

БИОТЕХНОЛОГИЯ МЕТАЛЛОВ

МЕТОДЫ ЭКОЛОГИИ

МИКРООРГАНИЗМОВ

**Выполнили: Галабурда
С.
Иванов Н.
Кострикина Д.
Михайлова Д.
Черноморченко М.**

БИОТЕХНОЛОГИЯ МЕТАЛЛОВ

БИОТЕХНОЛОГИЯ металлов -
технология извлечения металлов
из руд, концентратов, горных
пород и р-ров с использованием
микроорганизмов или их
метаболитов (продуктов обмена
в живых клетках).

История биотехнологии металлов

Выщелачивание (иногда — варка), перевод в раствор (обычно водный) одного или нескольких компонентов твёрдого вещества с помощью водного или органического растворителя.

Наиболее ранние сведения о выщелачивании встречались в античных записях. Около 160 г. до н. э. Гален (натуралист и врач) сообщил о методе выщелачивания меди на рудниках острова Кипр.

Благодаря выщелачиванию в Венгрии в 18 веке получали до 200 тонн меди из железного скрапа (отходы доменного производства).


Извлечение меди из растворов, поступающих из шахт медно-колчедановых месторождений, практиковали на Урале в середине 40-50х. годов 20 века. В 1949г. на Урале было добыто 5730т. Меди из сточных вод.

В 60-е годы в Канаде изобрели технологию подземного выщелачивания Урана.

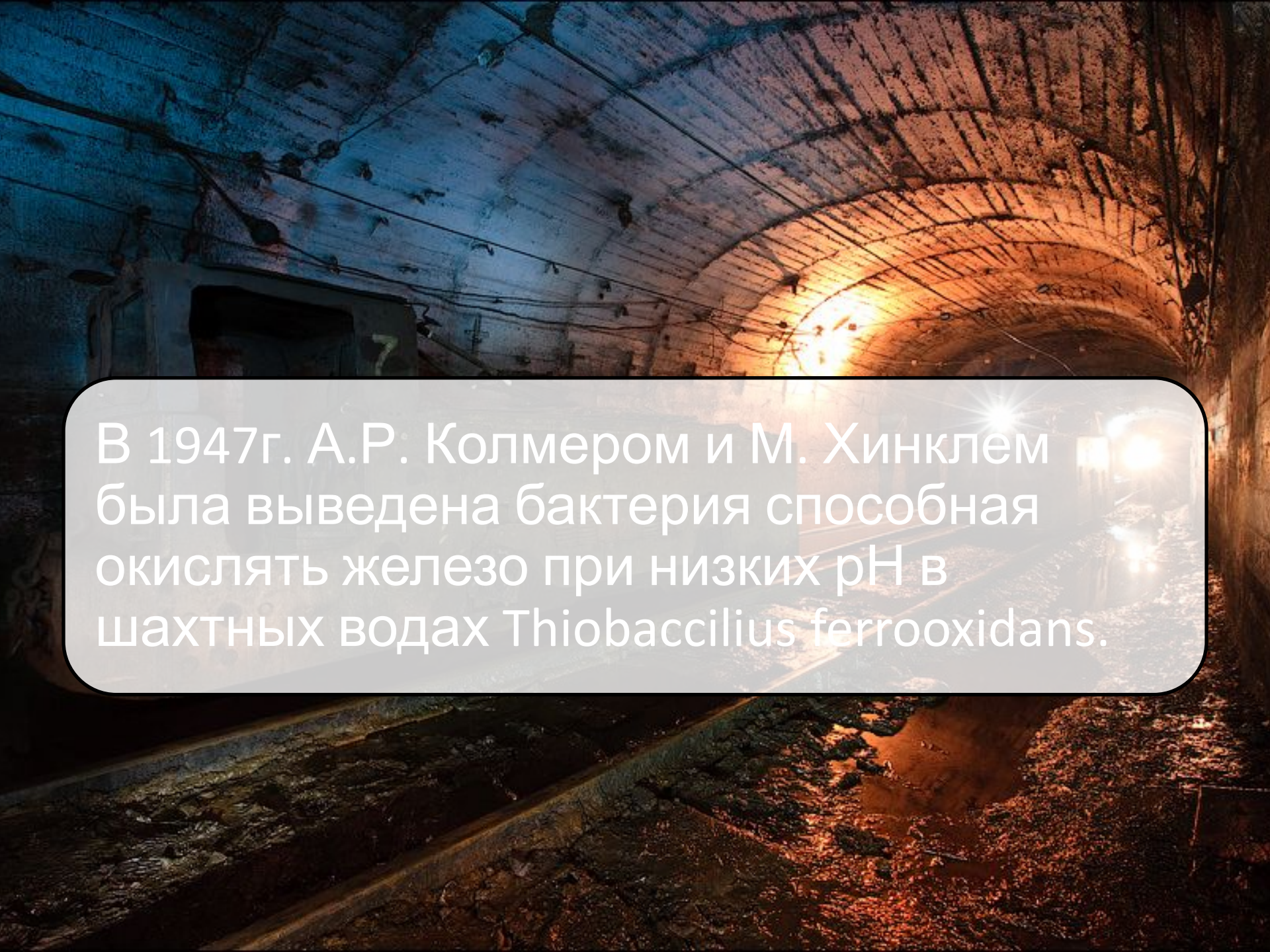
В настоящее время разработкой и освоением биогидрометаллургических технологий занимается более 100 фирм и организаций в 25 странах мира.

