

УДК 622.75/.77, 622.765, 622.777/.778

**О ВЛИЯНИИ КУЛЬТУРЫ БАКТЕРИЙ PSEUDOMONAS JAPONICA
НА ПРОЦЕСС СЕЛЕКЦИИ СУЛЬФИДОВ**

Н. К. Алгебраистова¹, А. В. Развязная¹, М. И. Теремова², Е. В. Мазурова³

¹*Сибирский федеральный университет, algebraistova@mail.ru*

просп. Свободный, 79, 660041, г. Красноярск, Россия

²*Международный научный центр исследований
экстремальных состояний организма КНЦ СО РАН,
ул. Академгородок, 50/12, 660036, г. Красноярск, Россия,*

³*Институт химии и химической технологии СО РАН,
ул. Академгородок, 50/24 1, 660036, г. Красноярск, Россия*

Испытания в условиях фабрики подтвердили эффективность использования культуры бактерий *Pseudomonas Japonica* при селекции медно-молибденового коллективного концентрата. Методом растровой электронной микроскопии определено, что сорбция культуры бактерий *Pseudomonas Japonica* осуществляется именно в точках закрепления ксантогената. Исследования методом инфракрасной спектроскопии показали, что после бактериальной обработки связи C–O и C=S исчезают и сильно уменьшаются интенсивности валентных и деформационных колебаний CH₃- и CH₂-групп, что может свидетельствовать о десорбции с поверхности минерала ксантогената.

Сульфиды, халькопирит, молибденит, ксантогенат, микроорганизмы, культуры бактерий, бактериальная обработка, растровая электронная микроскопия, инфракрасная микроскопия

Селекция медно-молибденовых коллективных концентратов с высокой эффективностью может быть достигнута лишь после удаления собирателя с поверхности минералов. Предлагаемые способы десорбции ксантогената обладают следующими недостатками: высокие энергозатраты на подогрев пульпы, значительный расход сернистого натрия, депрессия благородных металлов [1]. Одним из перспективных видов обработки коллективных концентратов перед последующим процессом разделения минералов в разноименные концентраты является способ, основанный на применении микробиологических воздействий [2].

Ксантогенат, будучи веществом органической природы, теоретически может использоваться бактериальной культурой в качестве основных источников питания и жизнедеятельности. Таким образом, способность бактерий, селективно выделенных на питательной среде аналогичного состава, деградировать ксантогенат с поверхности минералов служит предпосылкой для успешного использования их в циклах селекции коллективных концентратов.

Исходя из имеющегося опыта и практики отбора активных культур микроорганизмов-десорбентов токсичных органических соединений [3], принята следующая схема отбора культуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-45-04094).

Источником выделения служило хвостохранилище Сорского ферро-молибденового завода. Образцы жидкой и твердой фаз использовались в качестве посевного материала для наращивания активных бактерий в накопительном режиме культивирования. Далее бактерии выделялись на среде, состоящей из минеральных солей, глюкозы и небольшого количества ксантогената. В результате селекции в хемостате выделена чистая культура *Pseudomonas Japonica*, способная окислять бутиловый ксантогенат калия с концентрацией биомассы 0.4 г/л и количеством клеток, равным $6 \cdot 10^6$ кл/мл.

Ранее технологическими исследованиями в лабораторных условиях было показано снижение флотуемости медных минералов под воздействием культуры бактерий *Pseudomonas Japonica*. Изучение влияния культуры бактерий, их клеток и метаболитов на флотацию сульфидов меди и молибденита показало, что культура бактерий при расходе 10 мл и времени контакта 2 мин приводит к резкому снижению флотационной активности медных минералов [4].

Для проверки полученных в лабораторных условиях результатов проведены испытания культуры бактерий *Pseudomonas Japonica* на текущих пульпах Сорского ферромолибденового завода, которые учитывали влияние состава воды и окислительно-восстановительных процессов во флотационном процессе. Изучалось влияние расхода культуры бактерий на флотацию свежееотобранных проб коллективного концентрата, совместное действие культуры бактерий и сернистого натрия. Культура бактерий дозировалась миллилитрами, в 1 мл содержалось примерно $6 \cdot 10^6$ кл/мл. Результаты испытаний представлены в таблице.

