

Фомченко Наталья Викторовна

**ДВУХСТАДИЙНОЕ БАКТЕРИАЛЬНО-ХИМИЧЕСКОЕ
ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ЗОЛОТА И
ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность: 03.01.06 – Биотехнология (в том числе бионанотехнологии)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва 2012

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН и на кафедре «Экологическая и промышленная биотехнология» Московского государственного университета инженерной экологии

Научный консультант: доктор биологических наук
Кондратьева Тамара Федоровна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Соложенкин Петр Михайлович
Институт проблем комплексного освоения недр РАН

доктор биологических наук
Эль-Регистан Галина Ивановна
Институт микробиологии
им. С.Н. Виноградского РАН

доктор технических наук
Небера Владимир Петрович
Российский государственный
геологоразведочный университет
им. Серго Орджоникидзе

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский
геологоразведочный институт цветных и благородных
металлов»

Защита диссертации состоится «28» февраля 2012 года в 10 часов 30 мин на заседании диссертационного совета ДМ 212.204.13 в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева по адресу: 125190, Москва, Миусская пл., 9 в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Автореферат диссертации разослан « » _____ 20 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
ДМ 212.204.13

Шакир И.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Биогидрометаллургия является наиболее перспективной отраслью производства золота и цветных металлов из сульфидных концентратов. Сырьем для получения сульфидных концентратов служат сульфидные руды, в которых сосредоточены основные запасы цветных металлов. Производство цветных металлов из сульфидных руд по традиционной пирометаллургической технологии связано со значительными пылевыми и газовыми выбросами (диоксида серы и углерода) в атмосферу, что наносит громадный экологический ущерб флоре и фауне. В золотодобывающей промышленности России отмечается снижение доли россыпных месторождений в общем объеме добычи, что приводит к увеличению производства золота из коренных руд. Извлечение золота традиционными гидрометаллургическими способами из руд многих месторождений сдерживается «упорным» составом получаемых при их обогащении концентратов, а присутствие в большинстве из них минерала арсенопирита практически исключает пирометаллургию из-за образования ядовитых газообразных соединений мышьяка.

Решением технологической проблемы получения, как цветных металлов, так и золота из сульфидных концентратов является разрушение кристаллической решетки сульфидных минералов, обеспечивающее перевод цветных металлов в раствор или вскрытие золота для его последующего извлечения традиционным гидрометаллургическим способом цианирования. Это разрушение наиболее эффективно осуществляется с помощью технологии биоокисления (биовыщелачивания). Более чем сорокалетний опыт разработки технологии биоокисления показывает, что она является наиболее простым и экологически безопасным способом переработки сульфидных концентратов, содержащих цветные металлы и золото. Внедрение в промышленность технологии биовыщелачивания цветных металлов сдерживается относительно высокой их себестоимостью по сравнению с традиционными технологиями. Главными недостатками современных промышленных биогидрометаллургических технологий извлечения золота и цветных металлов из сульфидных концентратов являются низкая скорость процесса биоокисления и затраты на охлаждение реакторов, саморазогрев которых является следствием экзотермических реакций окисления сульфидных минералов. Продолжительность цикла биоокисления по традиционной технологии составляет, в зависимости от состава концентрата, 4 – 6 суток и более.

Поэтому актуальной проблемой для совершенствования технологии биоокисления сульфидных концентратов является ее интенсификация, которая позволит снизить себестоимость получаемых металлов, и, вследствие этого, расширить сырьевую базу для развития биогидрометаллургии.

Цель работы – разработка научных и прикладных основ интенсивной биогидрометаллургической технологии переработки сульфидных концентратов для получения золота и цветных металлов.

В задачи работы входило:

1. Исследование механизма бактериально-химического окисления сульфидных минералов ацидофильными хемолитотрофными микроорганизмами и обоснование концепции двухстадийного процесса бактериально-химического окисления сульфидного сырья.
2. Исследование процессов окисления (выщелачивания) золотосодержащих сульфидных концентратов культуральной жидкостью, содержащей соединения трехвалентного железа, полученной на биологической стадии, и моделирование первой стадии в двухстадийной технологии. Сравнение эффективности выщелачивания концентратов

культуральной жидкостью и раствором соли сульфата трехвалентного железа, полученного химическим способом.

3. Получение активных культур микроорганизмов и исследование процессов биоокисления золотосодержащих арсенопиритных и пиритных концентратов в двухстадийном и одностадийном вариантах в периодических и в отъемно-доливных режимах.
4. Сравнительный анализ процессов биоокисления арсенопиритных и пиритных золотосодержащих концентратов.
5. Выделение активных культур микроорганизмов и идентификация доминирующих штаммов в процессе биоокисления золотосодержащих сульфидных концентратов
6. Разработка технологии двухстадийного бактериально-химического окисления (биовыщелачивания) медных и медно-цинковых концентратов (промпродуктов) и ее реализация на опытной установке в непрерывных условиях.
7. Разработка технологических схем получения золота и цветных металлов из сульфидного сырья и экономическая оценка получения меди из медного концентрата.

Основные положения, вынесенные на защиту:

1. Обоснование концепции двухстадийного бактериально-химического окисления сульфидных минералов для интенсификации процесса разрушения их кристаллической структуры на основании исследования механизма этого процесса.
2. Включение стадии химического выщелачивания сульфидных концентратов перед стадией их биологического окисления. Использование в качестве окислителя сульфидных минералов культуральной жидкости, содержащей соединения трехвалентного железа из биологической стадии.
3. Замещение доминирующих микроорганизмов в сообществе ацидофильных хемолитотрофов в процессе биоокисления золотосодержащих сульфидных концентратов при модификации энергетического субстрата на химической стадии.
4. Интенсификация процессов биоокисления сульфидных концентратов, содержащих золото и цветные металлы, в результате применения технологии двухстадийного бактериально-химического окисления (биовыщелачивания).

Научная новизна. Предложена концепция бактериально-химического окисления (биовыщелачивания) сульфидных минералов, предусматривающая последовательное проведение стадий химического выщелачивания культуральной жидкостью, содержащей соединения трехвалентного железа, и стадии биоокисления. На стадии химического выщелачивания предлагается создание условий для активного протекания экзотермических реакций окисления сульфидных минералов. На стадии биоокисления – полное разрушение кристаллической структуры сульфидов, окисление элементной серы одновременно с регенерацией культуральной жидкости, содержащей соединения железа и продукты метаболизма бактерий, которая рециркулируется на первую стадию. Это способствует созданию условий, позволяющих наиболее полно использовать потенциал реакций химического окисления на первой стадии и потенциал бактерий, осуществляющих биокатализ, – на второй.

В процессе исследования механизма биоокисления сульфидных минералов с применением рентгенографических методов впервые показано, что перед окислением серы изменяется ее кристаллическая структура. Это изменение, очевидно, связано с продуктами метаболизма применяемых бактерий и не зависит от окисляемого минерала. Серная фракция, выделенная при биоокислении сульфидных минералов арсенопирита,

сфалерита и обычной химической элементной серы, определена как элементная сера весьма редкой разновидности, названная бета-модификацией.

Впервые установлено, что культуральная жидкость, содержащая соединения трехвалентного железа, полученная при биоокислении соединений двухвалентного железа, является более активным окислителем, чем раствор соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, полученный химическим путем.

Показано, что предварительное химическое выщелачивание арсенопиритных и пиритного концентратов культуральной жидкостью, содержащей соединения трехвалентного железа, при повышенной температуре (50–80°C) увеличивает скорость и глубину последующего биоокисления сульфидных минералов умеренно термофильными бактериями.

Предложен и опробован в полунепрерывном режиме способ двухстадийного бактериально-химического окисления золотосодержащих сульфидных концентратов. Показана принципиальная возможность сокращения времени окисления арсенопиритных концентратов в 2 раза при повышении степени извлечения золота на 10% и пиритных концентратов в 7 раз при повышении извлечения золота почти на 4% по сравнению с традиционной одностадийной технологией.

Показана доминирующая роль сульфобацилл при биоокислении золотосодержащих концентратов в температурном диапазоне 39 – 40°C и установлена смена доминирующих штаммов при биоокислении химически выщелоченных концентратов (модификации энергетического субстрата) по сравнению с процессами биоокисления исходных концентратов.

Предложен непрерывный вариант двухстадийной технологии для получения цветных металлов из сульфидных концентратов и промпродуктов (некондиционных концентратов) при использовании на стадии биоокисления как мезофильных, так и умеренно термофильных микроорганизмов.

Практическая значимость. Предложена двухстадийная технология бактериально-химического окисления золотосодержащих концентратов, позволяющая интенсифицировать традиционный одностадийный процесс их биоокисления. Показано, что извлечение золота цианированием после биоокисления арсенопиритного концентрата в течение 96 часов, составило 93%, что на 10% выше извлечения золота из этого концентрата после контрольного одностадийного процесса в течение 192 часов. При бактериально-химическом окислении пиритного концентрата по предложенной технологии в течение 120 часов было извлечено около 77% золота, что позволяет рассматривать подобные концентраты как сырье для производства золота по предложенной технологии.

Проведены испытания двухстадийной технологии на некондиционном медно-цинковом концентрате (промпродукте) на опытной установке в непрерывном режиме. Показано, что длительность процесса выщелачивания медно-цинкового промпродукта может быть уменьшена с 100 до 24 час, а извлечение цинка в раствор увеличено с 70 до 93 %, меди – с 30 до 68,8 % по сравнению с известным одностадийным процессом.

Показано, что медь из сложного богатого сульфидно-окисленного концентрата, полученного из руды месторождения Удокан, наиболее интенсивно извлекалась в раствор на стадии химического выщелачивания (94,5%). При последующей биологической стадии с использованием умеренно термофильной ассоциации микроорганизмов извлечение меди из концентрата увеличивалось до 97% при общем снижении содержания меди в твердой фазе с 37,2 (исходный концентрат) до 1,49% (осадок после биоокисления).

Проведены испытания технологии на опытной установке в непрерывном режиме на сульфидном медном концентрате и показано, что длительность выщелачивания медного концентрата составила 20 часов при извлечении меди около 91% при максимальном снижении содержания меди в твердой фазе с 27,5 до 2,1%.

Разработаны технологические схемы получения золота и цветных металлов из сульфидного сырья с применением предложенной технологии и проведена экономическая оценка получения меди из концентрата руды Удоканского месторождения.

Предложена новая концепция развития цветной металлургии с включением разработанной технологии в общий комплекс обогащения сульфидных руд. Показана возможность утилизации в ней на стадии химического выщелачивания кислот, полученных из сернистых газов, образующихся при обжиге сульфидных концентратов цветных металлов при их металлургическом переделе.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на 3-й Всесоюзной конференции «Теория и практика управляемого культивирования микроорганизмов», Киев, 1981; 12-ом Менделеевском съезде «Химические проблемы металлургии», 1981; Всесоюзной конференции «Контроль и управление биотехнологическими процессами», Горький, 1985; Международной конференции «Инженерная защита окружающей среды», М., 2000; 6-th Conference on environment and mineral processing. Czech Republic. 2002; IX-th International mineral processing symposium. Cappadocia, Turkey, 2002; I – VI-ом конгрессах «Биотехнология: состояние и перспективы развития» (Москва, 2002, 2003, 2005, 2007, 2009, 2011); III-ей Международной конференции «Актуальные аспекты современной микробиологии» (Москва, 2007); Международной научной конференции «Микроорганизмы и биосфера» (Москва, 2007); II-ой Научно-практической конференции «Перспективы развития инноваций в биологии» (Москва, 2008); V-ой Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2008); Международном совещании «Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного сырья» (Верхняя Пышма, 2011).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 44 работы, в том числе 16 статей в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, получено 3 авторских свидетельства СССР и 3 патента РФ.

Объем и структура диссертации. Материалы диссертации изложены на 301 странице машинописного текста, включают 86 таблиц и 51 рисунок. Диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 191 наименование работ, в числе которых 59 на русском и 132 на иностранных языках.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение.

Обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований, их научная новизна, а также сведения о личном вкладе соискателя.

Глава 1. Обзор литературы

Рассмотрены основные направления в переработке сульфидных концентратов золота и цветных металлов. Показана перспективность применения биогидрометаллургии для получения металлов из сульфидного сырья, проведен анализ наиболее эффективных технологических приемов биоокисления различных концентратов, в том числе, некондиционных (промпродуктов). Описаны наиболее перспективные микроорганизмы, используемые в технологических процессах, и приведены результаты исследований по

механизму биоокисления сульфидных минералов. Показана необходимость продолжения изучения механизмов биоокисления сульфидов с целью разработки интенсивной технологии. Сформулированы основные задачи работы.

Глава 2. Материалы и методы исследований.

Сульфидные золотосодержащие концентраты. В работе использовано два типа сульфидных золотосодержащих концентратов. Первый тип – арсенопиритные флотационные концентраты, полученные в производственных условиях из руды Олимпиадинского месторождения, содержащие сульфиды железа (пирротин, пирит), мышьяка (арсенопирит) и сурьмы (антимонит), и общим содержанием сульфидов до 75%. Нерудные минералы представлены в основном кварцем и карбонатами. Содержание золота 90 – 110 г/т. Второй тип – пиритный концентрат, полученный в лабораторных условиях из руды Самолазовского месторождения, с содержанием сульфидов железа около 30 % и с содержанием золота 21,0 г/т.