Открытие микроорганизмов, важных для биогеотехнологии металлов

В 1902 году голландский микробиолог М. Бейеринк выделил автотрофный микроорганизм *Thiobacillus thiooxidans* окисляющий серу и ряд ее восстановленных соединений при высоких значениях pH.



В 1922г. С. А. Ваксман и Дж. С. Джоффи выделили автотрофный ацидофильный микроорганизм *Acidithiobacillus thiooxidans*, окисляющий серу до серной кислоты!

A photograph of a tunnel with a brick-lined arch and tracks, illuminated by blue and orange lights. The tunnel is dimly lit, with a blue light on the left and a warm orange light on the right. The brickwork is visible on the ceiling and walls. Tracks run along the floor of the tunnel. A white text box is overlaid on the center of the image.

В 1947г. А.Р. Колмером и М. Хинклем
была выведена бактерия способная
окислять железо при низких рН в
шахтных водах *Thiobacillus ferrooxidans*.

**Физико – химические основы
выщелачивания металлов из
руд**

Бактериальное окисление субстратов включает следующие стадии

- взаимодействие поверхностных структур бактерий с окисляемым субстратом (сорбция, адгезия);
- изменение физико-химических свойств окисляемых субстратов и их транспорт в клеточную стенку;
- окисление субстратов в поверхностных структурах клеток;
- транспорт электронов и протонов; образование мембранного потенциала;
- синтез АТФ и образование воды.

Окисление Fe

Окисление Fe^{2+} грамотрицательным *A. ferrooxidans* связано с его транспортом в периплазматическое пространство клетки.

При переносе электронов на ЦПМ возникает трансмембранный электрохимический градиент ионов водорода, который состоит из электрического и химического компонентов.

Этот электрохимический потенциал обеспечивает синтез АТФ. Со второй половиной реакции окисления Fe^{2+} ($2e^- + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$) связан также механизм регуляции внутриклеточного рН, равного 6,5.

Окисление серы и сульфидных минералов.

Японскими исследователями были открыты ферменты серо-(сульфид)-Fe +-оксидоредуктаза ($S^{\circ} + 4Fe^{++} + 3H_2O \rightarrow H_2SO_3 + 4Fe^{++} + 4H^+$) и сульфит-Fe +-оксидоредуктаза ($H_2SO_3 + 2Fe^{++} + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2Fe^{++} + 2H^+$).

Механизм первичных реакций окисления серы и сульфидных минералов

Элементарная сера растворяется в веществах липидной природы до коллоидного состояния и поступает в периплазматическое пространство, где и окисляется.

В основе окисления сульфидных минералов лежит биоэлектрохимический процесс. Бактерии благодаря сорбции клеток и действию экзометаболитов на минералы изменяют их электродный потенциал, заряд, повышают электропроводность среды, создают высокий окислительно-восстановительный потенциал среды, создают определенную разность потенциалов между минералом и средой-электролитом

Размеры частиц и плотность пульпы

Размеры частиц руды или концентрата определяют площадь их поверхности, от которой зависит адгезия бактерий и скорость окислительных процессов.

Влияние химических элементов.

Токсичность металлов для бактерий зависит от физиологического состояния бактерий, химического состояния металлов и степени их взаимодействия в среде.

К наиболее токсичным катионам относят Cd, Ag, Hg и U. Анионы Se, As и Mo более токсичны, чем большинство катионов металлов.

Источники питания

Важнейшими элементами для жизнедеятельности хемолитотрофных бактерий в биогидрометаллургии являются азот и фосфор. С солями азота и фосфора поступает и калий.

Влияние микробиологических факторов.

Фенотипическая вариабельность

бактерий является результатом

1) активности геномной регуляторной системы

2) адаптации их к новым условиям среды, а штаммовый полиморфизм выражается в разнообразии структуры хромосомной ДНК.

