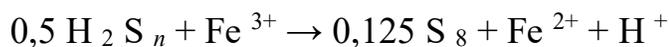


Здесь трехвалентное железо окисляет пирит, в результате чего образуются тиосульфат и другие продукты.



В полисульфидном механизме растворение кислоторастворимого сульфида металла осуществляется за счет совместного воздействия трехвалентного железа и протонов, при этом основным промежуточным продуктом является элементарная сера. Хотя элементарная сера относительно стабильна, она может быть окислена до сульфата сероокисляющими микроорганизмами, такими как *Acidithiobacillus thiooxidans* или *Acidithiobacillus caldus*.





Двухвалентное железо может быть повторно окислено до трехвалентного железа с помощью окисляющих железо микроорганизмов, таких как *Acidithiobacillus* *Ferrooxidans* или бактерий родов *Leptospirillum* или *Sulfobacillus*.



Роль микроорганизмов в солубилизации сульфидов металлов заключается в предоставлении серной кислоты для протонной атаки и сохранении железа в окисленном трехвалентном состоянии для окислительного воздействия на минерал.

4.2 Влияние температуры

Процессы биологического выщелачивания ведутся в различных температурных диапазонах. В зависимости от температуры меняются типы микроорганизмов, окисляющих железо и серу. Найденные в процессах при разных температурах микроорганизмы обычно различаются. Существуют две основные категории процессов биологического разложения минералов: использование куч или отвалов для орошения руды или концентрата, а также использование резервуаров с мешалкой для аэрации мелкоизмельченных минеральных суспензий. Растворение минералов является экзотермическим процессом, который требует охлаждения при использовании резервуаров для поддержания оптимальной температуры. При более высоких температурах химический процесс солубилизации минералов происходит быстрее, особенно в случае минералов, таких как халькопирит, для эффективной экстракции меди требуются температуры 75–80 °С.

5. Мировая практика применения микроорганизмов в гидрометаллургии

Микроорганизмы, способные окислять железо, серу и сульфидные минералы, находят применение в процессах биовыщелачивания металлов. Эта биотехнология наиболее широко применяется для обработки золото- и медьсодержащего сырья.

Одной из наиболее распространенных технологий чанового биоокисления упорных сульфидных золотосодержащих концентратов является схема BIOX™. Разработка этой технологии началась в конце 1970-х годов в Южной Африке под руководством компании Gencor. Первый опытно-промышленный завод BIOX™ был создан в 1984 году, а первая промышленная установка на руднике Fairview появилась в 1986 году. После расширения в 1991 году завод начал работать на полную мощность, обрабатывая весь объем концентрата обогатительной фабрики.

Технология BIOX™ предусматривает переработку флотационных концентратов с очень низким содержанием сульфидной серы, которое может достигать до 5%. Такое количество является необходимым для бесперебойной работы микроорганизмов. Ассоциация мезофильных бактерий, включая *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans*, работает в температурном диапазоне 30-45°C, с поддержанием температуры пульпы в промышленных реакторах на уровне 40-45°C. Процесс биоокисления проводится в шести реакторах с идентичными размерами. Однако половина из них работает параллельно, а вторая половина последовательно. Плотность пульпы должна быть 20%, а размер частиц концентрата 85%–70 мкм. Увеличение степени помола до 85%–20 мкм ускоряет окисление, но вызывает трудности на последующих этапах переработки.

Продолжительность бактериального выщелачивания составляет 4–5 дней. В завершении процесса биоокисления пульпа направляется на сгущение и трехкратную противоточную декантацию. Осадок отправляется на осаждение мышьяка и железа, а жидкость – на цианирование с углем (CIP/CIL).

Другим эффективным методом извлечения золота из сульфидных руд с использованием микроорганизмов является процесс BioTech. Основанная в начале 1980-х годов компания BioTech разработала эту биотехнологию с применением умеренно термофильных бактерий. Первый завод, использовавший данную технологию, стал завод Yuniati в Западной Австралии. Рабочая температура в реакторах составляет 50°C. В 1997 году BioTech начала сотрудничество с компанией Mintek (ЮАР). Результатом данного сотрудничества

было построение заводов в Тасмании и Китае, использующие мезофильные бактерии *Acidithiobacillus caldus* и *Leptospirillum ferrooxidans*.

