

УДК 622.765+665.75

П.М. Соложенкин

СУЛЬФАТ-РЕДУЦИРУЮЩИЕ БАКТЕРИИ В ОБОГАЩЕНИИ РУД И ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ

Представлены результаты многолетних исследований по использованию сульфатредуцирующих бактерий и продуктов их метаболизма в качестве сульфидизаторов и депрессоров флотации, десорбентов сульфидных собирателей с поверхности минералов, регуляторов флотации сульфидных минералов и руд, растворителей сурьмы-олово-содержащих концентратов, трансформации сульфатов стронция в карбонат стронция, а также очистке промышленных потоков от ионов тяжелых металлов при использовании сероводорода биогенного происхождения [1—7].

Ключевые слова: молибдено-вольфрамовое месторождение, каменный уголь, щелочноземельные металлы, сульфидные минералы.

Использовали сульфатредуцирующие бактерии *Desulfovibrio desulfuricans*, выделенные из Тырнауского молибдено-вольфрамового месторождения. Применяли среду Постгейта. В качестве источников углерода питательной среды бактерий были дешевые компоненты переработки хлопковых семян-инторная пыль, а также битумы каменных углей и нефти. Количество выделяемого сероводорода служило критерием оптимальных условий развития бактерий. Максимальное образование и накопления сероводорода наблюдали через 5 суток. При этом концентрация сероводорода достигала 300-400 мг/дм³ ($220 \cdot 10^6$ клеток/мл), которая в 10 раз ниже предельной растворимости сероводорода в воде (0,1М). Накопительная культура бактерии после четырех дневного развития представляла собой готовый рабочий раствор реагента и её использовали в процессе флотации минералов и руд. Для сравнения эффективности СРБ в аналогичных условиях проводили флотацию минералов с сернистым натрием, природной сероводородной водой.

Сульфатредуцирующие бактерии были проверены при разделении смеси минералов из галенита (3 гр) и сфалерита (3 гр), а также смеси молибденита и халькопирита после предварительной их флотации с максимальным извлечением минералов. После обработки концентрата микроорганизмами с содержанием в 1 мл бактериальной жидкости ($23,7 \cdot 10^6$) клеток, извлечение галенита в концентрат составило 83,63 % при содержании его -94,65. Извлечение сфалерита в этих условиях было -4,48 %. Редокс потенциал пульпы изменялся от -20 до 90 мВ.

В контрольных опытах селективного разделения свинцового — цинкового концентрата не происходило.

Бактерии не оказывают депрессирующего воздействия при селективном отделении молибденита от халькопирита. При длительной бактериальной обработке (1,5 ч) флотиримость молибденита практически не снижается.

В табл. 1 представлены результаты селективного разделения смеси CuFeS_2 и MoS_2 , PbS и ZnS .

Таблица 1

Разделение молибденита и халькопирита, галенита и сфалерита из смеси (1:1) в зависимости от времени обработки СРБ

Время бактериальной обработки, мин	Выход минерала, %			
	CuFeS ₂	MoS ₂	PbS	ZnS
5	59.2	88.8	98	37
10	38.8	86.9	98	18.5
15	27.7	85.1	96.2	11.1
20	20.3	83.2	92.5	7.4
30	14.8	79.5	85	1.8

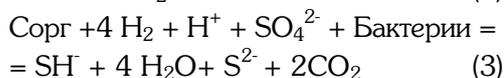
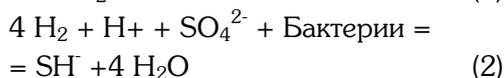
Успешное разделение Pb — Zn и Cu-Mo концентратов можно направлено регулировать путем созданием определенных условий для размножения бактерии и количеством штамма, внесенного в процесс десорбции.

Десорбция ксантогената с поверхности сульфидных минералов СРБ более эффективно, чем растворами сернистого натрия.