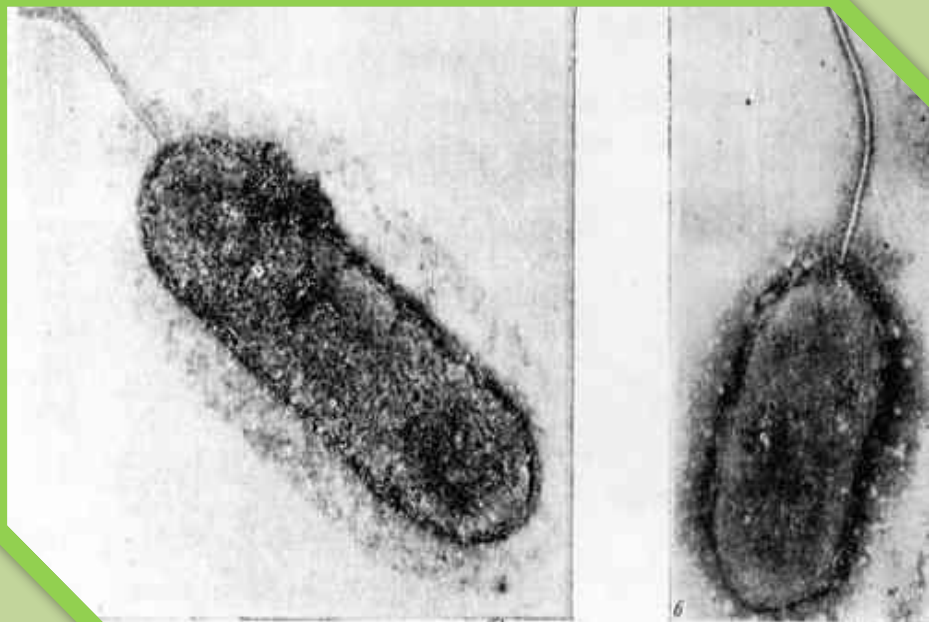
Влияние температуры

- При снижении температуры с 26 до 15 °С средняя удельная скорость роста различных штаммов *A. ferrooxidans* уменьшалась в 2,8—4 раза, а средняя скорость окисления Fe^{+2} — в 2,3 — 3 раза.
- При снижении температуры с 15 до 8 °С эти величины уменьшались в 6,1 — 13,3 и 4,5 — 8,0 раз соответственно.
- *L. ferrooxidans* резко снижает окислительную активность при температуре ниже +14 °С.

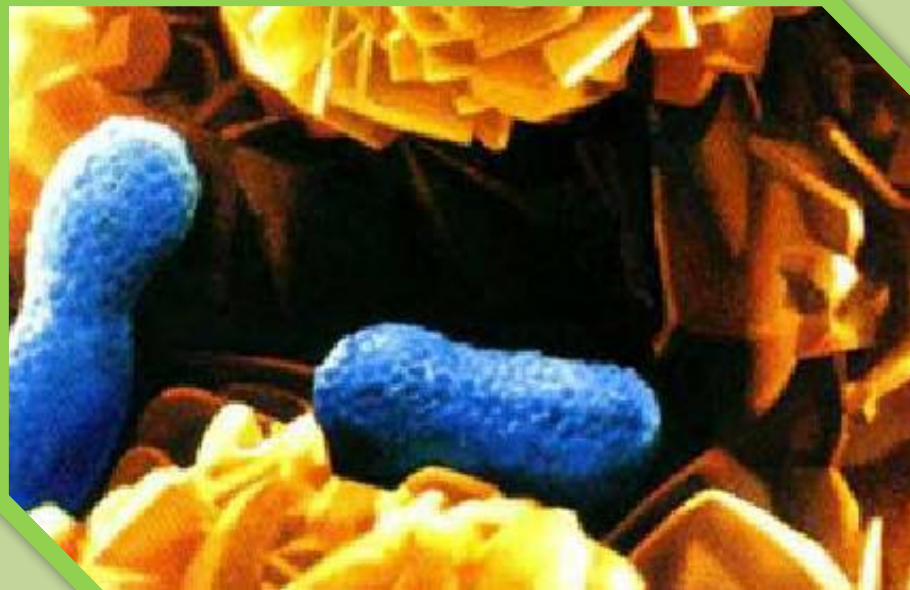
**Биогидрометаллургические технологии
переработки руд и концентратов**