Технология BIONORDR была разработана для обработки упорного концентрата, полученного из первичной золотосодержащей руды. Данная технология предназначена для суровых условий Севера России, и применяется на месторождении "Олимпиадинское". Процесс включает бактериальное окисление флотационного концентрата, фильтрацию, промывку, репульпацию биокека, нейтрализацию и интенсивную аэрацию перед цианированием. Сорбционное выщелачивание проводится методом "уголь в пульпе".

Ассоциация микроорганизмов, используемая в BIONORDR, включает *Sulfobacillus olympiadicus*, *Ferroplasma acidiphilum* и *Leptospirillum ferrooxidans*. Для них используются определенные температурные условия. Температура пульпы должна быть в диапазоне 37-39°C, а продолжительность процесса окисления составляет 120 часов. При этом должно поддерживаться содержание твердого вещества 14–18%. Это все проводится в трех первых параллельных реакторах, а также и в остальных последовательных.

В 1989 году французская компания BRGM начала изучение процесса биовыщелачивания кобальтсодержащих пиритных хвостов. Изучения были проведены на основе хвостов, расположенных на руднике Килембе в Уганде. В результате был создан пилотный реактор объемом 65 м³, а в 1999 году для Казеской Кобальтовой Компании был построен завод по биовыщелачиванию кобальта с мощностью 1 млн тонн хвостов. Помимо кобальта, из пиритовых хвостов извлекаются цинк, медь и никель, причем основной ценностью является кобальт.

Потенциальная роль микроорганизмов в гидрометаллургии также находит применение и в следующих сферах:

А) кислотное и сульфатное выщелачивание урановых руд

В) очистке урансодержащих кислых шахтных дренажей и подземных вод.

Их применение описано технологической схемой на рисунке 3.

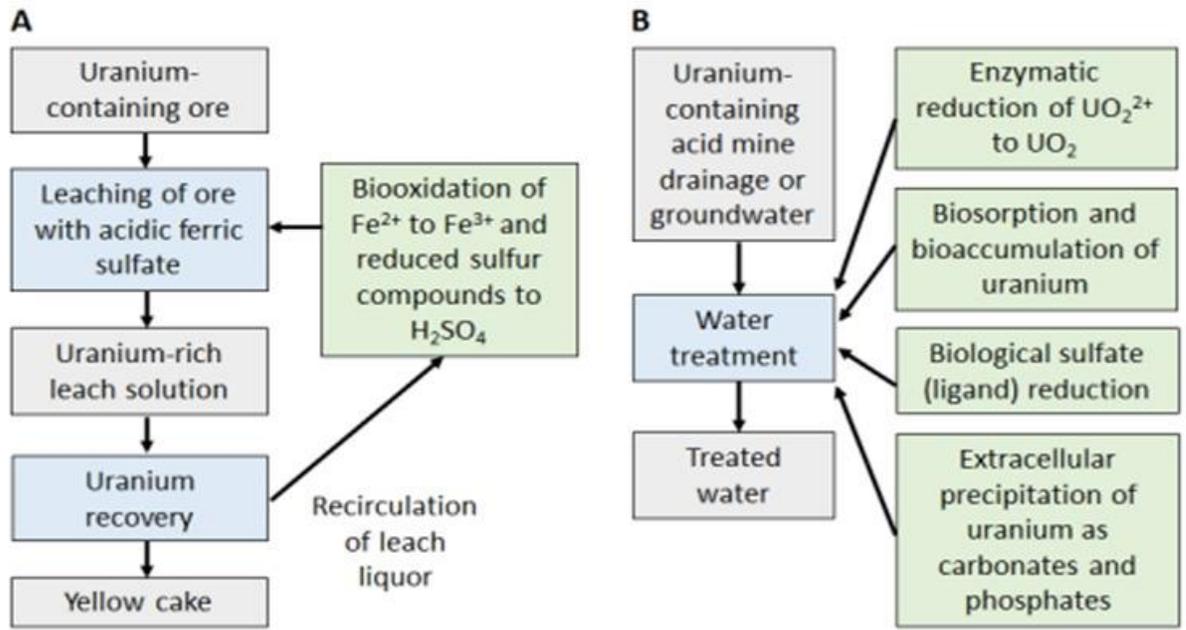


Рисунок 3.