Сульфидные концентраты цветных металлов. В работе использованы медные концентраты, полученные из руды Удоканского месторождения, с содержанием меди 27,5 – 37,2%, железа – 5,05 – 6,08%, серы – 25,32 – 30,0%, а также медно-цинковый концентрат (промпродукт), полученный на обогатительной фабрике Учалинского горно-обогатительного комплекса, с содержанием цинка 15,25%, меди – 1,55%, железа – 35,5 %, серы – 48,8%.

Культуры микроорганизмов. При изучении биоокисления концентратов при температурах 39 – 42°C в качестве инокулята были использованы ассоциации микроорганизмов, доминирующих в процессе биоокисления в производственных биореакторах золотоизвлекательной фабрики ЗАО «Полюс». В процессе биоокисления пиритного концентрата в качестве инокулята была использована также ассоциация аборигенных микроорганизмов, выделенных из руды Самолазовского месторождения. При выщелачивании медно-цинкового промпродукта использовали мезофильную культуру *Acidithiobacillus ferrooxidans* ВКМ В – 458. Для получения активных штаммов культуру многократно пересеивали на исследуемых субстратах (сульфидных концентратах) до получения концентраций клеток доминирующих культур не менее 10^6 – 10^7 кл/мл.

Биоокисление золотосодержащих и медных концентратов. Биоокисление проводили в биореакторах объемом 2.5 л с объемом суспензии в них 1 л. Процесс проводили в периодическом или непрерывном (отъемно-доливном) режимах.

Химическое выщелачивание концентратов. Химическое выщелачивание концентратов проводили в аппарате с интенсивным перемешиванием. Культуральную жидкость, содержащую сульфат трехвалентного железа, для химического выщелачивания получали путем биоокисления соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ культурой *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Раствор для выщелачивания концентрата трехвалентным железом, полученным химическим способом, готовили растворением соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде.

Количественный учет микроорганизмов проводили прямым подсчетом в микроскопе с фазово-контрастным устройством «Amplival» (Carl Zeiss, Германия).

Морфологию клеток изучали в электронном микроскопе JEM-100С (Япония).

Аналитические методы. Концентрацию ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в жидкой фазе определяли методом комплексонометрического титрования, суммарную концентрацию ионов As^{3+} и As^{5+} в жидкой фазе определяли методом йодометрического титрования и рассчитывали по формуле. Содержание окисленных форм железа и мышьяка в твердой фазе определяли растворением осадка в 5%-ной соляной кислоте в течение 24 часов при интенсивном

перемешивании и температуре 28°C и последующим анализом жидкой фазы. Содержание сульфидных элементов после отмывки осадка в 5% растворе HCl определяли флуоресцентным рентгенорадиометрическим методом. Содержание золота в твердой фазе определяли пробирным анализом. Степень извлечения золота определяли сорбционным цианированием осадков.

Молекулярно-генетические методы. Осаждение и промывание биомассы, а также выделение нативной хромосомной ДНК проводили по модифицированному методу Шварца и Кантора. Содержание Г+Ц пар в ДНК определяли методом термической денатурации, используя саморегистрирующий спектрофотометр. Структуру хромосомной ДНК анализировали методом пульс-электрофореза. Амплификацию и секвенирование генов 16S рРНК проводили с использованием универсальных для большинства прокариот праймеров. Амплификацию проводили на приборе «Cetus 480» («Perkin Elmer», Швеция). Продукты ПЦР анализировали электрофорезом в 1%-ном геле агарозы. Секвенирование фрагментов генов 16S рРНК проводили согласно методу Сэнгера. Построение бескорневого филогенетического дерева проводили с помощью методов, реализованных в пакете программ TREECON.

Термодинамический метод исследований. Для оценки состояния поверхности сульфидных минералов применялся термодинамический метод анализа. Выбраны наиболее термодинамически вероятные реакции окисления арсенопирита, рассчитаны равновесия основных продуктов реакций в водной фазе, построена диаграмма состояния арсенопирита в процессе его окисления (диаграмма Пурбе в координатах Eh–рН). Проведен анализ термодинамической вероятности образования тех или иных соединений в процессах биоокисления арсенопирита с использованием этой диаграммы.

Электрохимические и рентгенографические исследования. Для измерения электродного потенциала арсенопирита был использован арсенопиритный электрод, изготовленный из природных монокристаллов. Для определения кристаллического строения продуктов окисления арсенопирита, сфалерита и элементной серы проводилось рентгенографическое исследование порошкообразных образцов на установке УРС–50 (USSR) в железном излучении и при щелях 0,5 и 0,25 мм. По рентгенограммам проводили расчеты параметров кристаллической решетки полученных продуктов и определяли соответствующие им соединения.

Проверка технологии на опытной установке. Для исследований двухстадийного процесса в непрерывном режиме была создана опытная установка, включающая химический реактор, отстойник для разделения суспензии на крупную и мелкодисперсные фракции, биореактор для мелкодисперсной фракции с аэрацией и перемешиванием воздухом (барботажный аппарат, вторая стадия), перистальтические насосы для организации потоков суспензии, а также отстойник для разделения твердой и жидкой фазы после барботажного аппарата (вторая стадия).

Скорость восстановления трехвалентного железа на первой стадии рассчитывалась по формуле материального баланса:

$$Q_1^{Fe} = \frac{F \cdot (C_1^{Fe}_{вых} - C_1^{Fe}_{вх})}{V_1} \quad (1)$$

где F – скорость потока через аппарат на первой стадии, л/ч; $C_1^{Fe}_{вых}$ и $C_1^{Fe}_{вх}$ – концентрации двухвалентного железа в жидкой фазе на выходе и на входе на первую стадию соответственно, г/л; V_1 – объем химического реактора, л.

Математико–статистический анализ данных. Для статистической оценки результатов использовали расчет усредненной дисперсии воспроизводимости:

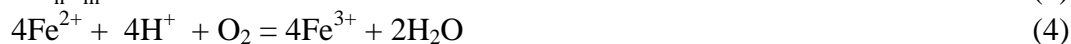
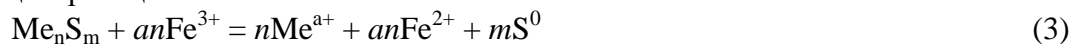
$$\sigma_{y_{ij}}^2 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{1}{\gamma-1} \sum_{i=1}^{\gamma} (y_{ij} - \bar{y}_j)^2 \quad (2)$$

где N – количество экспериментов; j – порядковый номер варианта опыта; γ – количество повторностей в каждом эксперименте; y_{ij} – значение i -той повторности j -того варианта, полученное в эксперименте; \bar{y}_j – среднее значение, определяемое в j -ом варианте эксперимента.

Глава 3. Обоснование концепции двухстадийного бактериально-химического окисления сульфидных концентратов и ее экспериментальная проверка

3.1 Анализ существующей одностадийной технологии биоокисления сульфидных концентратов и обоснование перспективности двухстадийного бактериально-химического процесса

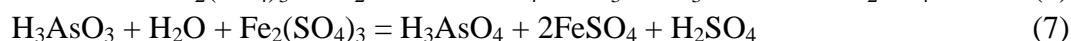
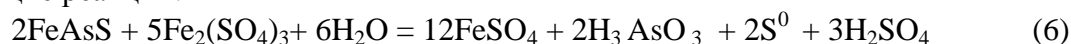
Рядом исследователей было показано, что некоторые сульфидные минералы Me_nS_m более активно окисляются ионами трехвалентного железа, чем микроорганизмами. В присутствии Fe^{3+} роль бактерий в окислении сульфидов заключается в основном в окислении ионов двухвалентного железа и элементарной серы, которые образуются по следующим реакциям:



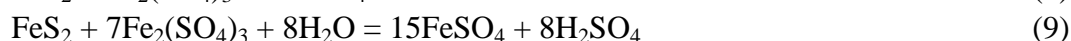
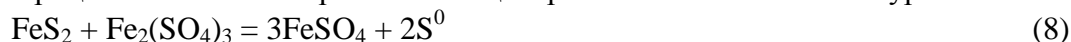
где a – валентность металлов в сульфидном минерале, n и m – стехиометрические коэффициенты соответственно для металла и серы в сульфидном минерале.

При этом реакция (3) является чисто химической, а реакции (4) и (5) катализируются ферментными системами бактерий.

Данные химического анализа растворов и осадков выщелачивания арсенопиритных концентратов показывают, что в ходе биоокисления происходят следующие реакции:



Процесс окисления пиритного концентрата может описываться уравнениями:



Анализ реакций (3 – 9) указывает на то, что в процессе выщелачивания (окисления) всех сульфидных минералов большую роль играют ионы Fe^{3+} и SO_4^{2-} , которые являются продуктами биокатализа при биоокислении сульфидных минералов и образуют соль $Fe_2(SO_4)_3$.

Традиционно процесс бактериального выщелачивания (биоокисления) проводят таким образом, что все реакции протекают в одном аппарате. При этом эффективность данного одностадийного процесса лимитируется рядом факторов: плотностью суспензии, концентрацией в ней растворенных компонентов и температурой процесса.

Для химических реакций и реакций с участием микроорганизмов оптимальные условия не совпадают. Так, скорость химической реакции возрастает с увеличением температуры и плотности твердой фазы, а для реакций биоокисления существуют оптимальная температура и плотность твердой фазы, которые зависят от используемой культуры микроорганизмов. При этом для мезофильных культур оптимальная температура 30°C, а для умеренно термофильных – от 39 до 50°C. Плотность твердой

фазы выше 10%, как правило, отрицательно влияет на окислительную способность микроорганизмов.

Нами была предложена концепция бактериально-химического окисления сульфидных концентратов, заключающаяся в разделении процесса выщелачивания на химическую стадию и стадию биоокисления. При этом на химической стадии предполагалось обеспечение как максимально аппаратурно-возможной температуры, так и плотности, и использование в качестве окислителя раствора сульфата трехвалентного железа, полученного на биологической стадии. В процессе химического окисления концентратов может разрушаться поверхностная кристаллическая структура сульфидных минералов. Мы предположили, что это позволит интенсифицировать последующее биоокисление сульфидного сырья. На биологической стадии, где происходит окисление бактериями всех поступающих с первой стадии продуктов, образуется активный окислитель сульфидных минералов – раствор, содержащий ионы Fe^{3+} и серную кислоту (реакции 4, 5).

Для обоснования концепции был исследован механизм биоокисления сульфидных минералов с помощью термодинамических и рентгенографических методов.

При экспериментальной проверке предложенной концепции для получения золота из сульфидных концентратов проведена последовательно стадия химического выщелачивания (окисления) культуральной жидкостью, полученной в лабораторных условиях при окислении ионов Fe^{2+} микроорганизмами, а также стадия биоокисления концентратов. После стадии биоокисления жидкая фаза использовалась для химического выщелачивания концентратов, а из твердой фазы проводилось извлечение золота цианированием.

При экспериментальной проверке предложенной концепции для получения цветных металлов из медно-цинкового некондиционного концентрата (промпродукта) и медных концентратов на химической стадии выщелачивалось основное количество цветных металлов. При этом на стадии биоокисления была проведена регенерация окислителя для химической стадии и довыщелачивание цветных металлов из твердой фазы. Это позволит исключить ингибирование процесса биоокисления повышенными концентрациями цветных металлов из-за возможности их удаления после химической стадии при реализации технологии в промышленном варианте. Для выделения цветных металлов в товарной форме из получаемых растворов предполагается использование известных технологических способов.

3.2 Термодинамический анализ состояния поверхности арсенопирита и рентгенографический анализ продуктов окисления сульфидных минералов

Известно, что основные термодинамические закономерности, характеризующие окисление сульфидных минералов, сохраняются в присутствии микроорганизмов, изменяющих лишь кинетику этих процессов. Процесс получения энергии микроорганизмами при окислении сульфидных минералов можно рассматривать как аналог электрохимических реакций. Для оценки состояния поверхности сульфидов, состав которых существенно меняется в процессе биоокисления и зависит от pH и Eh (окислительно-восстановительного потенциала), применяется термодинамический метод анализа. Основной задачей термодинамических исследований являлось сопоставление существования продуктов окисления сульфидов, полученных расчетным путем, и определенных химическими и рентгенографическими способами.