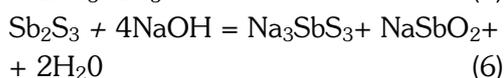
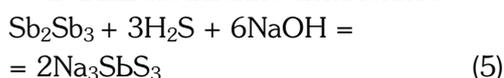
СРБ как растворители сурьму — и — олово содержащих материалов

Реакции процесса выщелачивания сурьмы представлены ниже. Основные реакции биоокисления Sb₂S₃

I. Образование H₂S из сульфатных вод и получение растворителя антимонита



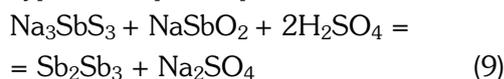
II. Выщелачивание антимонита



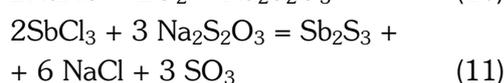
III. Электролиз сурьмяных растворов



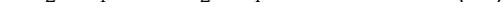
IV. Кислотная нейтрализация обедненных сульфидно-щелочных сурьмяных растворов



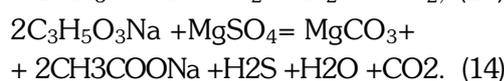
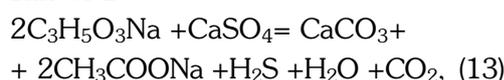
V. Нейтрализация щелочного электролита слабыми растворами хлорида сурьмы для удаления гипосульфида натрия (Na₂S₂O₃) — растворителя золота



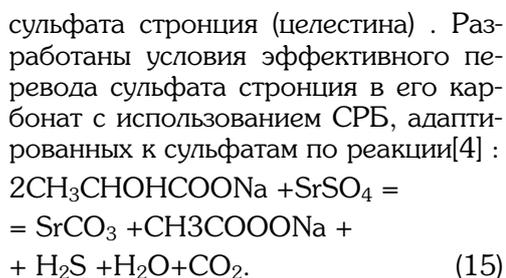
VI. Электролиз Na₂SO₄

**Трансформация сульфатов в карбонаты с помощью СРБ**

Широко известна реакции между лактатом и сульфатами кальция (гипсом CaSO₄·2H₂O), магния в присутствии СРБ :



Автором была успешно применена способность СРБ для переработки



В ферментер вводили питательную среду, содержащую 0,9 г/л сульфатов и инокулят, представленный адаптированным штаммом в количестве 10 % от объема ферментера (0,5 л). Через каждые 5 дней из ферментера удаляли сероводород путем продувки азота со скоростью 26 мл/ч. При данных оптимальных условиях жизнедеятельности СРБ, удалось с высокой эффективностью перевести сульфаты щелочноземельных металлов в их карбонаты. Полученный качественный карбонат стронция может использоваться потребителем для производства стекла для катодно-лучевых трубок цветного телевидения и мониторов ПК(>70 %) [8].

Очистка промышленных потоков от ионов тяжелых металлов при использовании сероводорода биогенного происхождения

Имеются многочисленные примеры очистки промышленных стоков от ионов тяжелых металлов путем осаждения металлов с помощью сульфат-редуцирующих бактерии [9—10]. Вследствие взаимодействия металлов с сероводородом биогенного происхождения металлы переходят в малоподвижную нерастворимую сульфидную форму. Такая биологическая нейтрализация вредных или токсичных веществ имеет экологическое значение, так как иммобилизованный элемент может быть постоянно или временно выключен из состояния активного воздействия на окружающую среду.

Предложена инновационная технология осаждения металлов из водных растворов газообразным H_2S , получаемым на месте биоспособом из элементарной серы при обычном давлении [12]. Анаэробные бактерии восстанавливают компоненты серы и металлы до менее окисленного состояния. Преимущества связаны с исключением высокой по стоимости применяемых реагентов типа NaHS или газообразного H_2S , опасности их транспортировки и хранения. На примере первых промышленных результатов на предприятиях в Европе и Сев. Америке показана эффективность процесса, при снижении общих затрат и улучшении безопасности.