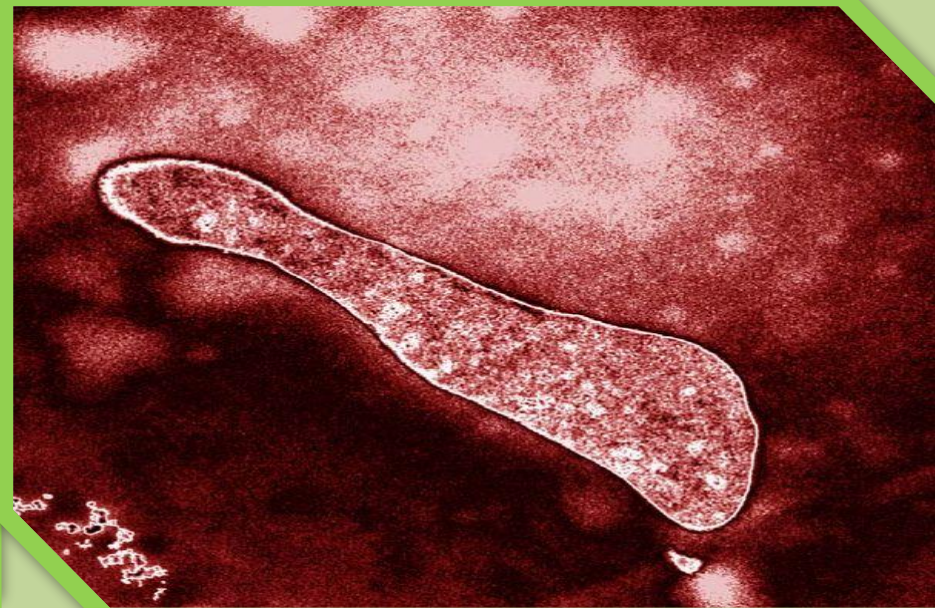
A.ferrooxidans



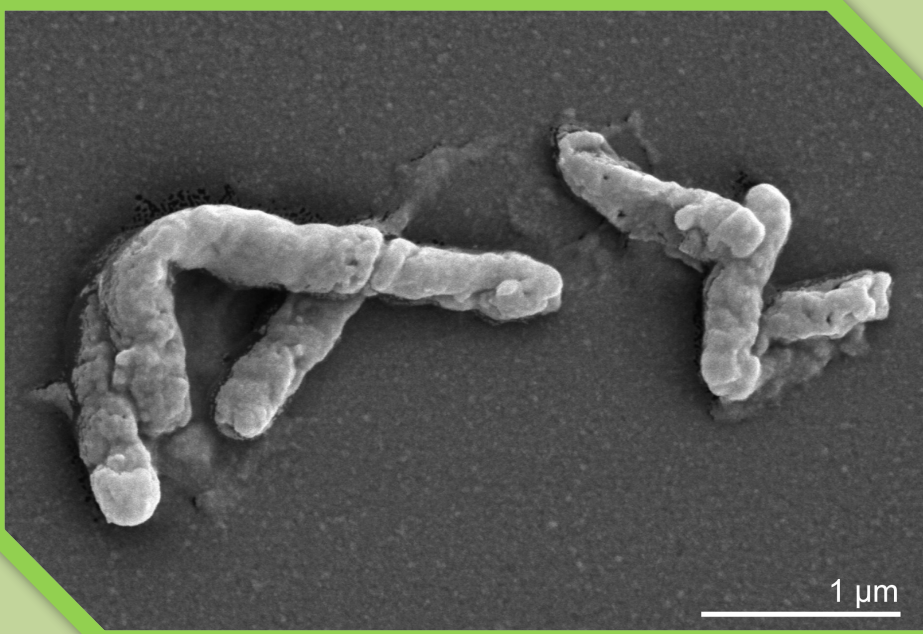
A.thiooxidans



L.ferrooxidans



F. acidiphilum



p. Sulfobacillus

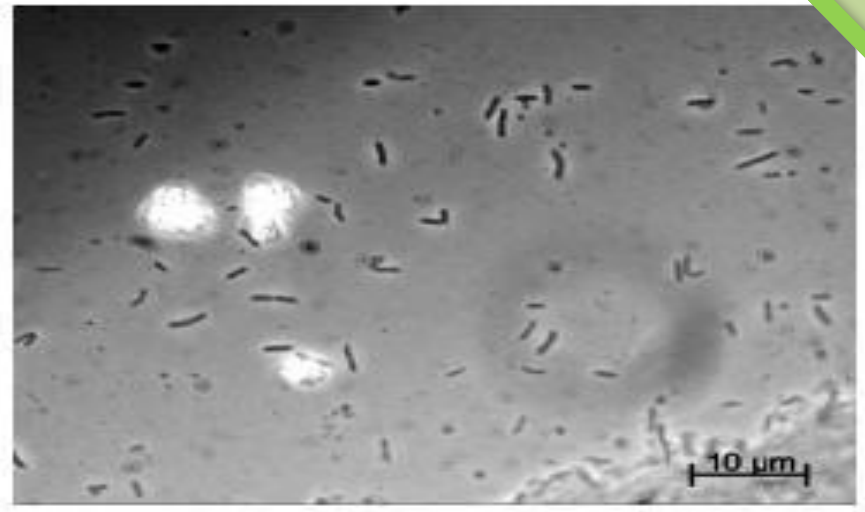
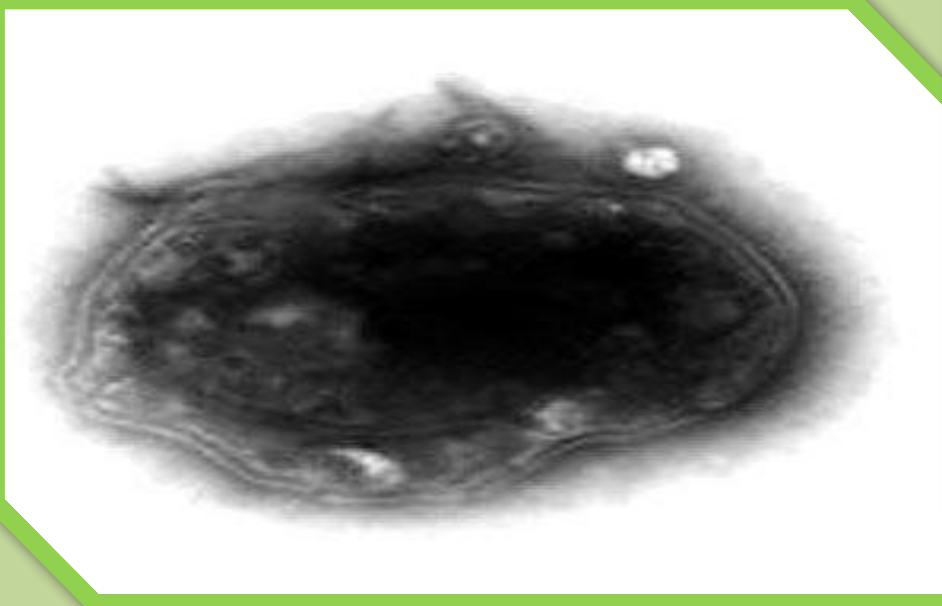
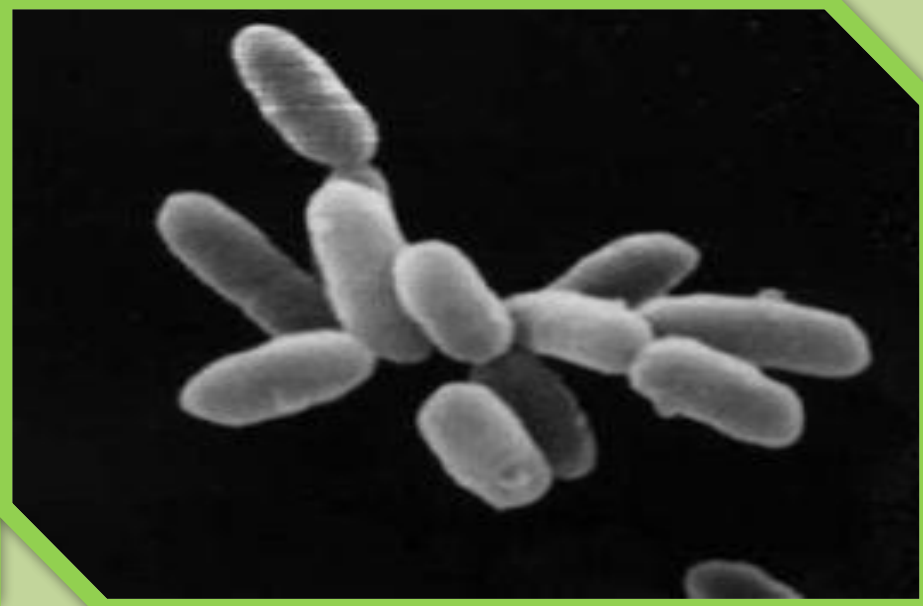


Fig. 1 Phase contrast micrograph showing *Sulfobacillus*-like long rods from Ind1 enrichment culture

A. caldus



p. Acidianus



Metallosphaera

Кучное и подземное выщелачивание меди

Бактериально-химическое выщелачивание цветных металлов проводят из отвалов бедной руды (кучное) и из рудного тела в месте залегания (подземное).

Орошение дробленой руды в отвале или в рудном теле осуществляется водными растворами H_2SO_4 , содержащими Fe^{3+} , O_2 и бактерии. Сульфидные минералы окисляются, а цветные металлы в кислой среде переходят в растворимое состояние. Металлы из растворов либо извлекают цементацией, либо концентрируют методом экстракции и затем извлекают электролизом. После извлечения ценных элементов растворы опять поступают на орошение руды (схема замкнутая)

При нормальной и пониженной температуре катализируют хемолитотрофные бактерии *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *L. ferrooxidans* и *F. acidiphilum*.

В зонах разогрева руды при температуре 55 °C широко распространены умеренно-термофильные бактерии р. *Sulfobacillus* и *A. caldus*.

При температуре выше 50 °C вплоть до 80 °C в окислительных процессах участвуют термофильные бактерии р. *Acidianus* и *Metallosphaera*.