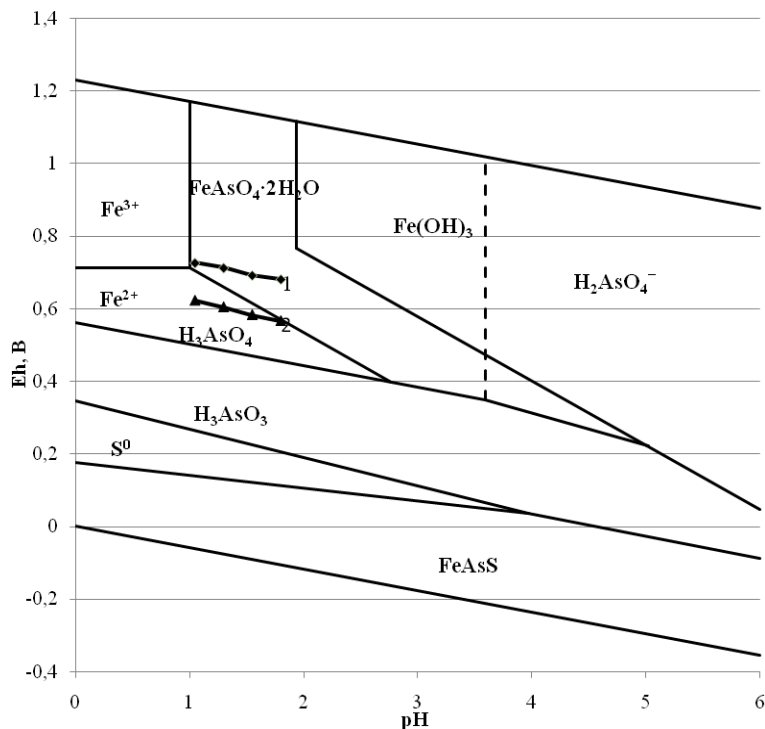


Рис. 1. Диаграмма состояния арсенопирита и результаты измерения Eh (1) раствора и электродного потенциала (ЭП) арсенопирита (2) в процессе его глубокого биоокисления

окисления арсенопирита является элементарная сера. Установлено, что в начале процесса биоокисления Eh раствора относительно невысок (0,2 – 0,3 В), и основное количество железа в нем находится в двухвалентной форме, а мышьяк – в виде мышьяковистой кислоты. При более глубоком окислении, когда pH жидкой фазы снижается до 1,6–1,4, а Eh повышается до 0,6–0,75 В, продукты окисления арсенопирита представлены в виде растворенных элементов в своей высшей валентности: H_3AsO_4 , Fe^{3+} , H_2SO_4 , а осадок в основном в виде FeAsO_4 .

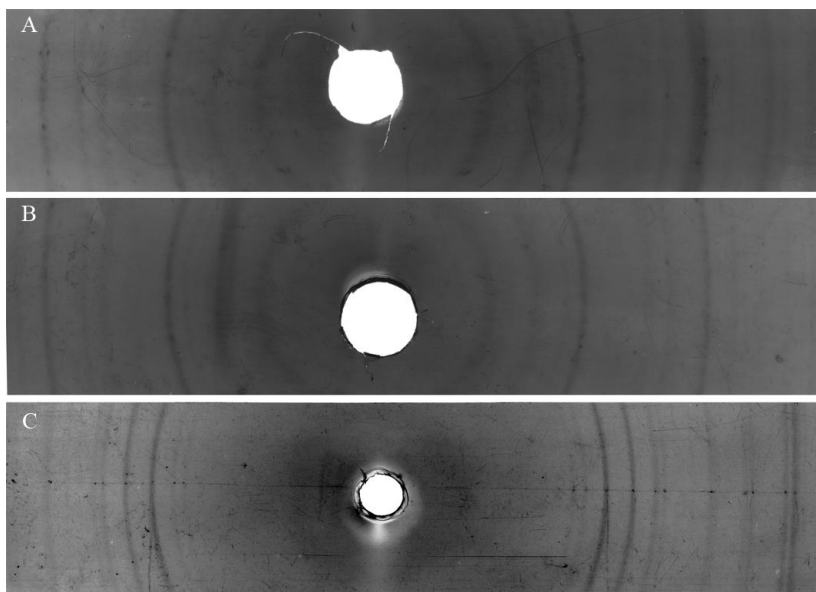


Рис. 2. Рентгенограммы поверхности арсенопиритных шлифов (А – исходный арсенопирит, В – арсенопирит после химической обработки раствором соли трехвалентного железа, С – арсенопирит после биоокисления)

Для определения граничных условий перехода одного соединения в другое проведен полный химический расчет окисления арсенопирита. Для этого составлялась и решалась система уравнений из выражения констант равновесий соответствующих реакций при условии электронейтральности. В результате была построена диаграмма состояния арсенопирита в координатах Eh – pH, которая представлена на рис.1.

Анализ диаграммы показывает, что в условиях биоокисления основным твердофазным продуктом

окисления арсенопирита является элементарная сера. Установлено, что в начале процесса биоокисления Eh раствора относительно невысок (0,2 – 0,3 В), и основное количество железа в нем находится в двухвалентной форме, а мышьяк – в виде мышьяковистой кислоты. При более глубоком окислении, когда pH жидкой фазы снижается до 1,6–1,4, а Eh повышается до 0,6–0,75 В, продукты окисления арсенопирита представлены в виде растворенных элементов в своей высшей валентности: H_3AsO_4 , Fe^{3+} , H_2SO_4 , а осадок в основном в виде FeAsO_4 .

Измерение электродного потенциала арсенопирита и Eh раствора, полученного после его глубокого биоокисления, показало, что при изменении pH от 1,5 до 2,0 значение Eh раствора изменяется от 0,74 В до 0,65 В, значение электродного потенциала от 0,62 В до 0,54 В. При наложении полученных значений на диаграмму состояния арсенопирита в процессе его биоокисления (рис. 1)

можно сделать вывод о том, что при значениях pH и Eh, которые устанавливаются в

процессе глубокого биоокисления арсенопирита, он термодинамически неустойчив и представлен продуктами своего окисления в состоянии высшей валентности.

Проведена оценка фазового состава поверхности арсенопиритных шлифов рентгенографическими методами. Изучено три образца: исходный арсенопирит, арсенопирит после окисления сернокислым окисным железом, т.е. ионами Fe^{3+} , полученными после растворения соли $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, а также после биоокисления арсенопирита культуральной жидкостью, полученной в процессе биоокисления микроорганизмами *At. ferrooxidans* ионов Fe^{2+} .

Полученные рентгенограммы приведены на рис. 2.

На основании расчетов рентгенограмм показано, что в исходном образце арсенопирит присутствовал в стабильном состоянии, и параметры его кристаллической решетки полностью соответствовали стандартным значениям. Химическое окисление арсенопирита ионами Fe^{3+} , полученными при растворении соли $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, приводило к образованию на его поверхности гетита или гидрогетита ($HFeO_2$, $HFeO_2 \cdot nH_2O$), количество которого составляло 30–40% от количества поверхностных соединений. Также присутствовало до 10% обычной элементной серы ромбической сингонии.

После биоокисления арсенопирита рентгенограмма значительно изменялась. На поверхности также присутствовал гетит (около 30%), однако количество элементной серы было значительно больше (до 50%), чем при химическом окислении. При этом кристаллическое строение этой серы значительно отличалось от обычной ромбической серы. Кроме того, из рентгенограммы видно, что поверхность арсенопирита была

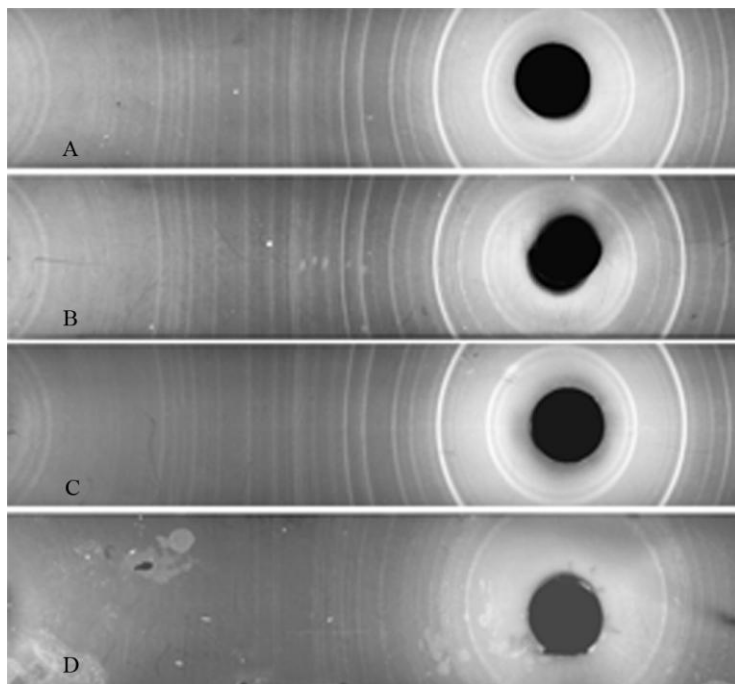


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов биоокисления сульфидных минералов и элементной серы до и после биоокисления (А – твердая фаза после окисления арсенопирита, В – твердая фаза после окисления сфалерита, С – элементная сера после биоокисления, Д – элементная сера исходная)

значительно более глубоко окислена, чем поверхность образца после окисления трехвалентным железом химической природы.

Для подтверждения полученных результатов были проведены лабораторные опыты по биоокислению микроорганизмами *At. ferrooxidans* в питательной среде, содержащей ионы Fe^{2+} , минералов – арсенопирита и, для сравнения, сфалерита (ZnS), который не содержал железа. После глубокого окисления этих минералов из суспензии была выделена твердая фаза и также проанализирована

рентгенографическим методом. Рентгенограммы представлены на рис. 3. Показано, что рентгенограммы полученных соединений абсолютно одинаковы

и не соответствуют, как и в предыдущем опыте, обычной элементной сере. Для

доказательства роли бактерий в изменении структуры элементарной серы были проведены опыты по биоокислению обычной ромбической серы в тех же условиях, что и при биоокислении арсенопирита и сфалерита. Рентгенограмма исходной серы, а также этой же серы после ее биоокисления представлены также на рис. 3.

Полученные рентгенограммы показывают, как значительно изменяется структура обычной серы после биоокисления, и ее строение становится таким же, как и строение серы, выделенной при биоокислении арсенопирита и сфалерита.

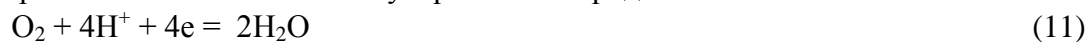
Таким образом, установлено, что микроорганизмы перед окислением серы меняют ее кристаллическую структуру, и она не зависит от окисляемого минерала. Полученный продукт биоокисления определен как элементарная сера весьма редкой разновидности, воспроизводящей бета-модификацию селена. Похожее соединение было выделено в Португалии из горячих серных источников, в которых возможно присутствие используемых при биоокислении микроорганизмов.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что начальная стадия биоокисления сульфидных минералов сопровождается образованием на их поверхности элементарной серы, которая является основным твердофазным продуктом их окисления. Кристаллическая структура этой серы отличается от ее стандартной ромбической модификации, и она может быть названа бета – модификацией, в образовании которой, возможно, принимают участие продукты метаболизма микроорганизмов.

Нарушение поверхностной структуры сульфидов при взаимодействии с ними ионов Fe^{3+} (реакция 3) может ускорить переход в раствор двухвалентного железа, образование элементарной серы и увеличить поток электронов с поверхности в раствор. Для арсенопирита это может быть выражено реакцией:



Электроны с поверхности арсенопирита переносятся бактериями с помощью своих ферментных систем на молекулярный кислород:



Рентгенограмма продуктов биоокисления поверхности арсенопирита (рис.2) позволяет сделать вывод о том, что реакция 10 протекает наиболее интенсивно при использовании в качестве окислителя арсенопирита ионов Fe^{3+} (или соединений, в которые входит ион Fe^{3+}), полученных путем биокатализа.

Для экспериментальной проверки представленных предположений были проведены исследования стадий химического выщелачивания (окисления) и последующего биоокисления, которые являются основными элементами двухстадийной технологии, на золотосодержащих арсенопиритных и пиритном сульфидных концентратах. Проведено также сравнение эффективности предлагаемого процесса с традиционной одностадийной технологией.

3.3 Стадия химического выщелачивания (окисления) арсенопиритных и пиритных золотосодержащих концентратов

Стадия химического выщелачивания была исследована в периодическом режиме.

В качестве объектов исследований использовали образцы арсенопиритных и пиритного концентратов, которые подвергали химическому выщелачиванию (окислению) культуральной жидкостью, полученной после окисления соединений двухвалентного железа микроорганизмами. Химическое выщелачивание проводили при различных концентрациях ионов Fe^{3+} , pH, температурах и плотности твердой фазы. Проводили также выщелачивание при температуре 80°C арсенопиритного концентрата ионами Fe^{3+} , полученными после растворения соли $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Процесс проводили до полного

восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} . Оценку эффективности окисления проводили по скорости накопления ионов Fe^{2+} и по скорости снижения концентраций Fe^{3+} в жидкой фазе, а также по химическому составу твердой фазы.

Показано, что оптимальная концентрация $Fe^{3+}_{исх}$ составила 22 – 25 г/л, плотность твердой фазы около 20%, рН от 1,2 до 1,3 при температуре выщелачивания 80°C. При этих технологических параметрах степень окисления сульфидных минералов в концентратах максимальна (табл. 1). Химическое выщелачивание арсенопиритного концентрата при 80°C в течение 105 мин позволило достичь степени окисления сульфидных минералов железа 64,3, сульфидов мышьяка – 31,1, сульфидов сурьмы – 27,1, а сульфидной серы из всех сульфидных минералов – 45,4%. Химическое выщелачивание пиритного концентрата в течение 420 минут (7 часов) позволило достичь степени окисления сульфидных минералов железа всего 21,2, а сульфидной серы из этих минералов – 25,8 %.

Показано, что на скорость изменения концентраций ионов железа наиболее существенное влияние оказывает температура выщелачивания (табл. 1). При этом установлено, что эффективность использования на стадии химического выщелачивания соединений Fe^{3+} , полученных с помощью микроорганизмов, значительно выше, чем применение сульфата трехвалентного железа, полученного химическим путем. Скорость накопления Fe^{2+} и снижения Fe^{3+} в первом случае составили 38,4 и 28,0 г/л·час, а во втором случае – всего 18,1 и 19,8 г/л·час при температуре химического выщелачивания 80°C.