6. Экспериментальная часть. Выращивание микроорганизмов.

Питательные среды и условия выращивания.

Питательные среды для микроорганизмов должны соответствовать ряду требований, которые обеспечивают рост, питание и все необходимые оптимальные условия для их существования. Требования для среды: питательность, оптимальная концентрация рН, буферность, стерильность, изотоничность, влажность, консистенция, окислительно-восстановительный потенциал, прозрачность. Буферность — это содержание вещества, которое нейтрализует продукты обмена. Изотоничность это когда осмотическое давление среды такое же, что и внутри клетки. Также важна унифицированность, что оценивается содержанием постоянного количества определенных ингредиентов.

Успех в выделении новых или уже известных микроорганизмов, активных в процессах окисления элементарной серы, закисного железа и сульфидных минералов и руд, в значительной степени зависит от используемых питательных сред. В монографии Г. И. Каравайко и коллег [5] приведен обширный список питательных сред для выделения и культивирования как мезофильных, так и термофильных же пезо-, серо- и сульфидоокисляющих бактерий и архей. Наибольшее распространение и применение получили следующие среды:

- 1) среда Летена для *Acidithiobacillus ferrooxidans* и других железобактерий (г/л): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 0,15; KCl - 0,05; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,5; KH_2PO_4 - 0,1; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,01; 10 %-ный раствор $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 10 мл;
- 2) среда Сильвермана и Люндгрена 9К для *Acidithiobacillus ferrooxidans* (г/л): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 3; KCl - 0,1; K_2HPO_4 - 0,5; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,5; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,01; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 44,2 (в прописи данной среды индекс «9К» означает, что в ней содержится 9 г/л Fe^{2+} , также используют данную среду без добавления соли железа, можно обозначить ее индексом «0К»);
- 3) плотная среда Маннинга для железобактерий (г/л): $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 33,4; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 6,0; KCl - 0,2; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 1,0; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,02; очищенный агар L28 - 7,0;
- 4) среда Норриса и Келли для *Leptospirillum ferrooxidans* (г/л): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 0,2; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,4; K_2HPO_4 - 0,1; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 50 ммоль/л;
- 5) среда Ваксмана для *Acidithiobacillus thiooxidans* (г/п): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 0,2; KH_2PO_4 - 3,0; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,5; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,25; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - следы; серный цвет (S°) - 10,0;

б) среда «S» Постгейта для бактерий, близких к тиобациллам (г/л): сера - 10.0 (или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 5,0); $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 2,0-4,0; KH_2PO_4 - 2,0-4,0; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,5; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,25; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,01.

Все эти среды имеют общие характеристики, такие как наличие комплекса основных биогенных элементов и какого-либо источника энергии, например солей закисного железа, элементной серы или восстановленных соединений серы. Обычно в технологических процессах биовыщелачивания источником энергии для хемолитотрофных микроорганизмов служит сам выщелачиваемый субстрат (руда, концентрат, минерал), а также высвобождающиеся из него двухвалентное железо и элементная сера. [6]

Tan и Chen [6] исследовали процессы адсорбции *Acidithiobacillus ferrooxidans* к поверхностям халькопирита, пирита, смешанной руды, борнита и кварца. В качестве питательной среды использовали 10^{-2} М раствор K_2SO_4 и среду Сильвермана и Люндгрена 9К; 2,44 % - борнит с 10^{-2} М K_2SO_4 ; 1,76 % - PLL-кварц с 10^{-2} М K_2SO_4 ; 1,71 % - халькопирит с 10^{-2} М K_2SO_4 ; 1,71 % - смешанная руда с 9К. Yaghoobi Moghaddam и др. [7] использовали стандартную среду 9К добавив в нее кроме железа еще и серной пудры в качестве источника энергии, для повышения степени извлечения меди из бедной руды при моделировании и оптимизации параметров процесса бактериального выщелачивания.