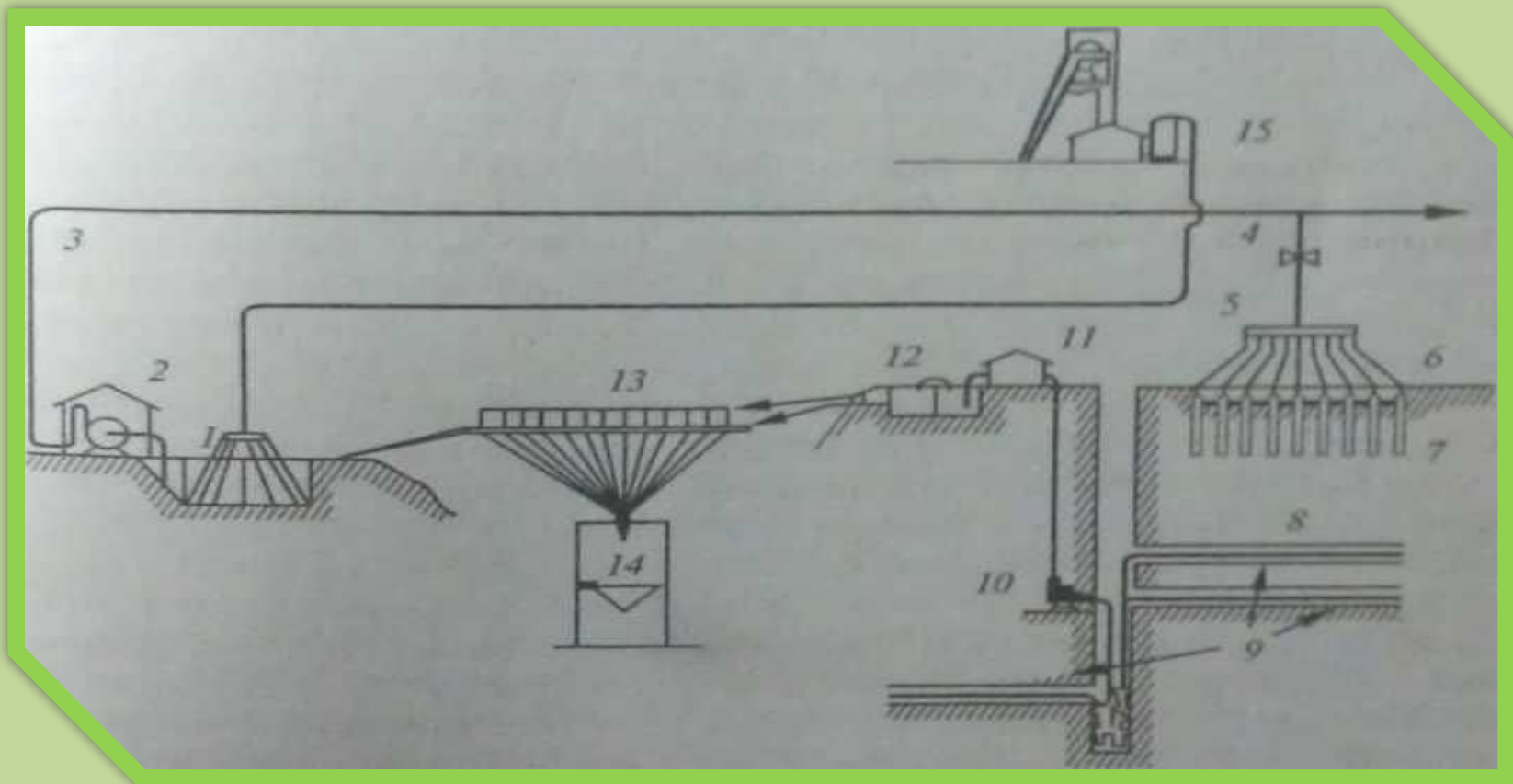
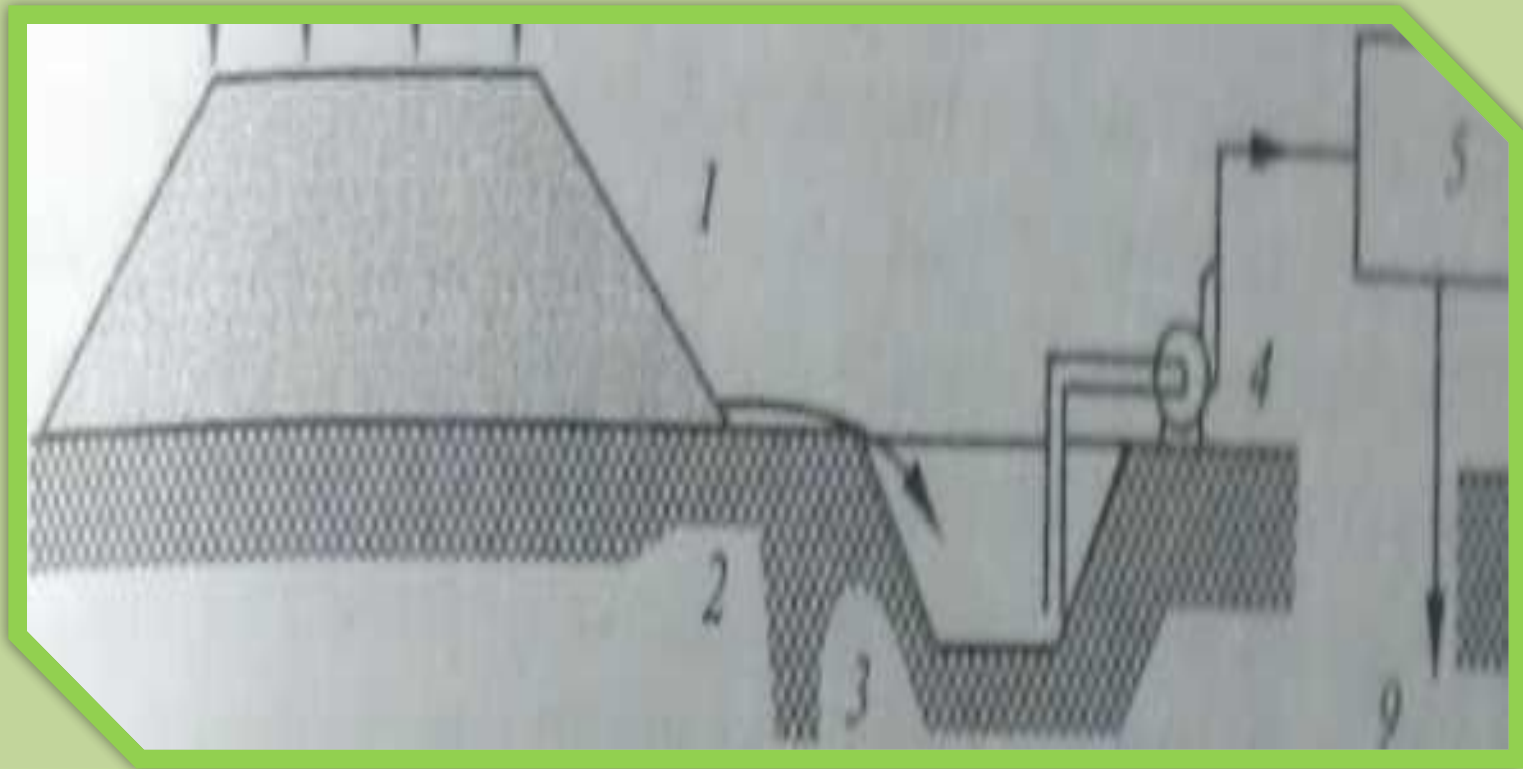