Таблица 1. Влияние условий химического выщелачивания на скорость накопления ионов Fe^{2+} , скорость восстановления Fe^{3+} и степень окисления основных сульфидных минералов арсенопиритного и пиритного концентратов (условия выщелачивания – рН_{исх}=1,2–1,3, E_{исх}=0,81–0,85 В, содержание твердой фазы – 20%, концентрация $Fe^{3+}_{исх}$ = 22 – 25 г/л)

Условия выщелачивания	Скорость изменения концентраций, г/л час		Степень окисления сульфидных форм основных элементов после химического выщелачивания, %			
	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe	As	Sb	S
Арсенопиритный концентрат, время выщелачивания 105 мин						
t=50°C	9,4	6,7	–	–	–	–
t=65°C	23,8	16,8	–	–	–	–
t=80°C	38,4	28,0	64,3	31,1	27,1	45,4
t=80°C*	18,1	19,8	–	–	–	–
Пиритный концентрат, время выщелачивания 420 мин						
t=80°C	3,1	2,2	21,8	–	–	25,8

*выщелачивание проводилось раствором соли $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$

Зависимость скорости изменения концентраций ионов железа при химическом выщелачивании арсенопиритного и пиритного концентратов от времени процесса представлено на рис. 4 и 5.

Показано, что при проведении химического выщелачивания при 80°C арсенопиритного концентрата раствором, содержащим соединения трехвалентного железа, полученные путем биокатализа, процесс протекал наиболее эффективно в первые 100–120 минут, затем его скорость монотонно снижалась (рис. 4). При этом скорость

накопления ионов Fe^{2+} (1) изменялась с 208 г/л час в первые минуты до 14 г/л час после 120 мин процесса.

При выщелачивании при 80°C пиритного концентрата раствором, содержащим соединения трехвалентного железа, полученные также путем биокатализа, наблюдали те же закономерности, что и при выщелачивании арсенопиритного. Однако значения скоростей накопления Fe^{2+} при этом были значительно ниже, чем при химическом выщелачивании арсенопиритного концентрата, и они изменялись от 35 до 3,4 г/л час за 300 минут (рис. 5).

Полученные результаты свидетельствовали о том, что эффективность химического выщелачивания арсенопиритного концентрата значительно выше, чем выщелачивания пиритного концентрата.

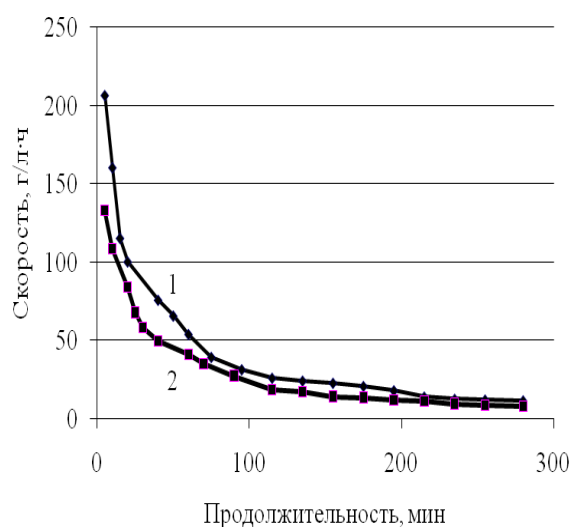


Рис. 4. Зависимость скорости накопления Fe^{2+} (1) и скорости убыли Fe^{3+} (2) от времени в процессе химического выщелачивания арсенопиритного концентрата (80°C , 20% твердой фазы)

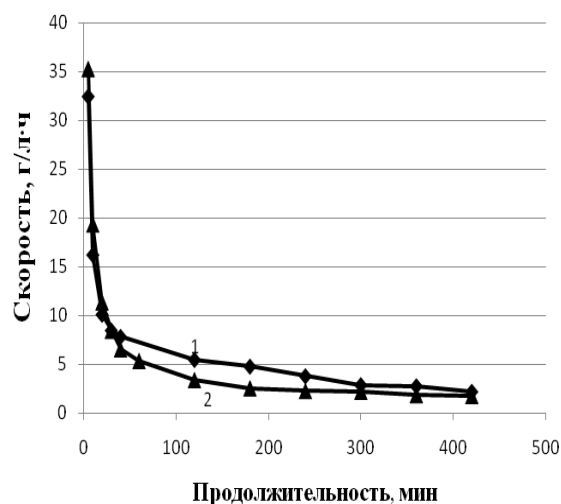


Рис. 5. Зависимость скорости накопления Fe^{2+} (1) и скорости убыли Fe^{3+} (2) от времени в процессе химического выщелачивания пиритного концентрата (80°C , 20% твердой фазы)

Глава 4. Изучение процессов биоокисления арсенопиритных концентратов в периодическом режиме

Для исследования влияния стадии химического выщелачивания на последующее биоокисление было проведено изучение одностадийного (контрольного) и двухстадийных (опытных) процессов в периодическом режиме.

Проведено исследование влияния химического выщелачивания арсенопиритного концентрата культуральной жидкостью, полученной после окисления соединений двухвалентного железа микроорганизмами, и раствором соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на эффективность процесса последующего его биоокисления при $39 - 40^\circ\text{C}$ в периодическом режиме. Основным показателем эффективности процесса биоокисления являлась концентрация ионов мышьяка в жидкой фазе, которая характеризовала разрушение основного золотосодержащего минерала – арсенопирита FeAsS . Результаты по изменению суммарной концентрации ионов мышьяка в процессе биоокисления концентрата после его выщелачивания на первой стадии в 4-х различных режимах представлены на рис. 6 и в табл. 2.

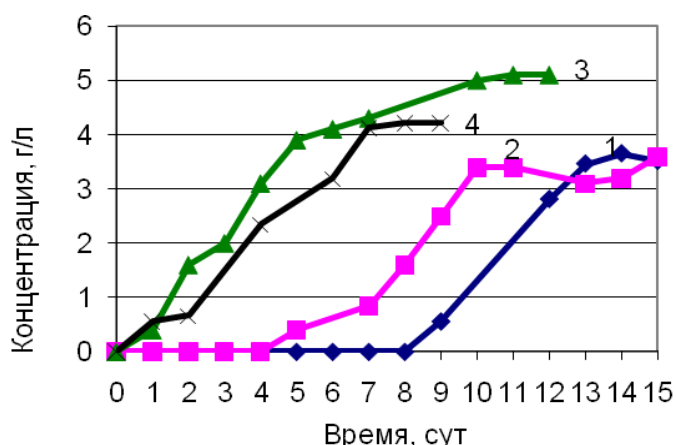


Рис.6. Изменение суммарной концентрации ионов мышьяка в жидкой фазе при биоокислении арсенопиритных концентратов: исходного (1), химически выщелоченного культуральной жидкостью при 50°C (2) и 80°C (3), химически выщелоченного раствором соли Fe₂(SO₄)₃·9H₂O при 80°C (4)

При выщелачивании исходного концентрата наблюдалась максимальная лаг-фаза, и окисление арсенопирита начиналась только с девятого суток биоокисления. Химическое выщелачивание концентрата культуральной жидкостью при 50°C снижало лаг-фазу до 4-х суток, а при 80°C – практически до 0. При этом средняя скорость накопления мышьяка в растворе в контрольном процессе составила 0,26 г/л сут, а в наиболее эффективном опытном (кривая 3, рис.7) – 0,53 г/л сут при повышении степени окисления арсенопирита с 76,6 за 15 суток до 93,3% за 12 суток.

Таблица 2. Основные результаты биоокисления исходного и химически выщелоченных культуральной жидкостью при 50 и 80°C арсенопиритных концентратов

Температура химического выщелачивания, °C		Контроль	50	80	80*
Выход осадка, %		91,0	84,7	67,6	130
Степень окисления, %	Fe	84,9	88,1	94,0	61,1
	As	76,6	91,7	93,3	80,8
	Sb	61,7	68,1	73,0	56,7
Средняя скорость окисления мышьяка, г/кг·сут		2,72	3,26	4,14	4,06
Средняя скорость накопления мышьяка в растворе, г/л·сут		0,26	0,34	0,53	0,50
Расход серной кислоты на стадии биоокисления, кг/т		176	80	16	43

*химическое выщелачивание проводилось раствором соли Fe₂(SO₄)₃·9H₂O

Это можно объяснить тем, что при химическом выщелачивании происходит в первую очередь окисление пирротина:



Затем происходит выщелачивание арсенопирита по реакции (6). При этом пирротин разрушается практически полностью, арсенопирит – частично (табл. 2). Изменение поверхностной структуры арсенопирита, как показано на рентгенограмме (рис. 2), облегчает его биоокисление. Следует отметить, что использование на первой стадии химического выщелачивания при 80°C раствора сульфата трехвалентного железа, полученного при растворении соли, практически не привело к повышению эффективности последующего биоокисления. Степень окисления сульфидных форм мышьяка составила всего 80,0%, что близко к контрольному варианту (76,6%), сульфидных форм железа – всего 61,1%, что ниже контрольного варианта (84,9%). При проведении химического выщелачивания культуральной жидкостью при 50°C степень окисления сульфидных форм

мышьяка и железа на стадии биоокисления составила 91,7 и 88,1% что значительно выше, чем при использовании раствора соли сульфата трехвалентного железа на первой стадии при 80°C (табл.2).

Таким образом, показано, что концентрат после химической стадии выщелачивания более эффективно окислялся на последующей стадии биоокисления. При этом активное биоокисление арсенопирита после его химического выщелачивания при 80°C начиналось в первые же сутки, в то время как при биоокислении исходного концентрата в начале процесса наблюдалась длительная лаг-фаза (8 суток). При этом культуральная жидкость, содержащая соединения трехвалентного железа, более эффективно «готовит» концентрат к биоокислению, чем раствор соли $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, полученный химическим путем. Поэтому все последующие исследования проводились только с культуральной жидкостью, содержащей соединения трехвалентного железа.

Глава 5. Изучение процессов одностадийного и двухстадийного бактериально-химического окисления арсенопиритного и пиритного концентратов в отъемно-доливном режиме

Проводились сравнительные исследования влияния стадии химического выщелачивания золотосодержащих концентратов на эффективность последующего биоокисления в отъемно-доливном режиме, имитирующем непрерывный процесс. Химическое выщелачивание осуществлялось при 80°C, биоокисление – при 39 – 40°C. Для пиритного концентрата одностадийный (контрольный) процесс протекал 36 суток, а двухстадийный процесс – всего 5 суток.

Результаты измерения удельной скорости биоокисления сульфидных форм железа

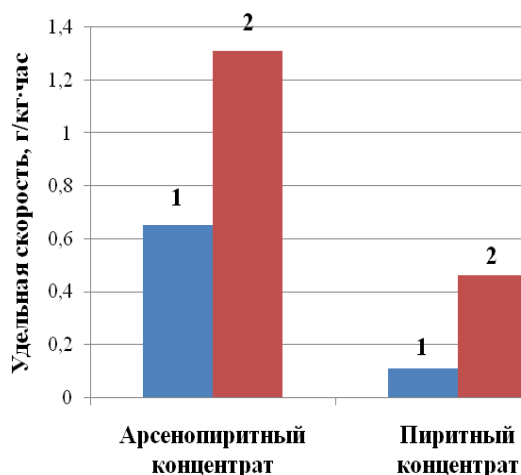


Рис. 7. Удельная скорость биоокисления железа из сульфидных минералов в арсенопиритном и пиритном концентратах в контрольном, одностадийном (1) и в опытном, двухстадийном (2) процессах бактериально-химического окисления

из минералов арсенопиритного и пиритного концентратов (по анализу твердой фазы) в контрольном и опытном процессах представлены на рис.7.

Показано, что применение двухстадийного процесса позволило пиритному концентрату несколько приблизиться к арсенопиритному по удельной скорости биоокисления сульфидного железа – основного элемента, входящего во все сульфидные минералы обоих концентратов. При этом разница в скоростях в контрольных процессах достигает почти 6 раз, а разница в опытных процессах всего 2,8 раза.

Таким образом, стадия химического выщелачивания позволила значительно повысить эффективность последующего биоокисления обоих концентратов, особенно пиритного. Полученные результаты согласуются с рядом окисляемости сульфидных минералов, свидетельствующем о том, что из всех сульфидов наиболее трудноокисляемым является пирит.

Обобщающие результаты по степени окисления арсенопирита и пирита, а также извлечению золота цианированием в контрольном и опытном процессах биоокисления золотосодержащих концентратов представлены в табл. 3. Показано, что извлечение

золота цианированием из арсенопиритного концентрата в контрольном процессе составило 67,8 и 82,4% (время биоокисления 96 и 192 час), а в опытном 93,0 и 94,1 % соответственно.

Таблица 3. Извлечение золота и степень окисления сульфидных минералов из исходных арсенопиритного и пиритного концентратов и осадков (кеков) биоокисления в контрольном (одностадийном) и опытном (двухстадийном) процессах в отъёмно-доливном режиме.

Параметры	Исходный концентрат	Опытный процесс		Контрольный процесс	
Арсенопиритный концентрат					
Время процесса, час	0	96	192	96	192
Извлечение Au, %	57,0	93,0	94,1	67,8	82,4
Степень окисления арсенопирита, %	0	92,8	97,2	38,4	59,7
Пиритный концентрат					
Время процесса, час	0	120		864	
Извлечение Au, %	6,0	76,9		73,1	
Степень окисления пирита, %	0	54,3		45,8	

Двухстадийный процесс биоокисления пиритного концентрата продолжался в течение 120 часов (5 суток), извлечение золота цианированием составило 76,9 %. Одностадийный процесс биоокисления пиритного концентрата продолжался 864 часа (36 суток), а извлечение золота было на 3,8 % ниже. Данные параметры являются неприемлемыми для промышленной технологии.