Дано описание применения технологии, разработанной компанией Raques, которая реализовала около 500 проектов описываемой биологической обработки. Технология продается под торговой маркой THIORAQ® [13]. Получается разбавленный газ H_2S производимый на месте природной биомассой, который восстанавливает концентрированные серосодержащие соединения. Аппаратура позволяет получать от 25 кг/сутки H_2S до больших количеств — в пределах т/сутки. Дополнительным преимуществом процесса является то, что при этом, возможно, одновременно удалить сульфаты до уровня 100-200 ppm/м³. В этом случае избыточные сульфаты восстанавливаются до элементарной серы.

Система, в основном, включает следующие элементы:

1 — биореактор, в котором генерируется H_2S ; 2 — контактная емкость, в которой обрабатываемый поток растворов реагирует с H_2S и образующиеся сульфиды металлов отделяются от жидкой фазы.

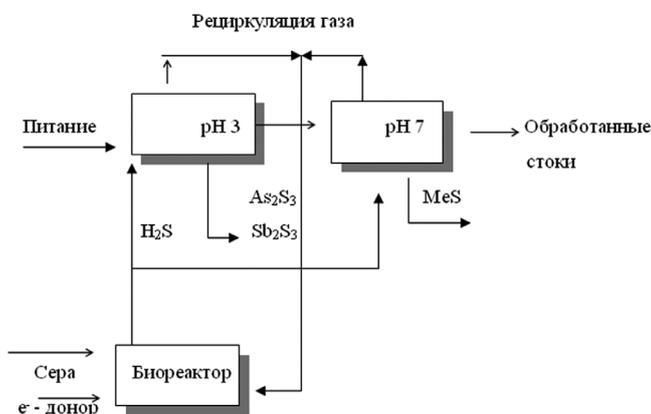


Рис. 1. Блок схема процесса Ковогуте Прибрам

В биореактор поступает концентрированное питание серы и так называемый донор электронов или восстановитель. Могут быть использованы различные компоненты серы: SO_2 , отработанная серная кислота, тиосоли, сульфатсодержащие сточные воды и, в частности, элементарная сера.

Пример промышленного применения процесса в Ковогуте Прибрам, Чешская Республика.

Перерабатываются свинцовые отходы и скрап аккумуляторов с получением свинца и его сплавов. Один из проектов предназначен для переработки стоков со шлаковых отвалов. По существу, это было нейтрализация щелочными карбонатами стоков сульфата натрия, содержащих свинец, цинк, олово и высокие концентрации мышьяка и сурьмы. Достичь концентрации металлов, установленных ПДК не удавалось. А сульфаты нежелательно нейтрализовать известью, т.к. образуется большое количество загрязненного гипса. Взамен нейтрализация щелочными карбонатами стоков сульфата натрия, содержащих свинец, цинк, олово и высокие концентрации мышьяка и сурьмы была применена технология ТНЮРАQ® с использова-

нием биогенного H_2S . На рис. 1 представленная внедренная схема.

Система состоит из двух стадий. Сильно щелочные стоки подкисляют кислотой использованных аккумуляторов. На первой стадии мышьяк и сурьму осаждают в виде сульфидов при pH 3; на второй — остальные металлы осаждают при pH 7. Эта технология значительно превосходит обработку щелочью вследствие меньшей растворимости сульфидов металлов по сравнению с гидроксидами металлов.

Кроме того, нейтрализация стоков сбросной кислотой также дает определенный выигрыш. Схема Ковогуте довольно гибкая. Производительность по сульфидам металлов может меняться от 10 до 75 кг/сутки. Технология может быть спроектирована до 20 т/сутки H_2S . Биогенный сероводород может быть получен либо из элементарной серы, либо из серной кислоты использованных аккумуляторов. Установка быстро и успешно была пущена в 2000 г. На цинковом руднике Карибу, Канада также использована данная технология.

Удаление кадмия

В институте геотехники Словацкой Академии наук (Кошица) значительные работы проведены А. Луртаковой и М. Кушнеровой по применению СРБ в гидрометаллургии[9]. Авторы продемонстрировали, что в случае осаждения Cu при pH 2,8 и Cd при pH 3,5 возможно получить чистые сульфиды меди и кадмия.