Схема подземного бактериального выщелачивания меди на руднике «Дегтярский»:

1 — аэрация рециркулирующего раствора; 2 — насосная станция; 3 -- распределительный трубопровод для подачи растворов; 4 — клапан; 5 — коллектор; 6 — гибкий полиэтиленовый шланг; 7 — нагнетательные скважины; 8 — рудное тело; 9 — дренажные желоба; 10 — насос для подачи продуктивны* раствором; II — лимниграфная установка; 12 — отстойник; 13 — желоб для осаждения меди; 14 — бункеры для меди; 15 — компрессорная установка



Процесс кучного выщелачивания:

1 — куча; 2 — поверхность почвы; 3 — прудок для сбора продуктивных растворов; 4 — насос; 5 — желоба для цементации; 6 — прудок для отработанного раствора; 7 — насос; 8 — система орошения отпала; 9 — металл

Подземное и кучное выщелачивание урана

Уран в рудах присутствует в основном в четырехвалентном состоянии в виде таких минералов, как ураноторит, уранинит. Эти соединения урана не растворимы в серной кислоте. Бактерии *A. ferrooxidans* и другие участвуют в растворении урана, обеспечивая образование окислителя Fe^{3+} . Из растворов уран извлекается классическим способом с использованием ионнообменных смол.