В настоящее время широко развита практика модификации общеизвестных питательных сред методами варьирования концентраций основных солей и заменой некоторых компонентов. Питательная среда 9К является самой богатой количеством входящих в нее компонентов и их концентрации. Среда Норриса и Летена представляют собой модифицированные варианты среды 9К. В составе среды Норриса есть три соли – сульфаты аммония и магния и гидроортофосфат калия, причем взяты они в меньших концентрациях по сравнению со стандартной средой 9К.

В лабораторных условиях мы проводили культивирование микроорганизмов *A. ferrooxidans* на среде 9К, или по-другому, среда Сильвермана и Люндгрена. Среда 9К в свою очередь является одной из оптимальных питательных сред, где можно выращивать тионовые бактерии. Готовят среду с помощью двух растворов:

1-раствор: в 700 мл дистиллированной воды растворяют:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 3,0 г

K_2HPO_4 – 0,5 г

KCl – 0,1 г

MgSO₄*7H₂O – 0,5 г

2-раствор: в 300 мл дистиллированной воды добавляют 1 мл серной кислоты и растворяют 44,2 г FeSO₄*7H₂O.

Затем растворы смешивают. pH раствора должен получиться 1,5–2,5. Затем уже происходил посев микроорганизмов на питательную среду. Для наращивания биомассы через каждые 3–4 дня подливали растворы, если же количество бактерий оставалось малым, то добавляли соли без воды (уже не в виде раствора). В среднем культивирование проводят в течение 3 месяцев, за это время количество бактерий может достигнуть 0.70 г/л. Еще одним условием является постоянная аэрация, т. е. подача кислорода, так как тионовые бактерии являются аэробными.



Фото 1. Среда 9Ж с тионовыми бактериями.

Если микроорганизмы росли медленно и показывали плохой результат, то мы добавляли соли без добавления воды. На 1 литр мы добавляли в обычных пропорциях (как в растворы с водой), на каждый последующий литр умножали на соответствующее число: 2 литра - умножали на 2 и т. д. Пропорцию железа не меняли и добавляли также 44,2 г. Это делается для того, чтобы увеличить биомассу и для хорошего роста микроорганизмов. Саму железообразную массу мы получали с помощью центрифуги, она осаждается на дне. Если микроорганизмы росли медленно и показывали плохой результат, то мы добавляли соли без добавления воды. На 1 литр мы добавляли в обычных пропорциях (как в растворы с водой), на каждый последующий литр умножали на соответствующее число: 2 литра - умножали на 2 и т. д. Пропорцию железа не меняли и добавляли также 44,2 г. Это делается для того, чтобы увеличить

биомассу и для хорошего роста микроорганизмов. Саму железообразную массу мы получали с помощью центрифуги, она осаждается на дне.



Фото 2. Добавление подготовленной среды 9К в раствор с бактериями.



Фото 3. Лабораторной установки для бактериального выщелачивания.

6.1 Изучение кинетики окисления железа

Изучение кинетики окисления железа в присутствии микроорганизмов является ключевым этапом в понимании их роли в гидрометаллургических процессах.

Для проведения экспериментов были использованы культуры микроорганизмов, таких как *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans*, которые были выращены на специальных питательных средах. Исходные растворы железа были приготовлены из чистого сульфата железа (FeSO_4) и других соединений железа. Эксперименты проводились в контролируемых лабораторных условиях. Температура поддерживалась на уровне 30°C для оптимального роста микроорганизмов. Растворы железа имели концентрацию Fe^{2+} в диапазоне от 0,1 до 1,0 г/л. Кислотность среды регулировалась добавлением серной кислоты до значения pH от 1,8 до 2,5. Скорость окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} измерялась с использованием спектрофотометрических и электрохимических методов. Для спектрофотометрических измерений использовался спектрофотометр, работающий в ультрафиолетовом и видимом диапазонах (UV-Vis), с целью определения концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} по характерным спектральным линиям.

Для электрохимических измерений использовались потенциометрические методы с применением платиновых и каломельных электродов. Изменение потенциала регистрировалось с помощью потенциостата и компьютерной системы сбора данных.