Таким образом, показано, что время эффективного биоокисления арсенопиритных концентратов в двухстадийном процессе снижается в 2 раза при повышении извлечения золота цианированием более чем на 10%, а пиритного концентрата – в 7 раз. Поэтому пиритные концентраты, как и арсенопиритные, могут рассматриваться как сырье для производства золота по предложенной технологии.

Глава 6. Идентификация доминирующих штаммов в процессе биоокисления концентратов

В посевной культуре, полученной из производственных биореакторов Олимпиадинской фабрики, доминировали известные штаммы рода *сульфобацилл* НТ-1 и S-5. Оба этих штамма отличались по своим фенотипическим и генотипическим свойствам (рис. 8 – 10). Для определения доминирующего штамма микроорганизмов в наиболее эффективном процессе двухстадийного бактериально-химического окисления золотомышьякового концентрата были проведены микробиологические и молекулярно-биологические исследования.

На рис. 10 представлены профили фрагментов хромосомной ДНК трех штаммов *сульфобацилл*, которые присутствовали в пульпе при биоокислении золотомышьяковых концентратов.

В процессе биоокисления исходного арсенопиритного концентрата доминировал ранее выделенный штамм “*S. olympiadicus*” S-5. В процессе биоокисления химически выщелоченного пиритного концентрата преобладал ранее описанный штамм

S. thermosulfidooxidans НТ-1. Штамм НТ-4, доминирующий в процессе биоокисления химически выщелоченного арсенопиритного концентрата, идентифицирован как новый штамм *S. thermosulfidooxidans*. Это первый среди штаммов *S. thermosulfidooxidans*, обладающий жгутиком (рис. 11).



Рис. 8. Морфология клеток штамма *S. thermosulfidooxidans* НТ-1

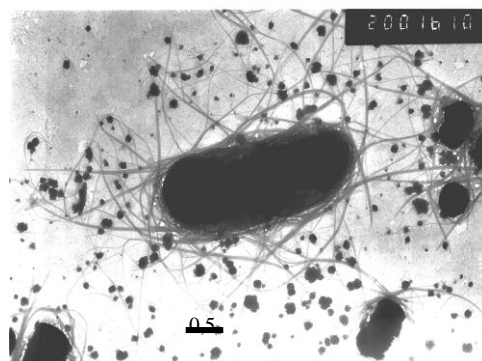


Рис. 9. Морфология клеток штамма "*S. olympiadicus*" S-5

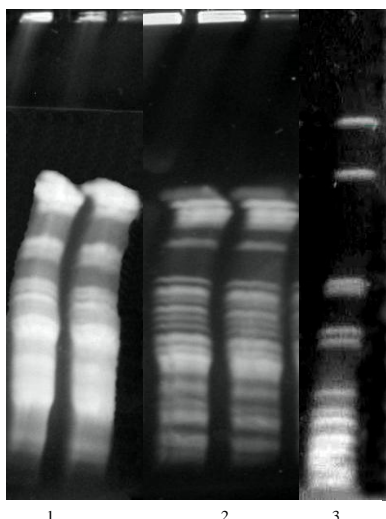


Рис. 10. Профили фрагментов хромосомной ДНК штаммов сульфобацилл: 1 – НТ-1, 2 – НТ-4, 3 – S-5. Условия пульс-электрофореза: напряжение 13 В/см, температура 10°C, время пульса 10 с, продолжительность 65 ч

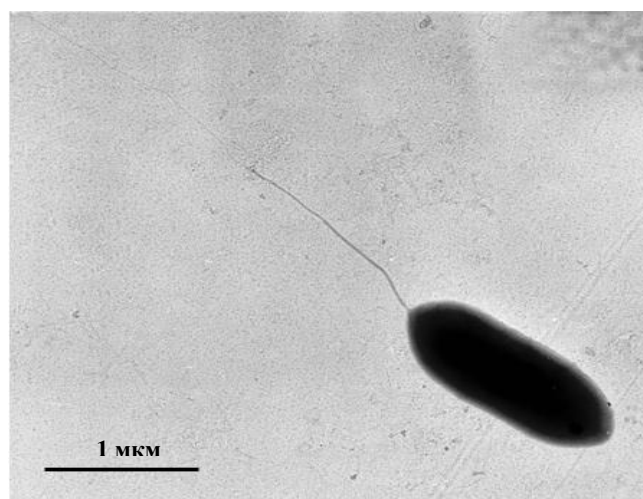


Рис. 11. Морфология клеток штамма *S. thermosulfidooxidans* НТ-4

Таким образом, установлена смена доминирующего штамма S-5 в контрольном процессе на новый штамм НТ-4 при биоокислении химически выщелоченных концентратов (модификации энергетического субстрата) в двухстадийном выщелачивании золотомышьякового концентрата.

Глава 7. Разработка технологии двухстадийного бактериально-химического окисления (выщелачивания) медно-цинковых и медных концентратов и ее проверка на опытной установке

Предложенная технология бактериально-химического окисления золотосодержащих концентратов, испытанная в периодических условиях и в отъемно-доливном режиме при 39 – 40°C, является наиболее легко адаптируемой к имеющемуся промышленному производству золота из концентратов коренных руд. При получении цветных металлов из сульфидных концентратов необходима ее модификация. Целевым продуктом бактериально-химического окисления (выщелачивания) в этом процессе

является раствор сульфатов металлов, выделение которых из жидкой фазы целесообразно организовать между первой и второй стадиями процесса. Это позволит исключить ингибирование биоокисления повышенными концентрациями цветных металлов. При наличии золота, что характерно для большинства концентратов, полученных из полиметаллических руд России, его извлечение после биоокисления производится так же, как описано выше.

Для двухстадийного бактериально-химического окисления сульфидного сырья цветных металлов была создана опытная установка, описание которой приведено ранее.

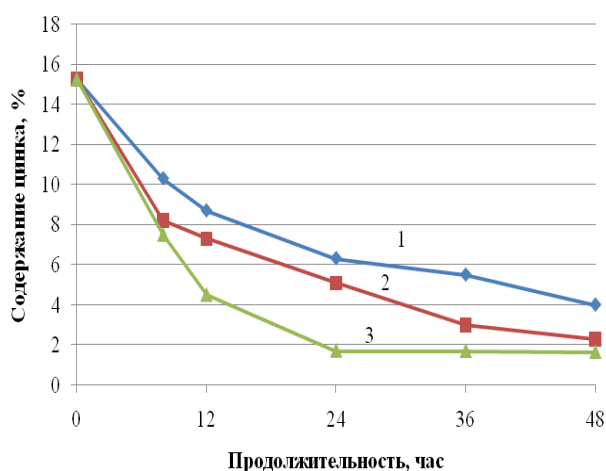
7.1. Испытания двухстадийного выщелачивания медно-цинкового концентрата с регенерацией окислителя мезофильными бактериями

Медно-цинковый концентрат (промпродукт) был получен в производственных условиях на Учалинском горно-обогатительном комбинате. Данный концентрат являлся некондиционным для его переработки традиционными пирометаллургическими способами. Поэтому для получения из него цинка и меди представляло интерес использование процессов биовыщелачивания. Ранее на комбинате были проведены испытания традиционной одностадийной технологии биовыщелачивания этого промпродукта с использованием мезофильных микроорганизмов *At. ferrooxidans*. Поэтому нами для сравнения с ранее испытанным процессом была выбрана также мезофильная культура.

В лабораторных условиях был проведен процесс адаптации музейной мезофильной культуры к промпродукту, наработана активная культура, которая была засеяна в биореактор. После получения в биореакторе культуральной жидкости с концентрацией Fe^{3+} 10 г/л были определены параметры первой стадии химического выщелачивания, обеспечивающие минимальное содержание цинка в твердой фазе (кеке выщелачивания).

Испытание первой стадии выщелачивания

Для определения влияния скорости потока жидкой фазы на скорость выщелачивания изменяли проток через аппараты с 0,74 до 4,41 ч⁻¹ при температуре 60 – 65°C и плотности твердой фазы 20 %. Показано, что проток около 2,94 ч⁻¹ можно считать оптимальным для процесса выщелачивания в этих экспериментальных условиях. При этом протоке при температуре 75°C наблюдалась максимальная скорость прироста ионов Fe^{2+} – 25,3 г/л ч. Показано, что увеличение плотности твердой фазы с 20 до 35 % при этих условиях увеличивало скорость прироста Fe^{2+} до 40,3 г/л ч.



Данные по динамике выщелачивания цинка из твердой фазы при скорости протока 2,94 ч⁻¹ и температурах 50, 60, и 75°C при плотности твердой фазы 35 % представлены на рис.12.

Показано, что наиболее глубокое окисление сфалерита происходило при 75°C уже в первые сутки выщелачивания, и содержание цинка в твердой фазе снижалось с 15,25% до 1,72%. При увеличении времени выщелачивания до 2-х суток при 75°C содержание цинка

Рис. 12. Динамика выщелачивания цинка из твердой фазы при протоке 2,94 ч⁻¹ температурах: 50 (1), 60 (2) и 75°C (3)

изменялось незначительно – с 1,72 до 1,65%.

Таким образом, для проведения испытаний в непрерывных условиях на опытной установке на первой стадии выщелачивания в химическом реакторе поддерживали температуру 75⁰С при протокe через аппараты около 2,94 ч⁻¹ при плотности твердой фазы около 35 %.

Испытания по двухстадийному выщелачиванию медно-цинкового концентрата (промпродукта) на опытной установке

Испытания по двухстадийному выщелачиванию проводили на опытной установке в непрерывном режиме при концентрации Fe³⁺ на входе на первую стадию около 10 г/л при рН 1,6. Для окисления продуктов реакций, полученных на первой стадии процесса – иона Fe²⁺ и S⁰, а также мелкодисперсной фракции сульфидных минералов, в биореактор на второй стадии была внесена мезофильная культура бактерий *At. ferrooxidans* (5·10⁶ кл/мл), адаптированная к выщелачиваемому продукту. Бактерии должны были обеспечивать полную регенерацию окислителя – культуральной жидкости, содержащей трехвалентное железо, при температуре около 30⁰С и достаточно полное выщелачивание цветных металлов из твердой фазы.

Результаты анализа продуктов, полученных в процессе испытаний двухстадийной технологии бактериально-химического выщелачивания, представлены в табл. 4.

Таблица 4. Содержание основных компонентов в осадках (кеках) при двухстадийном выщелачивании медно-цинкового промпродукта на опытной установке

Продукты	Химический состав, %						Выход осадков, %
	Zn	Cu	Fe	S _{общ}	S ⁰	S _{сульфатн}	
Исходный промпродукт	15,25	1,50	33,50	48,80	0	0	100
Осадок после 8 ч выщелачивания на первой стадии	7,8	1,3	37,4	45,8	1,84	1,07	98
Осадок после 24 ч выщелачивания на первой стадии	1,33	0,77	38,30	44,20	6,13	2,90	106,6*
Осадок после второй стадии (биоокисления)	1,03	0,34	30,02	20,05	1,92	9,80	2,2

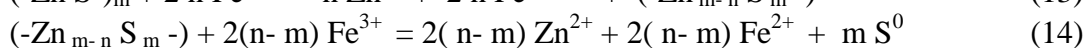
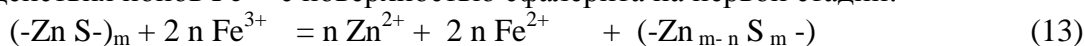
*Увеличение выхода связано с выпадением в осадок ярозита

Извлечение цинка в раствор при этом составило 93,0 %, а меди 68,8 %.

Сравнение предложенного двухстадийного процесса с одностадийным, при котором все реакции протекают одновременно при температуре 30⁰С при плотности 20 % твердой фазы в присутствии мезофильных бактерий, показало следующее. Время процесса выщелачивания снижалось со 100 до 24 ч, извлечение цинка в раствор (целевой продукт при выщелачивании) повышалось с 70 до 93%, меди – с 30 до 68,8%. Осадки (кеки) после выщелачивания с содержанием цинка 1,33 и 1,03% и меди с содержанием 0,77 и 0,34% могут быть сброшены в отвал, т.к. по содержанию цветных металлов они соответствовали требованиям, предъявляемым к отходам такого типа.

Анализ механизмов первой и второй стадий бактериально-химического выщелачивания в непрерывном режиме

Полученные результаты можно объяснить на основании уравнений взаимодействия ионов Fe³⁺ с поверхностью сфалерита на первой стадии:



где $(-Zn S-)_{m}$ – условное обозначение фрагмента поверхности сфалерита, $(-Zn_{m-n} S_{m-n})$ – фрагмент поверхности с нарушенной структурой, который может отслаиваться, образуя мелкодисперсную фракцию с повышенным содержанием в ней серы.

Реакция (14) протекала наиболее активно в первые часы процесса, т.к. за первые 8 часов скорость снижения содержания цинка в твердой фазе составила $0,93 \% \text{ ч}^{-1}$, а накопление элементарной серы – всего $0,24 \% \text{ ч}^{-1}$. В последующие часы реакции (14) и (15) протекали параллельно, и скорость снижения содержания цинка в твердой фазе уменьшалась до $0,40 \% \text{ ч}^{-1}$, а серы несколько увеличивалась – до $0,27 \% \text{ ч}^{-1}$.