Удаление мышьяка

Исследовательский центр Американского горного бюро Соляного Озера исследовали биологическую разрушаемость мышьяк содержащих шахтных

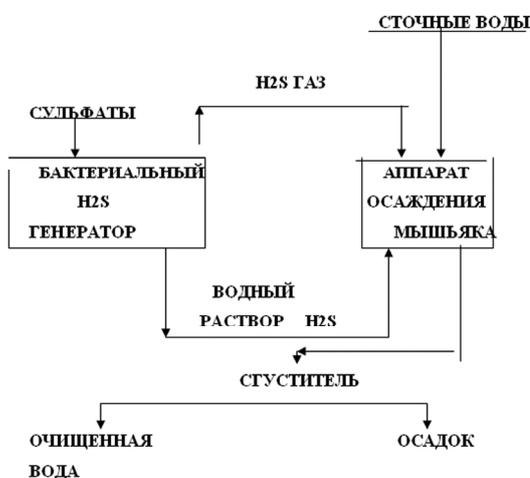
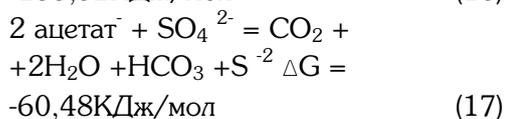
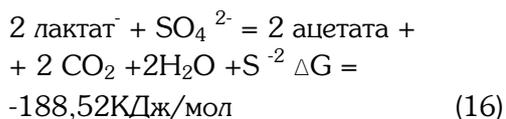


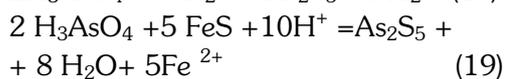
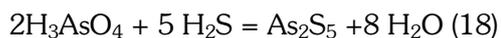
Рис. 3. Схема цикла ремедиации мышьяка

и заводских сточных вод. Исследования были направлены на биологическую конверсию растворимых мышьяковых комплексов в нерастворимые сульфиды мышьяка. Использовали СРБ в двух стадийном процессе. СРБ генерировали сероводород в 1 стадии — биореакторе и осаждение мышьяка из сточных вод во второй стадии — обрабатывающем реакторе.

СРБ восстанавливали сульфаты в H_2S при окислении лактата или ацетата по уравнению:



Мышьяк осаждали H_2S по уравнению:



На рис. 3 показана схема цикла ремедиации мышьяка.

Концентрация мышьяка снижается с 70 ppm в питании до 60 ppm после 4 дней операции и до < 2 ppm после 19 дней операции.

Фундаментальные исследования по производству сероводорода СРБ в двух колоннах газ/жидкость реакторе для очистки металл-содержащих потоков проведена в BRGM в Орлеане (ФРАНЦИЯ). Эта работа докладывалась на XXI Международном конгрессе по обогащению руд в Риме.

Выводы

На примерах флотации минералов и руд продемонстрирована эффективность сульфатредуцирующих бактерии *Дезульфобрио* в качестве сульфидизатора и регулятора флотации сульфидных минералов и руд, десорбента собирателя с поверхности минералов. Десорбция ксантогената СРБ более эффективна, чем растворами сернистого натрия. Это связано с тем, что при сульфидизации поверхности минералов биогенным сероводородом образуется более плотная «жесткая» пленка, снижение концентрации и ионов сероводорода меньше, чем в среде сернистого натрия. Сероводород биологического происхождения более обогащен изотопами легкого типа ^{32}S и ^{34}S и возможно определенную роль в изменении гидрофобности поверхности играют колебания соотношения изотопов $^{32}\text{S} / ^{34}\text{S}$. В случае применения СРБ затраты на сульфидизатор (депрессор) уменьшаются в 30 раз по сравнению с сернистым натрием, без учета повышения качества концентрата и увеличения извлечения ценных компонентов в концентрат.