Эксперименты проводились в реакторах объемом 500 мл, содержащих раствор железа и культуры микроорганизмов. Реакторы были оснащены системой аэрации для обеспечения постоянного притока кислорода. Контрольные эксперименты проводились без добавления микроорганизмов для сравнения с абиотическими условиями. Концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворах измерялись через определенные интервалы времени (например, каждые 30 минут) в течение всего периода эксперимента (до 24 часов). Образцы отбирались с использованием шприцев с мембранными фильтрами для предотвращения загрязнения.

Концентрация Fe^{2+} определялась с помощью спектрофотометрического анализа с использованием 1,10-фенантролина, образующего комплекс с Fe^{2+} , который имеет характерную окраску и максимум поглощения при длине волны 510 нм. Концентрация Fe^{3+} определялась по остаточной концентрации Fe^{2+} и общему содержанию железа.

Полученные данные об изменении концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+} во времени использовались для расчета скорости окисления железа. Скорость реакции определялась по уравнению:

$$v = -\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k \cdot [Fe^{2+}]^n$$

где v – скорость окисления, k – константа скорости, $[Fe^{2+}]$ – концентрация Fe^{2+} , n – порядок реакции. Константа скорости k и порядок реакции n определялись методом наименьших квадратов из экспериментальных данных.

Для оценки влияния микроорганизмов на скорость окисления железа результаты экспериментов с микроорганизмами сравнивались с контрольными экспериментами без микроорганизмов. Это позволило определить вклад биотического окисления по сравнению с абиотическим. При проведении экспериментов учитывались возможные источники ошибок и погрешностей, такие как изменение температуры, концентрации кислорода и точность измерений концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+} . Все измерения проводились в трехкратной повторности для повышения достоверности результатов.

Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием программного обеспечения для статистического анализа. Интерпретация данных включала построение графиков зависимости концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+} от времени, а также расчет кинетических параметров реакции.

Результаты изучения кинетики окисления железа показали, что микроорганизмы значительно ускоряют процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} . В присутствии микроорганизмов скорость окисления была в несколько раз выше по сравнению с абиотическими условиями, что подтверждает важную роль микроорганизмов в гидрометаллургических процессах.

6.2 Измерение концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+}

Для точного измерения концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворах, отбор проб проводился через регулярные интервалы времени. Это позволило получить детальные данные о динамике изменения концентраций железа в процессе окисления. Образцы отбирались каждые 30 минут в течение первых 8 часов эксперимента и затем каждые 2 часа до завершения 24-часового периода. Для каждого анализа отбиралось по 5 мл раствора, что было достаточно для проведения как спектрофотометрических, так и электрохимических измерений.

Методы измерения концентраций:

- Спектрофотометрический анализ Fe^{2+}

Принцип метода: Метод основан на образовании цветного комплекса Fe^{2+} с 1,10-фенантролином, который обладает максимальным поглощением при длине волны 510 нм.

- Спектрофотометрический анализ Fe^{3+}

Принцип метода: Концентрация Fe^{3+} определялась косвенно, путем измерения общего содержания железа и последующего вычитания концентрации Fe^{2+} .

- Электрохимический анализ

Принцип метода: Электрохимические методы включали измерение потенциала и токов окисления/восстановления Fe^{2+} и Fe^{3+} .

- Калибровочные графики

Для обоих методов (спектрофотометрического и электрохимического) калибровочные графики строились с использованием стандартных растворов Fe^{2+} и Fe^{3+} с известными концентрациями.

7. Результаты исследований. Сравнение экономических показателей бактериального окисления железа и окисления пероксидом водорода.

Воду отбирают при температуре, которая выше минимальной температуры роста (10–15 градусов по Цельсию). Выращиваемая культура микроорганизмов, которая эффективно растет в условиях среды 9К, получена на 11-е сутки. Изначальная кислотность среды варьируется рН 2,5–2,0. Происходит уменьшение кислотности в накопительных культурах до рН 1,5 с проявлением бурого цвета, который свидетельствует об окислении железа Fe^{2+} до Fe^{3+} .

На основе изученных исследований показано, что в условиях подачи раствора 510 и 750 л/час наблюдается самая высокая скорость окисления железа. Содержание двухвалентного железа уменьшается с 2,8 г/л до 0,3 г/л. Это соответствует скорости окисления 5,2 г/л/ч. Это свидетельствует об эффективности использования БОЖ. В результате увеличения скорости протока концентрация Fe^{2+} в выходящем растворе увеличивалась.