На второй стадии процесса протекала только реакция (15) параллельно с реакциями (4) и (5), а накопление сульфатной серы в кеке после биоокисления свидетельствовало о реакции образования ярозита:



где $\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}_3\text{O}^+$

По такому же механизму выщелачивалась медь из халькопирита, суммарная реакция окисления которого может описываться уравнением:



m – количество ионов, участвующих в гетерогенных окислительно-восстановительных реакциях.

Двухстадийный процесс обеспечивал селективный переход в раствор цветных металлов, а железо и сера оставались преимущественно в осадке. При этом после стадии химического выщелачивания разделение крупной и мелкодисперсной фракций в отстойнике позволило направить на стадию биоокисления благоприятный субстрат для бактерий. Доказательством этого факта служило наиболее низкое содержание цветных металлов и элементарной серы в осадке после второй стадии и наиболее высокое содержание серы сульфатной (табл. 4). Следует отметить, что значение pH на второй стадии не превышало 1,75, что связано с биоокислением серы наряду с ионами железа.

Концентрация цинка в продуктивном растворе достигала 11,2 г/л, а меди – около 1 г/л, которые не оказывали ингибирующего влияния на используемую культуру и были достаточны для последующего выделения цветных металлов в товарной форме.

Скорость регенерации ионов Fe^{3+} составила около 1 г/л ч, т.к. на выходе из биореактора все железо было трехвалентным. За время испытаний культура обеспечивала степень регенерации ионов Fe^{3+} практически на 100%

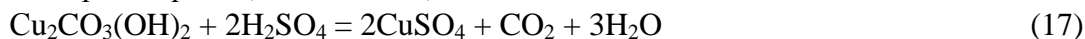
7.2. Испытания двухстадийного выщелачивания медного концентрата с регенерацией окислителя умеренно термофильными бактериями

Медный концентрат был получен из сложной сульфидно-окисленной руды Удоканского месторождения в лабораторных условиях. В настоящее время не имеется эффективной технологии его переработки, т.к. традиционный одностадийный процесс к богатым медным концентратам не может применяться из-за токсичности ионов меди в концентрации выше 10 г/л для всех исследуемых культур. При этом в двухстадийной технологии высокое извлечение меди может достигаться при ее концентрации на второй стадии не более 5 г/л из-за более низкой плотности твердой фазы, а также возможности ее удаления из раствора перед стадией биоокисления.

7.2.1 Исследование процесса выщелачивания меди в периодических условиях

На медном концентрате № 1 с содержанием меди 37,2 % в сульфидно-окисленной форме было установлено, что для реализации двухстадийной технологии необходима его предварительная кислотная обработка. Проведенные исследования показали, что

окисленные формы меди наиболее эффективно растворялись при рН 1,2. При этом происходило растворение, в частности, малахита:



В процессе кислотной обработки концентрата за 20 часов было выщелочено 40,6% меди и получен раствор с концентрацией меди 30,4 г/л, что достаточно для ее выделения электролизом.

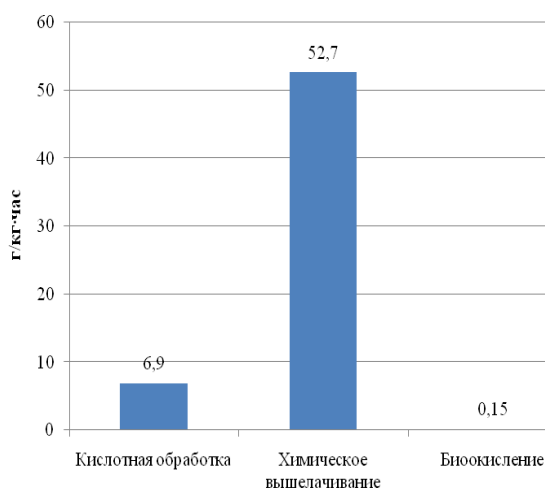


Рис. 13. Удельная скорость выщелачивания меди из медного концентрата №1 на различных стадиях процесса бактериально-химического выщелачивания при использовании умеренно термофильных культур на стадии биоокисления

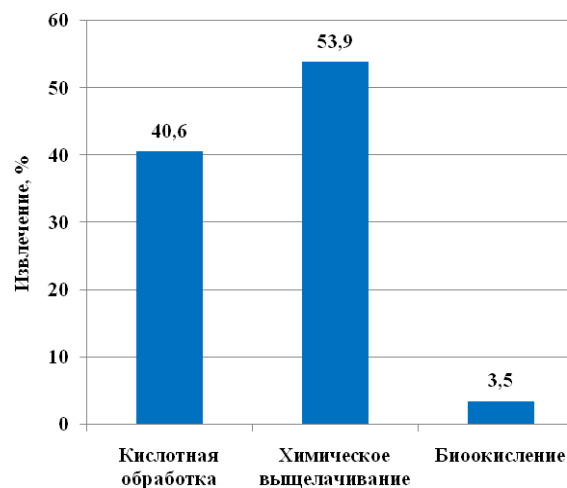


Рис. 14. Извлечение меди из медного концентрата №1 на различных стадиях процесса бактериально-химического выщелачивания при использовании умеренно термофильных культур на стадии биоокисления

На последующей стадии высокотемпературного химического выщелачивания культуральной жидкостью, содержащей трехвалентное железо, выщелачивалось 53,9% меди за 7 часов при достижении концентрации меди на этой стадии около 15 г/л, что достаточно для выделения ее экстракцией с последующим электролизом.

Суммарное извлечение меди на химической стадии составило 94,5%, а содержание меди в твердой фазе после последовательно кислотной обработки и высокотемпературного химического выщелачивания – 3,0%. Проведена регенерация трехвалентного железа умеренно термофильной ассоциацией микроорганизмов при 40°C в присутствии 3% твердой фазы, полученной после химического выщелачивания медного концентрата. Показано, что биоокисление с использованием умеренно термофильной культуры в течение 2-х суток обеспечивало регенерацию раствора для химического выщелачивания. После биоокисления содержание меди в твердой фазе (кеке) снижалось с 3,0 до 1,49% с повышением суммарного извлечения меди из концентрата до 97,0%. Следует отметить, что применение мезофильной культуры на стадии биоокисления было менее эффективным – содержание меди в кеке снижалось только до 2,6%. Результаты расчетов удельной скорости выщелачивания меди из медного концентрата №1 на различных стадиях процесса бактериально-химического выщелачивания при использовании умеренно термофильных культур на стадии биоокисления (рис.13) свидетельствовали о максимальной удельной скорости выщелачивания меди на химической стадии. О максимальном извлечении меди на химической стадии

выщелачивания свидетельствовали расчеты по извлечению меди в раствор на каждой из исследованных стадий (рис. 14).

7.2.2. Испытания по двухстадийному выщелачиванию концентрата № 2 на опытной установке в непрерывном режиме

Содержание меди в концентрате № 2 составило 27,5% при содержании в нем окисленной меди около 2%, которая предварительно отмывалась серной кислотой до практического отсутствия в растворе ионов меди.

Испытания по двухстадийному выщелачиванию на опытной установке в непрерывном режиме в течение 20 часов проводили при температуре около 70°C при протоке через химический реактор и биореактор от 3,1 до 1,7 ч⁻¹, при плотности твердой фазы около 35% на первой стадии, при концентрации Fe³⁺ на входе на первую стадию около 10 г/л и рН 1,6. На второй стадии выщелачивания осуществлялась регенерация ионов трехвалентного железа, а также окисление элементарной серы культурой умеренно термофильных хемолитотрофных бактерий *Sulfobacillus sibiricus* штамм № 1 при температуре 42°C. Показано, что исследуемая культура способна активно расти в присутствии 5 г/л ионов меди в модифицированной среде 9К с кукурузным экстрактом вместо дрожжевого, окисляя двухвалентное железо со скоростью до 0,4 г/л·ч.

При внесении посевного материала в биореактор исходная концентрация клеток бактерий составляла около 10⁶ кл/мл, а после полного окисления 10,3 г/л двухвалентного железа в среде она достигла значения 2·10⁷ кл/мл. Конечная концентрация меди в биореакторе составила 3,8 г/л, что достаточно для ее выделения в товарной форме. Общее извлечение меди в раствор за 20 часов составило около 91,0% (табл. 5). Разница между расчетным извлечением меди по твердой и жидкой фазам была незначительной (0,9%).

Таблица 5. Результаты анализа осадков и раствора после выщелачивания медного концентрата

Продукты	Выход, %	Содержание меди, %	Извлечение меди, %
Осадок из 1 стадии	29,4	7,7	8,4
Осадок из 2 стадии	20,0	2,1	1,5
Раствор сульфата меди	22 литра	3,8 г/л	90,1 – 91,0*
Исходный концентрат	100	26,9	100,0

* Извлечение меди определено по жидкой фазе

Окисление иона двухвалентного железа бактериями (регенерация трехвалентного) на второй стадии при непрерывной работе установки в течение 20 часов составляло около 100%, скорость регенерации железа в процессе испытаний была около 0,34 г/л·ч.

Таким образом, показана принципиальная возможность достаточно эффективного выщелачивания меди в двухстадийном бактериально-химическом процессе, а также возможность применения умеренно термофильных ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов на второй стадии процесса в предлагаемой технологии.

Глава 8. Предложения по промышленной реализации технологии двухстадийного бактериально-химического окисления концентратов и промпродуктов, содержащих золото и цветные металлы

8.1. Переработка золотосодержащих концентратов

На основании полученных данных разработана технологическая схема переработки золотосодержащих сульфидных концентратов, представленная на рис. 15.

Предлагаемая двухстадийная технология для переработки золотосодержащих концентратов потребует незначительной модернизации известного одностадийного технологического процесса. Существующая технология биоокисления арсенопиритных концентратов (BIOX, BIONORD) предусматривает осуществление процесса в последовательно соединенных между собой шести реакторах. Модернизация этой технологии заключается в том, что в первом реакторе может осуществляться высокотемпературное химическое выщелачивание культуральной жидкостью, содержащей соединения трехвалентного железа (до 30 г/л), которая поступает из отстойника и вакуум-фильтра, установленного за последним биореактором. Объем культуральной жидкости, образующейся на стадии биоокисления и содержащей соединения Fe^{3+} , достаточен для проведения кратковременной (1,5–2,0 часа) стадии химического выщелачивания. В случае недостаточного его объема предусмотрен узел биорегенерации культуральной жидкости после химического выщелачивания.

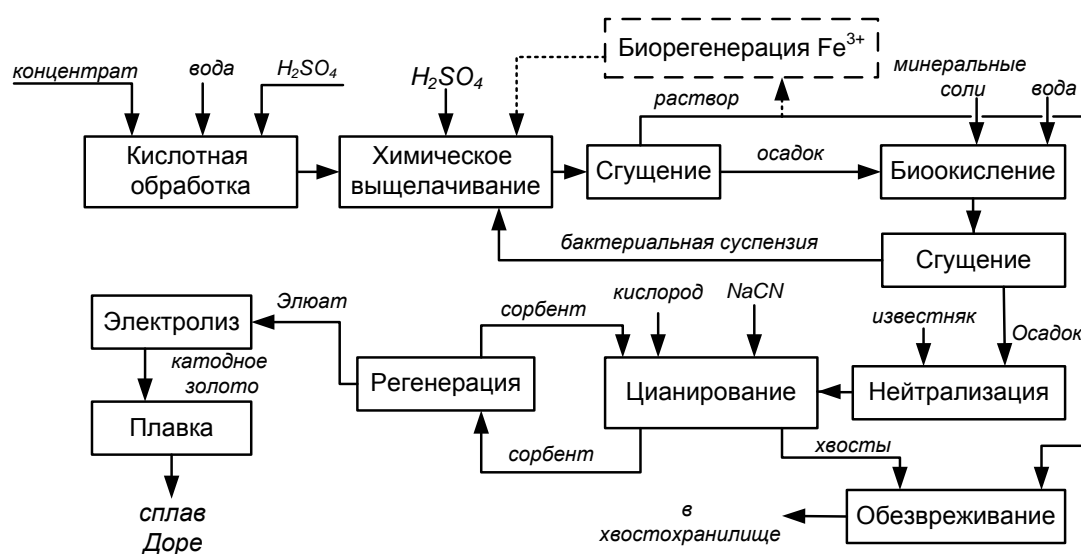


Рис. 15. Схема получения золота с использованием двухстадийной технологии бактериально-химического окисления золотосодержащих концентратов

Технология предполагает кислотную обработку для удаления кислоторастворимых соединений из концентрата (в случае их наличия), стадию кратковременного химического выщелачивания, стадию сгущения для удаления жидкой фазы с растворенными компонентами, стадию биоокисления с последующим цианированием с электролизом золота и плавкой его на золотые слитки (сплав Доре).

В отличие от существующей одностадийной технологии, культуральная жидкость, содержащая соединения трехвалентного железа, образующаяся при биоокислении сульфидов железа и являющаяся сильным окислителем, не сбрасывается на очистные сооружения, а используется на химической стадии в предлагаемой двухстадийной технологии.

Таким образом, введение стадии химического выщелачивания позволяет не только увеличить скорость биоокисления золотосодержащих сульфидных минералов и повысить извлечение золота, но и использовать технологический сток после биоокисления на стадии химического выщелачивания.