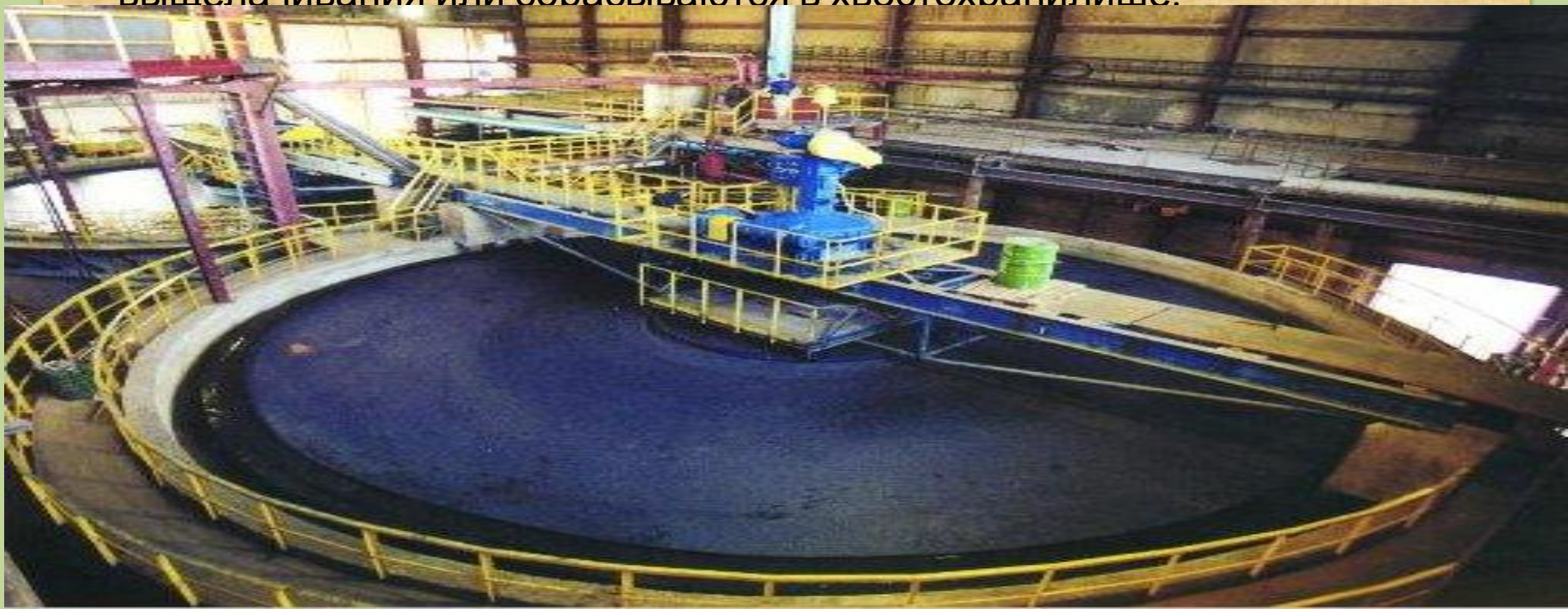
Уранинит

Переработка сложных руд и концентратов в реакторах (чановое выщелачивание)

Процесс извлечения металлов из концентратов с использованием бактерий и осуществляемый в специальных аппаратах называется чановым.

Концентрат измельчают до размеров частиц 40— 70 мкм, помещают в контактный чан и создают плотность пульпы от 20 до 40 % твердого вещества и перемешивают при разной температуре в зависимости от вида добавленных бактерий.

Растворы после частичной или полной регенерации используют для выщелачивания или сбрасываются в хвостохранилище.



Переработка **ЗОЛОТОМЫШЬЯКОВЫХ** концентратов



Арсенопири



Пирит

Золото и серебро встречаются в природе как в свободном состоянии, так и в кристаллических решетках сульфидных минералов, главным образом в арсенопирите (FeAsS) и пирите (FeS_2). Наиболее простой, эффективной и экологически чистой является комбинированная технология, включающая бактериальное окисление. Сначала из руды получают концентрат, при этом содержание золота увеличивается до 50—120 г/т. Концентрат измельчают до размеров частиц 95%-го класса — 0,044 мм. Затем готовят пульпу раствору 1:5. И вносят сообщество бактерий *A. ferrooxidans* и представителей родов *Sulfobacillus*, *Leptospirillum* и *Ferropiasma*. Это мезофильные бактерии ($t = 30^\circ\text{C}$) Для извлечения золота используется способ ионообменной смолы.

Обессеривание углей

Сера в углях присутствует как в виде пирита, так и в виде сложных ароматических соединений. Удаление серы с помощью *A. ferrooxidans* из углей за 5 —8 суток извлекается до 97 % пиритной серы. Для извлечения серы, содержащейся в органических соединениях, делаются попытки использовать гетеротрофные бактерии.



Сера

Микроорганизмы как биосорбенты металлов

Сорбенты (от лат. sorbens — поглощающий) — твердые тела или жидкости, избирательно поглощающие (сорбирующие) из окружающей среды газы, пары или растворённые вещества.

Сорбация и осаждение металлов микроорганизмами

Микроорганизмы и носители

Процесс осаждения металлов

Микроскопические грибы (биомасса), дрожжи, бактерии, водоросли

Биосорбция: радиоактивные U, Ra и другие элементы — Al, Mo, Ag, Cu, Cd, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Hg, Pb, Au, Pt, Pd

Хитин и хитозан

Сорбция Ce, Zr, Hf, Ru из воды, циркулирующей в системе охлаждения ядерного реактора

Сульфатвосстанавливающие бактерии

Осаждение металлов из растворов:
 $\text{Г} + \text{SO}_2$ - бактерии $\text{S}^{2-} + \text{CO} \cdot \text{орг}$ $\text{S}^{2-} + \text{Me} \rightarrow \text{MeS}$ _

Хромвосстанавливающие бактерии

Восстановление металлов: $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$

Экологические аспекты

- Все технологические схемы этого способа добычи металлов - замкнутые, поэтому в значительной мере исключают выброс растворов в биосферу;
- подземное выщелачивание исключает необходимость отвода больших участков земли под горные предприятия, при этом сохраняется ландшафт;
- общим для всех гидрометаллургических предприятий отходом являются растворы, содержащие тяжелые металлы;
- проблема обезвреживания твердых отходов биогидрометаллургических производств, например соединений мышьяка (арсенат железа или кальция), цианидов, роданидов и т.д.;
- микроорганизмы, применяемые в биогеотехнологии для получения металлов, не патогенны и поэтому не представляют опасности для окружающей среды.



МЕТОДЫ ЭКОЛОГИИ МИКРООРГАНИЗМОВ

Выделение микроорганизмов из экониш и проблемы, связанные с некультивируемыми формами

• Большинство микроорганизмов, растущих в природных образцах, еще ждут своей очереди быть выделенными в чистые культуры. По некоторым оценкам, мы можем культивировать меньше 0,1 % всего микробного разнообразия.

«Некультивируемые» микроорганизмы

Методы идентификации:

- прямые микроскопические наблюдения;
- различные приемы на основе молекулярной диагностики.