На основе актуальных данных в производстве при методе окисления пероксидом водородом его подача в среднем составляет до 0,35 л на 1 м³ раствора. Учитывая рыночную стоимость пероксида водорода в Казахстане от 950 тенге/кг, затраты на непосредственно сам пероксид водорода идут от 335 тенге на 1 м³ раствора.

Прямые затраты этого метода составляют 335 тенге /м³ раствора. Основные затраты для установки бактериального окисления железа составляют 50,2 тенге на 1 м³ раствора.

Исходя из найденных данных, прямые затраты на бактериальное окисление железа составят 50,2 т/м³, это в 6 раз меньше, в сравнении с методом с пероксидом водорода.

Выгода с точки зрения экономики благодаря внедрению технологии бактериального окисления железа достигает свыше 2.1 миллионов долларов США соответственно больше 970 миллионов тенге ежегодно.

Заключение

Таким образом, на основе исследований в области бактериального окисления железа выявлены преимущества использования данной технологии в гидрометаллургических процессах. Также были изучены штаммы бактерий способные к бактериальному выщелачиванию и условия их выращивания на специализированных питательных средах. Был произведен эксперимент в условиях лаборатории по использованию бактерий для бактериального окисления. А также получены данные свидетельствующие об эффективности использования микроорганизмов в окислении железа. Следуя поставленным целям и задачам данной работы, были выполнены сравнения и анализ эффективности химического окисления железа пероксидом водорода и бактериального окисления. Сделан технический и экономический расчет на основе бактериального окисления железа. Изучены методы оценки окисления железа по концентрации. Расчеты показали экономическую эффективность системы бактериального окисления железа. Изучены и выявлены оптимальные технологические параметры процесса окисления. По результатам исследований показана более высокая технологическая и экономическая эффективность БОЖ по сравнению с химическим окислением железа.

Список использованной литературы

1. Турысбекова Г.С, Бектай Е.К. «Технология бактериального выщелачивания».
2. Турысбекова Г. С,Бектай Е.К. «Золото: Инновации в химии и металлургии».
3. Турысбекова Г. С,Бектай Е.К. «Геотехнология урана».
4. Турысбекова Г. С,Бектай Е.К. «Геохимия урана».
5. Каравайко Г.И., Росси Дж., Агате А., Грудев С., Авакян З.А., Биогеотехнология металлов. М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1989. 375 с.
6. Хайнасова Т.С. Бактериально-химическое выщелачивание сульфидной кобальт-медно-никелевой руды в лабораторных условиях с использованием посевной культуры // Вестник Дальневосточного отделения РАН. 2014. № 4. С. 101-107.
7. Колотова О.В., Могилевская И.В., Процессы микробного биоповреждения в подземных горных выработках.
8. Теляков Н.М., Дарьин А.А., Луганов В.А., Перспективы применения биотехнологий в металлургии и обогащений.
9. Огородникова Н.П., Миталев В.И., Рябухин Ю.И., Участие микроорганизмов в процессах окисления и восстановления металлов, 2009 г.
10. Абен Е., Токтарулы Б., ХайруллаевН., Елузак М. «Анализ изменений насыщения кислородом раствора выщелачивания в процессе скважинной добычи урановой руды». – М.: // Разработка месторождений полезных ископаемых, 2021.-С-39–44.
11. Абен Е. Х., Рустемов С. Т., Бахмагамбетова Г. Б., Ахметханов Д. «Повышение извлечения металла на основе активации выщелачивающего раствора». – М.: // ГИАБ, 2019. - № 12 - С 169–179.
12. Юсупов Х. А., Алешин А. П., Башилова Е. С., Цой Б.В. «Применение пероксида водорода для интенсификации подземного выщелачивания урана». – М.: Обогащение руд, 2021. -№ 2. С - 21–26.
13. Поезжаев И. П., Полиновский К. Д., Горбатенко О. А., Панова Е. Н., Буленова К. Ж. и др. «Геотехнология урана» Алматы, 2017. – 328с.