8.2. Переработка концентратов и промпродуктов цветных металлов, содержащих золото

Предложенная двухстадийная технология для получения цветных металлов из сульфидных концентратов и промпродуктов существенно отличается от технологии получения золота из сульфидных концентратов. Отличия заключаются в том, что на химической стадии происходит основное выщелачивание цветных металлов. При этом после стадии химического выщелачивания предусмотрено наличие отстойника для отделения крупной, тяжелой фракции концентрата от легкой мелкодисперсной фракции. Важная роль этого отстойника заключается в том, что он обеспечивает поступление на стадию биоокисления (биовыщелачивания) наиболее подходящих субстратов для бактерий – ионов двухвалентного железа и элементной серы, концентрирующейся в мелкодисперсной фракции. Кроме того, происходит возврат тяжелой крупной фракции на стадию химического выщелачивания. Отделение от общего потока целевого раствора сульфатов цветных металлов происходит из жидкой фазы мелкодисперсной фракции,

твердая фаза из которой направляется на биовыщелачивание.

Принципиальная технологическая схема получения цветных металлов из сульфидных концентратов и промпродуктов цветных металлов представлена на рис. 16.

Данная схема включает основные операции предложенной технологии, а стадии получения чистых металлов могут отличаться в зависимости от получаемого металла. Одним из эффективных способов выделения меди из сульфатных растворов является экстракция с последующей рекстракцией и электролизом чистого сульфата меди с получением металла высокой

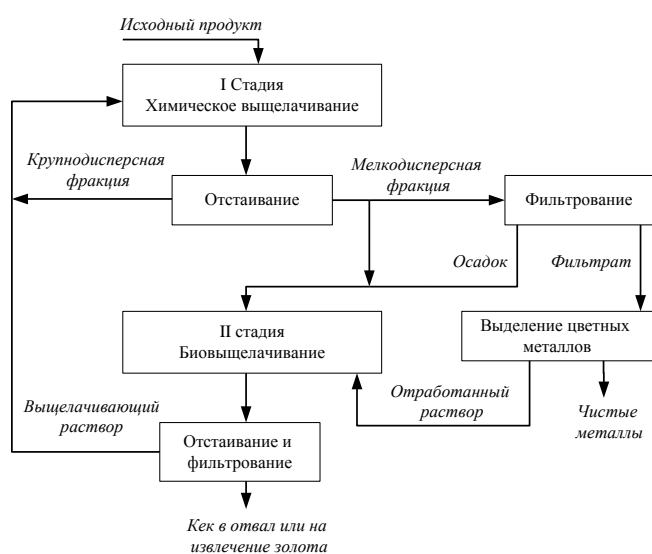


Рис. 16. Принципиальная технологическая схема получения цветных металлов из сульфидного сырья с применением двухстадийного бактериально-химического выщелачивания

чистоты. Расширяющийся рынок экстрагентов позволяет подобрать наиболее эффективные образцы для получения электролизной меди. Кроме того, в ряде случаев возможно отделение меди от цинка цементацией, которая является наиболее отработанным технологическим приемом. Выделение цинка из раствора возможно в виде его сульфида или карбоната. При наличии в концентратах и промпродуктах золота, которое часто присутствует в сульфидном сырье цветных металлов, оно эффективно выделяется цианированием из кеков, получаемых на стадии биоокисления.

Представленная принципиальная технологическая схема не имеет газовых выбросов и технологических стоков и является экологически чистой. Единственным отходом в ней является осадок после биовыщелачивания, состоящий в основном из пустой породы и основного сульфата железа – ярозита, который нетоксичен и может быть использован после нейтрализации известью в составе дорожных покрытий.

Экономическая оценка представленной технологии показала, что установка производительностью 1 т/час по медному концентрату Удоканского месторождения

позволит получить прибыль более 433 млн. руб в год при сроке окупаемости около 0,32 года.

8.3. Предложения по модернизации горно-металлургических комплексов, перерабатывающих сульфидные руды цветных металлов

На основании анализа существующих горно-металлургических производств цветных металлов (Уральский горно-металлургический комплекс, Норильский горно-металлургический комплекс и др.) нами предлагается новая концепция производства цветных и благородных металлов из сульфидных руд.

Предложенная концепция заключается в том, что в процессе обогащения руды получают богатые мономинеральные концентраты цветных металлов, которые перерабатываются по традиционной пирометаллургической технологии. Кроме того, получают отходы (отвальные хвосты) с максимально возможным низким содержанием полезных компонентов. При такой организации процесса обогащения получают значительные количества низкокачественных некондиционных концентратов (промпродуктов), содержащих все цветные и благородные металлы, находящиеся в перерабатываемой руде.

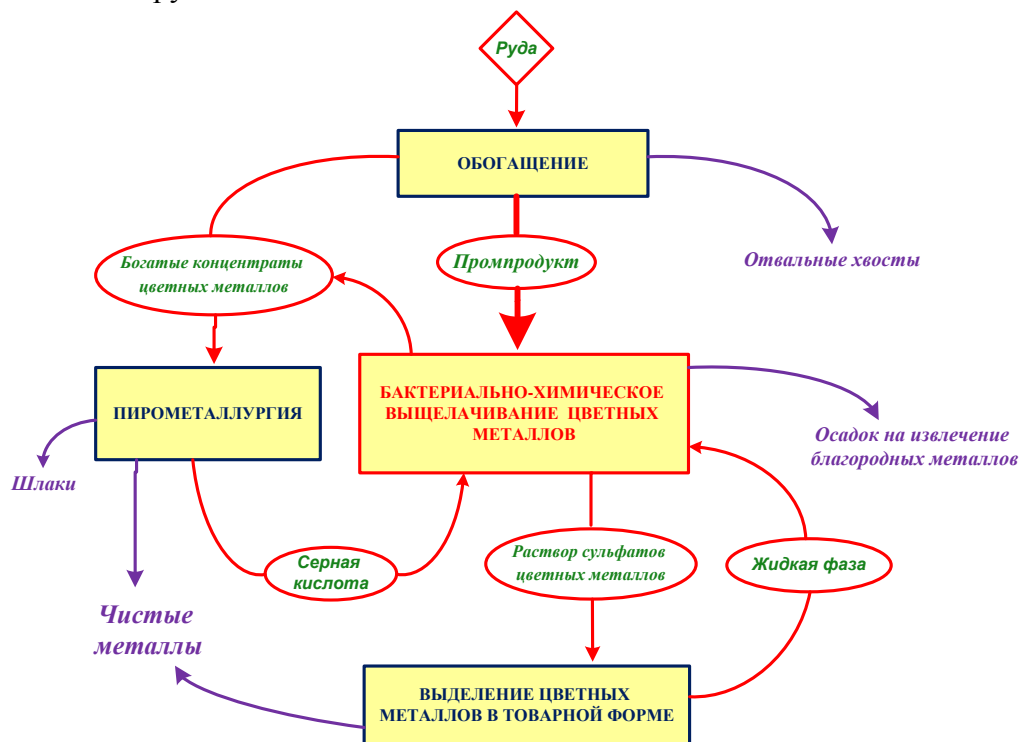


Рис. 17. Принципиальная схема получения цветных и благородных металлов из сульфидных руд с использованием биогидрометаллургической технологии

Получаемые промпродукты направляются в узел биогидрометаллургии, основным процессом в котором является двухстадийное бактериально-химическое окисление сульфидных минералов. В узле биогидрометаллургии цветные металлы переходят в раствор в виде сульфатов, а благородные металлы (в основном, золото и серебро) остаются в кеке биовыщелачивания. Золото и серебро при этом получают с помощью гидрометаллургического процесса цианирования с последующим электролизом и плавкой на слитки. На химическую стадию в двухстадийной технологии, кроме промпродуктов, предлагается направлять также кислые воды газоочистки с пирометаллургической стадии, содержащие сернистую кислоту, или получаемую из них серную кислоту. Образующийся на химической стадии раствор сульфатов цветных металлов поступает в узел их

выделения в товарной форме. При получении цветных металлов из сульфатных растворов используют известные гидрометаллургические технологии, конечной из которых является электролиз с получением цветных металлов высокой чистоты.

Эта концепция, основанная на сочетании традиционных процессов и предлагаемой технологии, может быть реализована на основании принципиальной схемы, представленной на рис. 17.

Оптимальное сочетание пиро- и биогидрометаллургии может решать задачи повышения эффективности переработки сырья цветных и благородных металлов при улучшении экологической ситуации на предприятиях. При этом упрощается схема обогащения руд, на пирометаллургическую стадию поступают максимально богатые мономинеральные концентраты, а в отвальных хвостах теряется меньше полезных компонентов.

Таким образом, с помощью предлагаемой технологии возможна не только переработка монометаллических концентратов (золотосодержащих, медных), но и значительное усовершенствование производства цветных и благородных металлов из полиметаллических руд на горно-металлургических комплексах.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложена концепция интенсификации процесса бактериально-химического окисления сульфидных минералов, заключающаяся в разделении процесса биоокисления на химическую и биологические стадии, позволяющие наиболее полно использовать потенциал реакций химического окисления на первой стадии и потенциал бактерий, осуществляющих биокатализ, – на второй.

2. Впервые показано, что при биоокислении сульфидная сера переходит в весьма редкую кристаллическую модификацию, названную бета-модификацией. При этом через эту модификацию проходят как все исследованные сульфидные минералы (арсенопирит, сфалерит), так и обычная элементная сера.

3. Впервые показано, что культуральная жидкость, содержащая соединения трехвалентного железа, полученная при биоокислении двухвалентных ионов микроорганизмами, разрушала кристаллическую структуру поверхности арсенопирита более глубоко, чем раствор ионов трехвалентного железа, полученный химическим путем. Нарушение поверхностной структуры сульфидов увеличивает поток электронов с поверхности в раствор, которые переносятся бактериями с помощью своих ферментных систем на молекулярный кислород, что облегчает переход в раствор двухвалентного железа и образование элементной серы, являющихся субстратами для бактерий. Это позволит реализовать более эффективное биоокисление концентратов, прошедших стадию химического окисления (выщелачивания).

4. Определены параметры стадии химического выщелачивания арсенопиритных (золотомышьяковых) концентратов и показано, что наибольшее влияние на ее эффективность оказывает температура. Установлено, что продолжительность процесса биоокисления арсенопиритных концентратов в предложенной двухстадийной технологии снижалась в 2 раза, а извлечение золота цианированием увеличивалась более чем на 10% (до 93%) по сравнению контрольным одностадийным процессом. Продолжительность процесса биоокисления пиритного концентрата в двухстадийном процессе снижалась в более чем в 5 раз при извлечении золота почти 77%, что на 3,8 % выше, чем извлечение золота в контрольном одностадийном процессе.

5. Установлено, что в двухстадийной технологии биоокисления арсенопиритных концентратов происходила смена доминирующих штаммов на стадии биоокисления с “*S. olympiadicus*” S-5 на штамм *Sulfobacillus* НТ-4, а в процессе биоокисления пиритного концентрата по двухстадийной технологии доминировал известный штамм *S. thermosulfidooxidans* НТ-1.

6. Предложен непрерывный вариант двухстадийного процесса бактериально-химического выщелачивания для концентратов и промпродуктов цветных металлов. Показано, что по сравнению с одностадийным процессом время выщелачивания медно-цинкового концентрата снижалось со 100 до 24 ч, извлечение цинка в раствор (целевой продукт при выщелачивании) повышалось с 70 до 93%, меди – с 30 до 68,8% при использовании на стадии биоокисления мезофильной культуры бактерий.

7. Установлено, что медь из сложного богатого сульфидно-окисленного концентрата наиболее интенсивно извлекалась в раствор на стадии химического выщелачивания (94,5%). При последующем биоокислении умеренно термофильной ассоциацией микроорганизмов извлечение меди из концентрата увеличивалась до 97 %. Проведены испытания двухстадийной технологии на сульфидном медном концентрате в непрерывном режиме и показано, что длительность выщелачивания концентрата составила 20 часов при извлечении меди около 91%.

8. Предложены принципиальные технологические схемы получения золота и цветных металлов из сульфидных концентратов и промпродуктов с применением биогидрометаллургии, основным элементом которой является разработанный процесс. Экономическая оценка технологии переработки Удоканского медного концентрата показала, что установка производительностью 1 т/час позволит получить прибыль более 433 млн. руб в год при сроке окупаемости 0,32 года. Показано, что представленные технологии являются экологически чистыми, не имеют вредных стоков и газовых выбросов и позволяют получать как цветные, так и благородные металлы из любых видов сульфидных концентратов и промпродуктов. Выдвинута новая концепция развития цветной металлургии с включением биогидрометаллургии в общий комплекс получения и переработки сульфидных концентратов цветных и благородных металлов, позволяющая повысить эффективность и работы горно-металлургических предприятий при улучшении на них экологической ситуации.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах

1. Фомченко, Н.В. О некоторых особенностях поведения золота при переработке углистого золотомышьякового концентрата / Н.В. Фомченко, С.И. Польшкин, В.В. Панин, Э.В. Адамов // **Обогащение руд. Межвузовский сборник**. – 1977. – № 5. – С. 190–193.
2. Фомченко, Н.В. Состояние арсенопирита в процессе бактериального выщелачивания / Н.В. Фомченко, С.И. Польшкин, В.В. Панин, Э.В. Адамов // **Обогащение руд. Межвузовский сборник**. – 1978. – № 6. – С. 5–14.
3. Фомченко, Н.В. Изучение процесса сгущения золото-мышьякового концентрата при его выщелачивании культурой *Thiobacillus ferrooxidans* / Н.В. Фомченко, Л.П. Минаева // **Биотехнология**. – 1994. – № 5. – С. 30–33.
4. Славкина, О.В. Исследование бактериального выщелачивания медно-цинкового рудного концентрата / О.В. Славкина, В.В. Бирюков, Н.В. Фомченко // **Биотехнология**. – 2002. – № 4. – С. 80–90.
5. Фомченко, Н.В. Биоокисление сульфидного сырья культурой *Thiobacillus ferrooxidans* при различных условиях выщелачивания / Н.В. Фомченко, О.В. Славкина, В.В. Бирюков // **Прикладная биохимия и микробиология**. – 2003. – Т. 39. – № 1. – С. 92–96.