Показан промышленный опыт применения СРБ в процессе нейтрализации разнообразных сточных вод и выделения сульфидов меди, цинка и других сульфидов металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Solozhenkin P.M.* .Floatability and Leaching of low grade ores with reagents of biological origin. *Adv. Chem Metal.*Bhaba Atomic Research Center. Bombay. — 1979. — V2. — P. 32—36.
2. *Соложенкин П.М.* Сульфат- редуцирующие бактерии в обогащении руд и гидрометаллургии золото- сурьмяных концентратов. Четвертый Московский Международный Конгресс «Биотехнология: Состояние и перспективы развития» .Материалы Четвертого Московского Международного Конгресса (Москва, 12—16 марта, 2007 г). М.:ЗАО «Экспо- биохим- технологии», РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — Часть 2. — С. 326.
3. *Соложенкин П.М.* К проблеме биотехнологии переработке руд цветных и благородных металлов. Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: В 5 т. — т. 4. — М.: Граница, 2007. — С. 485.
4. *Solozhenkin P.M., Nebera V.P., Abdulmanov I.G.* Sulfate- reducing bacteria in mineral processing and hydrometallurgy. *Innovations in Mineral and Coal Processing.*In: Proceeding of the 7-th International in mineral processing symposium. Istanbul / Turkey/15-17 Sept.1998.(Suna Atak, Guven Onal& Mehmet Sabri Celik. A. A., Eds) Balkema/ Rotterdam/ Brookfield/1998. — P. 495—500.
5. *Solozhenkin P.M., Nebera V.P.* Microorganisms and Flotation Environment& Innovation in Mining and Mineral Technology. In: Proceeding of the IV International Conference on Clean technologies for the Mining Industry(M.A. Sanchez, F. Vergaraand , S.H. Castro , Eds), University of Concepcion- Chile. 1998. — V.1. — P.399—407.
6. *Соложенкин П.М., Ляликова-Медведева Н.Н.* Биотехнология переработки сурьмяных руд и концентратов. ФТПРПИ.2001, № 5. — 95—103.
7. *Solozhenkin P.M. and Lyalikova-Medvedeva N.N.* Journal of Mining Science, Vol.37. — № 5. — 2001. — P. 534—541.
8. *Левченко Е.Н., Тигунов Л.П., Усова Т.Ю.* Минерально-сырьевая база стронция России: проблемы и пути решения. Разведка и охрана недр. — 2006. — № 9—10. — С. 29—36.
9. *Fecko P., Kusnierova M., Cablik V., Pec-tova I.* Environmental biotechnology II. Ostrava: VSB-Technical University of Ostrava, Faculty of Mining and Geology: — 2006. — 182 P.
10. *Nebera V.P., Solozhenkin P.M., Lyalikova N.N.*Biomodication of mineral surfaces in mineral processing and hydrometallurgy , in Proceeding of 7 th International conference on Mining, Petroleum and Metallurgical Engineering(MPM'7-2001).Assiut, Egypt, 10—12 february, 2001. — P. 295—303.
11. *German K.E. , Khiznyak T. V., Lyalikova N.N.* Technetium bioaccumulation by microorganisms. *J. Biology and Medicine* .1994.V.38, №3, pp 406 .
12. *Boonstra J., Dijkman H., Lawrence R. and Buisman C.J.N.* Water treatment and metals recycling using biogenic sulfide. Recycling and waste treatment in mineral and metal processing: technical and economic aspects, Lulea, Sweden, 2002. — V. 1. — P. 691—698.
13. *Kaksonen A.H., Fisher S.J., Franzmann P.D., Riekkola-Vanhanen V. — L. and Puhakka J.A.* Loading rates and substrate utilization kinetics of fluidized-bed treatment of simulated zinc processing wastewater in sulfate-reducing bioreactors. Recycling and waste treatment in mineral and metal processing: technical and economic aspects, Lulea, Sweden, 2002. — V. 1. — P. 585—592. **ИИЭБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРЕ

Соложенкин П.М. — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник ИПКОН РАН, Институт проблем комплексного освоения недр РАН (ИПКОН РАН), solozhenkin@mail.ru