Отзыв научного руководителя

на Дипломную работу

Бекетова Амина Бекболатовна
(Ф.И.О. обучающегося)

6B05101 Химическая и биохимическая инженерия
(шифр и наименование ОП)

На тему: Исследование роли микроорганизмов в окислении железа в
гидрометаллургических процессах

Выполнено:

- а) графическая часть на _____ листах
б) пояснительная записка на _____ страницах

Замечания к работе

Дипломная работа на тему «Исследование роли микроорганизмов в окислении железа в гидрометаллургических процессах». Тема является актуальной в контексте современных требований к экологии и эффективности добычи полезных ископаемых. Применение БОЖ позволяет снизить экологическое воздействие на окружающую среду. Бекетова Амина Бекболатовна провела работу по подготовке среды РК, исследованию возможных экологических и экономических последствий и возможностей, а также поиску графического и теоретического материала. Работа имеет структуру соответствующую требованиям: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, экономический анализ и разделы по экономическим и технологическим аспектам. Введение описывает актуальность, цели и задачи исследования. Литературный обзор охватывает роль микроорганизмов в биовыщелачивании, механизмы их действия и применяемые технологии. В экспериментальной части подробно рассматриваются оборудование и материалы, используемые в БОЖ. Экономический и экологический раздел дают комплексное представление об эффективности и безопасности методов. В целом, работа демонстрирует необходимый уровень инженерной проработки темы и значительный практический потенциал.

Оценка работы

Дипломная работа выполнена на уровне, достаточном для получения квалификации «Бакалавр» с оценкой «отлично» 95 баллов.

Научный руководитель

(должность, уч. степень, звание)

 Турысбекова Г.С.
(подпись)

« ____ » _____ 20... г.

РЕЦЕНЗИЯ

на _____
Дипломная работа
(наименование вида работы)

Бекетова Амина Бкболатовна
(Ф.И.О. обучающегося)

6B05101 Химическая и биохимическая инженерия
(шифр и наименование ОП)

На тему: Исследование роли микроорганизмов в окислении железа в
гидрометаллургических процессах

Выполнено:

- а) графическая часть на _____ листах
б) пояснительная записка на _____ страницах

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

Вводная часть и расчеты в дипломной работе выполнено в полном размере. Все
расчеты соответствуют теме дипломной работы.

Замечание: Работа отвечает установленным требованиям к дипломным работам, при её
написании автор проявил самостоятельность и показал хорошие результаты знаний
практической и теоретической частей.

Оценка работы

Дипломная работа оценивается на отлично (95 баллов), а дипломат Бекетова А.Б.
рекомендуется к присвоению квалификации бакалавра по специальности 6B05101
«Химическая и биохимическая инженерия»

Рецензент
Рецензент канд. техн. наук
(должность, уч. степень, звание)
Атанова О.В. (подпись)
«13» июня 2024 г.
Кадровый
Департамент

2024 г.

Копы/подпись: Атановой О. В.
распайман / заверлю
Гылыми хатшы / Ученый секретарь
«Металлургия жоне кен байыту институты»
«13» 06 2024 ж. Балмади

ПОЯСНЕНИЯ

НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

на результаты проверки заимствования в системе StrikePlagiarism
на ДИПЛОМНЫЙ ПРОЕКТ

Бекетова Амина Бекболатовна

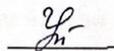
6B05101 – Химическая и биохимическая инженерия

Тема: Исследование роли микроорганизмов в окислении железа в гидрометаллургических процессах

Представленные результаты машиной проверки системы указывает на самозаимствования работ самого выпускника из его предыдущих расчетов в рамках проектного расчета, а также на стандартизированные табличные данные.

В связи с этим рекомендую допустить к защите в силу отсутствия реального и копирования не авторизированных и чужих текстов.

Научный руководитель
Канд. тех. наук, асоц. профессор
(должность, уч. степень, звание)
(подпись)



Турысбекова Г.С.

«17» _____ июнь _____ 2024 г.

Приложение 2

Протокол анализа Отчета подобия Научным руководителем

Заявляю, что я ознакомился (-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Бектובה Аиша Бекболатовна

Название: Исследование роли микроорганизмов в биологическом анализе микрометаллургических процессов

Координатор: Турмудекова Раухар Сейтхановна

Коэффициент подобия 1: 19,87%

Коэффициент подобия 2: 9,61%

Тревога: WP 2

После анализа Отчета подобия констатирую следующее:

обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, признаю работу самостоятельной и допускаю ее к защите;

обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы, по существу, и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;

обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, не допускаю работу к защите.