6. Славкина, О.В. Выбор математической модели для описания процесса выщелачивания сульфидного сырья / О.В. Славкина, В.В. Бирюков, Н.В. Фомченко // **Естественные и технические науки**. – 2003. – № 1. – С. 134–147.
7. Славкина, О.В. Исследование бактериального выщелачивания медно-цинкового рудного концентрата. 2. Влияние технологических параметров второй стадии процесса на кинетику выщелачивания цинка / О.В. Славкина, Н.В. Фомченко, В.В. Бирюков // **Биотехнология**. – 2004. – № 6. – С. 54–62.
8. Славкина, О.В. Исследование бактериального выщелачивания медно-цинкового рудного концентрата. 3. Экспериментальная проверка двухстадийной рециркуляционной технологии выщелачивания медно-цинкового концентрата / О.В. Славкина, Н.В. Фомченко, В.В. Бирюков, М.Ю. Архипов // **Биотехнология**. – 2005. – № 3. – С. 48–54.
9. Фомченко, Н.В. Применение термофильных хемолитотрофных микроорганизмов в двухстадийном процессе бактериально-химического выщелачивания медного концентрата / Н.В. Фомченко, В.В. Бирюков, М.И. Муравьев // **Биотехнология**. – 2007. – № 6. – С. 65–71.
10. Фомченко, Н.В. Влияние кислотной обработки на химический состав и процесс бактериального окисления золотомышьякового концентрата / Н.В. Фомченко, Т.А. Пивоварова, Т.Ф. Кондратьева // **Прикладная биохимия и микробиология**. – 2008. – Т. 44. – № 5. – С. 559–564.
11. Фомченко, Н.В. Роль первой стадии в двухстадийном процессе бактериально-химического окисления золотомышьяковых концентратов с использованием умеренно-термофильных микроорганизмов / Н.В. Фомченко, М.И. Муравьев, Т.Ф. Кондратьева, В.В. Бирюков // **Биотехнология**. – 2009. – № 2. – С. 60–68.
12. Муравьев, М.И. Влияние стадии химического выщелачивания золотомышьяковых концентратов на их последующее биоокисление умеренно термофильными микроорганизмами и извлечение золота из золотомышьякового концентрата / М.И. Муравьев, Н.В. Фомченко, Т.Ф. Кондратьева // **Биотехнология**. – 2009. – № 3. – С. 60–66.
13. Фомченко, Н.В. Двухстадийная технология бактериально-химического выщелачивания медно-цинкового сырья ионами Fe^{3+} с последующей их регенерацией хемолитотрофными бактериями / Н.В. Фомченко, В.В. Бирюков // **Прикладная биохимия и микробиология**. – 2009. – Т. 45. – № 1. – С. 64–69.
14. Муравьев, М.И. Идентификация бактерии, доминирующей в двухстадийном процессе биоокисления золотомышьякового концентрата / М.И. Муравьев, Т.А. Пивоварова, Т.П. Турова, А.Г. Булаев, Н.В. Фомченко, Т.Ф. Кондратьева // **Микробиология**. – 2010. – Т. 79. – № 3. – С. 360–367.
15. Fomchenko, N.V. Two-stage bacterial-chemical oxidation of refractory gold-bearing sulfidic concentrates / N.V. Fomchenko, M.I. Muravyov, T.F. Kondrat'eva // **Hydrometallurgy**. – 2010. – V. 101. – № 1–2. – P. 28 – 34.
16. Муравьев, М.И. Биогидрометаллургическая технология получения меди из сложного медного концентрата / М.И. Муравьев, Н.В. Фомченко, Т.Ф. Кондратьева // **Прикладная биохимия и микробиология**. – 2011. – Т. 47. – № 6. – С. 663–671.

Тезисы конференций и статьи

1. Фомченко, Н.В. Очистка от мышьяка и регенерация оборотных растворов в процессе бактериального выщелачивания / Н.В. Фомченко, С.И. Полькин, В.В. Панин // **Охрана окружающей среды и утилизация ценных отходов в металлургии: Тез. Первой Всесоюзной конференции**. М., 1978. – С. 195–196.
2. Фомченко, Н.В. Комбинированная технология переработки труднообогатимых мышьяксодержащих продуктов с применением бактериального выщелачивания и флотации / Н.В. Фомченко, Л.Н. Киселева // **Тез. Первой Всесоюзной конференции молодых специалистов оловянной промышленности**. М., 1978. – С. 23–24.
3. Фомченко, Н.В. Технология бактериального выщелачивания мышьяка из оловянно-медно-мышьякового концентрата / Н.В. Фомченко, Л.Н. Киселева // **Тез. Всесоюзной**

- конференции молодых специалистов по проблемам обогащения полезных ископаемых. Л., 1978. – С. 110–111.
4. Фомченко, Н.В. Механизм бактериального окисления сульфидных минералов и пути управления процессом их выщелачивания / Н.В. Фомченко // Теория и практика управляемого культивирования микроорганизмов : 3-я Всесоюзная конференция. Ч. 2. Киев, 1981. – С. 112–113.
5. Фомченко, Н.В. Некоторые химические аспекты механизма бактериально-химического окисления сульфидных минералов / Н.В. Фомченко // Матер. 12-го Менделеевского съезда. Т. 5 / Химические проблемы металлургии. М.: Наука, 1981. – С. 154.
6. Фомченко, Н.В. О возможности селективного осаждения мышьяка и меди из бактериальных растворов после бактериального выщелачивания медно-мышьяковых концентратов / Н.В. Фомченко, С.И. Польшкин, В.В. Панин, Л.Н. Киселева // Физико-химические основы бессточной технологии переработки полезных ископаемых: Тез. Всесоюзного совещания. Алма-Ата, 1981. – С. 9–10.
7. Фомченко, Н.В. О возможности получения попутной серы при бактериально-химическом выщелачивании колчеданных концентратов / Н.В. Фомченко // Перспективы расширения производства попутной серы: Тез. 2-го Всесоюзного совещания. Львов, 1982. – С. 25–26.
8. Фомченко, Н.В. Пути управления процессом бактериально-химического выщелачивания сульфидных концентратов / Н.В. Фомченко, М.А. Грачева // Контроль и управление биотехнологическими процессами : Матер. Всесоюзной конференции. Горький, 1985. – С. 43.
9. Фомченко, Н.В. Двухстадийное биовыщелачивание цветных металлов из сульфидного сырья / Н.В. Фомченко, В.В. Бирюков, О.В. Славкина // Биотехнология: состояние и перспективы развития: Матер. Первого Московского Международного конгресса. М., 2002. – С. 468–469.
10. Fomchenko, N. Environmentally protective technology of non-ferrous metals obtaining from sulfide raw materials by means of bacterial leaching / N. Fomchenko, O. Slavkina, V. Biryukov // Proc. of the IX-th International mineral processing symposium. Cappadocia, Turkey, 2002. – P. 190–191.
11. Fomchenko, N. The development of new technology for non-ferrous metals obtaining from sulfide raw materials: influence of different parameters on the kinetics of primary bacterial leaching / N. Fomchenko, O. Slavkina, V. Biryukov // Proc. of the 6-th conference on environment and mineral processing. Czech Republic. 2002. P. 405–411.
12. Фомченко, Н.В. Двухстадийная рециркуляционная технология бактериального выщелачивания цветных металлов из сульфидного сырья / Н.В. Фомченко, О.В. Славкина, В.В. Бирюков, М.Ю. Архипов, А.С. Кузнецов // Биотехнология: состояние и перспективы развития: Матер. Второго Московского Международного конгресса. М., 2003. – С. 264–265.
13. Fomchenko, N. Ecologically safe technology of non-ferrous metals obtaining from sulfide raw materials by means of bacterial leaching / N. Fomchenko, O. Slavkina, V. Biryukov // Aqueous and Electrochemical Processing : Yasawa international symposium on metallurgical and material processing: principles and technologies. V. 3. USA, 2003. – P. 337–351.
14. Fomchenko, N. Two-stage recycling technology of non-ferrous metals bacterial leaching from sulfide raw materials / N. Fomchenko, O. Slavkina, V. Biryukov, M. Arkhipov, A. Kuznetsov // Biotechnology and the environment including biogeotechnology. 2004. – P. 44–51.
15. Фомченко, Н.В. Использование умеренно термофильных бактерий рода *Sulfobacillus* в двухстадийной технологии выщелачивания медно-цинкового пиритного промпродукта / Н.В. Фомченко, О.В. Славкина, Г.И. Каравайко // Биотехнология: состояние и перспективы развития: Матер. Третьего Московского Международного конгресса. М., 2005. – С. 260–261.

16. Фомченко, Н.В. Сравнение технологий бактериально-химического выщелачивания сульфидного сырья золота и цветных металлов с применением ацидофильных микроорганизмов / Н.В. Фомченко, Т.Ф. Кондратьева, Т.А. Пивоварова, М.И. Муравьев // Микроорганизмы и биосфера: Матер. Международной научной конференции / Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН. М., 2007. – С. 131–132.
 17. Фомченко, Н.В. Двухстадийный процесс бактериально-химического выщелачивания медного концентрата / Н.В. Фомченко, М.И. Муравьев, В.С. Меламуд // Биотехнология: состояние и перспективы развития : материалы Четвертого Московского международного конгресса. Ч. 2. М., 2007. – С. 322.
 18. Фомченко, Н.В. Получение цветных и благородных металлов из сульфидного сырья с помощью биотехнологии – экологически чистое будущее металлургии / Н.В. Фомченко, Т.Ф. Кондратьева, М.И. Муравьев // Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования, образование. Т. 13: Сборник трудов Пятой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» / Под ред. А.П. Кудинова, Г.Г. Матвиенко. СПб, 2008. – С. 264–265.
 19. Фомченко, Н.В. Исследование процесса химического окисления золотомышьяковых концентратов трехвалентным железом химической и биологической природы / Н.В. Фомченко, М.И. Муравьев // Биотехнология: состояние и перспективы развития : материалы Пятого Московского международного конгресса. – Ч. 2. – М., 2009. – С. 325–326.
 20. Фомченко, Н.В. Новая концепция производства цветных металлов из сульфидных руд с применением биогидрометаллургии / Н.В. Фомченко, М.И. Муравьев // Биотехнология: состояние и перспективы развития : материалы Шестого Московского международного конгресса. – Ч. 2. – М., 2011. – С. 325–326.
 21. Кондратьева, Т.Ф. Умеренно термофильные бактерии рода *Sulfobacillus* / Т.Ф. Кондратьева, И.А. Цапина, В.С. Меламуд, А.Е. Журавлева, М.И. Муравьев, Т.А. Пивоварова, О.В. Тупикина, Н.В. Фомченко // Труды Института микробиологии имени С.Н. Виноградского: Вып. 16: Термофильные микроорганизмы / Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН. Отв. ред. В.Ф. Гальченко. – М.: МАКС Пресс, 2011. – С. 160–192.
 22. Фомченко, Н.В. Комплексная переработка сульфидных руд с применением биогидрометаллургии / Н.В. Фомченко, М.И. Муравьев // Тезисы Международного совещания «Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного сырья», 2011. – С. 373–377.
- Патенты**
1. А.с. 664372 СССР. Способ переработки мышьяксодержащих продуктов / С.И. Полькин, В.В. Панин, Н.В. Фомченко. Заявлено 09.01.1978; ДСП.
 2. А.с. 1251551 СССР. Способ извлечения мышьяка и меди из кислых растворов / Н.В. Фомченко, Я.Я. Шкоп. – Заявлено 26.12.1984; ДСП.
 3. А.с. 1511287 СССР. Способ переработки сульфидных медно-цинковых концентратов / Н.В. Фомченко. – Заявлено 09.04.1987; Оpubл. 30.09.1989, Бюл. № 36.
 4. Пат. РФ № 2203336. Способ переработки сульфидных медно-цинковых продуктов / Н.В. Фомченко, О.В. Славкина, В.В. Бирюков, И.Н. Щерблякин. – Заявлено 09.01.1978; Оpubл. 27.04.2003, Бюлл. № 12.
 5. Пат. РФ 2285733. Способ переработки сульфидных медно-цинковых продуктов / Н.В. Фомченко, В.В. Бирюков, О.В. Славкина, В.С. Меламуд, Г.И. Каравайко. – Заявлено 04.05.2005; Оpubл. 20.10.2006, Бюл. № 29.
 6. Пат. РФ 2413019. Способ извлечения золота из упорных золотосодержащих руд / Н.В. Фомченко, М.И. Муравьев, Т.Ф. Кондратьева. – Заявлено 06.11.2009; Оpubл. 27.02. 2011, Бюл. № 6.