Обоснование:

Плагиатом не считаются нормативные данные, такие как показатели микродеятельности микроорганизмов, состав микробной среды, количественные показатели рыночной стоимости, так как информация, взятая с нормативов, отчетов и методических работ не может быть признана

« 17 » июня 2024 г.
Дата/м./г.

Турмудекова Г.С.
Подпись Научного руководителя

Приложение 3

Протокол анализа Отчета подобия заведующего кафедрой

Заведующий кафедрой заявляет, что ознакомился (-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Беватова Ашикия Бекболатовна

Название: Исследование роли микроорганизмов в комплексной оценке микробных процессов

Координатор: Турисбекова Гаухар Сейтахметовна

Коэффициент подобия 1: 19,67%

Коэффициент подобия 2: 9,61%

Тревога: WP2

После анализа Отчета подобия заведующий кафедрой констатирует следующее:

обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, работа признается самостоятельной и допускается к защите;

обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы, по существу, и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;

обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, работа не допускается к защите.

Обоснование:

Плагиатом не считаются нормативные данные, такие как показатели тринадцатилетнего микроорганизмов, состав питательной среды, эконимические показатели рыночной стоимости, так как информация, взятая с нормативов, статей и методических работ не может быть именована

«17» июня 2022 г.
Дата/м./г.

Беватова А
Ф.И.О., подпись зав. кафедрой



Метаданные

Название

Исследование роли микроорганизмов в окислении железа в гидрометаллургических процессах

Автор

Бекетова Амина Бекболатовна

Научный руководитель / Эксперт

Гаухар Турысбекова

Подразделение

ИГиНГД

Тревога

В этом разделе вы найдете информацию, касающуюся текстовых искажений. Эти искажения в тексте могут говорить о ВОЗМОЖНЫХ манипуляциях в тексте. Искажения в тексте могут носить преднамеренный характер, но чаще, характер технических ошибок при конвертации документа и его сохранении, поэтому мы рекомендуем вам подходить к анализу этого модуля со всей долей ответственности. В случае возникновения вопросов, просим обращаться в нашу службу поддержки.

Замена букв		15
Интервалы		0
Микропробелы		57
Белые знаки		0
Парафразы (SmartMarks)		117

Объем найденных подоби

КП-ия определяют, какой процент текста по отношению к общему объему текста был найден в различных источниках.. Обратите внимание! Высокие значения коэффициентов не означают плагиат. Отчет должен быть проанализирован экспертом.



КП1

25

Длина фразы для коэффициента подобия 2



КП2

7647

Количество слов



КЦ

58390

Количество символов

Подобия по списку источников

Ниже представлен список источников. В этом списке представлены источники из различных баз данных. Цвет текста означает в каком источнике он был найден. Эти источники и значения Коэффициента Подобия не отражают прямого плагиата. Необходимо открыть каждый источник и проанализировать содержание и правильность оформления источника.

10 самых длинных фраз		Цвет текста	
ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ И АДРЕС ИСТОЧНИКА URL (НАЗВАНИЕ БАЗЫ)	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)	
1	http://topuch.com/tajikdin-abdumalik-abdujamali-bakterialence-vishelachivanie-m/index3.html	108	1.41 %
2	https://official.satbayev.university/download/document/20892/2021%20%D0%9C%D0%90%D0%93%20%D0%90%D0%BB%D1%82%D1%8B%D0%BD%D0%B1%D0%B5%D0%BA%20%D0%90.pdf	99	1.29 %
3	http://dSPACE.nbu.v.gov.ua/bitstream/handle/123456789/140364/12-Musych.pdf?sequence=1	93	1.22 %
4	https://bioclass.ru/wp-content/uploads/2022/01/dokshuk.doc	75	0.98 %
5	https://vdocuments.mx/z-g-b-y-z-belarusian-state-university-d-h-e-a-l-k-y-h-l-5-h-30-m-d.html	67	0.88 %