Показатели обогащения при применении технологии десорбции ксантогената культурой бактерий *Pseudomonas Japonica* в условиях фабрики, %

Продукт	Выход	Содержание		Извлечение		Индекс селективности	Условия опыта
		Cu	Mo	Cu	Mo		
Пенный	10.08	0.687	6.95	11.55	62.4	150.85	Na ₂ S 4 г/л Бактерии 0 мл Дизельное топливо 100 г/т
Камерный	89.92	0.590	0.535	88.45	37.6		
Исходный	100.00	0.6	0.9	100.00	100.00		
Пенный	35.79	1.46	1.83	81.64	77.05	95.41	Na ₂ S 0 г/л Бактерии 40 мл Время 5 мин Дизельное топливо 100 г/т
Камерный	64.21	0.189	0.302	18.36	22.95		
Исходный	100.00	0.64	0.85	100.00	100.00		
Пенный	23.23	1.95	2.67	68.63	68.61	99.98	Na ₂ S 0 г/л Бактерии 80 мл Время 5 мин Дизельное топливо 100 г/т
Камерный	76.77	0.274	0.37	31.37	31.39		
Исходный	100.00	0.66	0.904	100.00	100.00		
Пенный	20.39	1.99	2.38	59.67	59.91	100.24	Na ₂ S 0 г/л Бактерии 120 мл Время 5 мин Дизельное топливо 100 г/т
Камерный	79.61	0.347	0.41	40.33	40.09		
Исходный	100.00	0.68	0.81	100.00	100.00		
Пенный	8.79	0.536	6.24	7.75	62.05	154.3	Na ₂ S 2 г/л Бактерии 40 мл Время 5 мин Дизельное топливо 100 г/т
Камерный	91.21	0.615	0.368	92.25	37.95		
Исходный	100.00	0.608	0.88	100.00	100.00		
Пенный	11.22	0.795	5.61	14.84	71.53	156.69	Na ₂ S 1 г/л Бактерии 40 мл Время 5 мин Дизельное топливо 100 г/т
Камерный	88.78	0.577	0.305	85.16	28.47		
Исходный	100.00	0.601	0.88	100.00	100.00		

Из полученных данных видно, что в отсутствии сернистого натрия увеличение расхода бактерий с 40 до 120 мл приводит к снижению извлечения меди в пенный продукт, но при этом происходит депрессия молибденита. Извлечение в пенный продукт молибдена снижается на ~17%.

Таким образом, теряются гидрофобные свойства молибденита, что не наблюдалось в лабораторных условиях [4]. Объяснением этому может служить изменение фазового состава молибдена. В период испытания исходная руда поступала с низким содержанием и с большей долей повеллита. В связи с этим возникла необходимость дозировать в процесс селекции сернистый натрий. Расход его составлял от 25 до 50 % от фабричного (1–2 г/л). Режим, когда доля сернистого натрия составляет одну четверть от фабричного (1 г/л), обеспечивает большую селективность (индекс селективности – 156.7), но степень концентрации по молибдену ниже в сравнении с режимом, когда сернистый натрий дозировался в количестве, соответствующем 2 г/л.

Если сравнивать показатели обогащения экспериментов без бактерий и с использованием сочетания бактерий и сернистого натрия, то следует отметить лучшие достигнутые результаты второго режима: индекс селективности увеличивается на ~4 % при практически равной степени концентрации 7 %.

Полученные результаты следует рассматривать как минимально возможные, так как продукт брался непосредственно с пенного желоба флотационных машин. Количество реагентов на поверхности твердой фазы коллективного концентрата максимально, а по фабричной технологической схеме этот продукт подвергается доизмельчению и сгущению, и в цикл селекции молибденового концентрата поступает продукт с меньшей концентрацией органических соединений, которые дозировались в коллективном цикле. Испытания в условиях фабрики подтвердили эффективность использования *Pseudomonas Japonica* при селекции медно-молибденового коллективного концентрата.

Механизма влияния *Pseudomonas Japonica* на поверхностные свойства сульфидов изучался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [5]. Установлено, что под воздействием микроорганизмов на поверхности сульфидов меди и молибденита снижается концентрация ксантогената и, как следствие, повышается гидрофилизация минералов. Согласно данным [6], информация, полученная электронно-микроскопическим методом, дает возможность оценить поведение минералов в технологических процессах.

Нами выполнены исследования с использованием микроскопа ТМ-3000 (Hitachi), оснащенного рентгеноспектральным анализатором Quantax 70 фирмы Bruker. Для проведения эксперимента подготовлены аншлифы халькопирита и молибденита. Исследование поверхности проводилось на исходных чистых образцах и после обработки ксантогенатом и бактериями. Результаты исследований представлены на рис. 1–6.

На рис. 1 показан образец халькопирита в исходном состоянии. Заметен сложный рельеф поверхности, имеющий впадины, уступы, незначительные канавки. Образец характеризуется наличием затемненных участков, в которых, по результатам микроанализа, содержатся кислород, углерод, сера. Следовательно, данные участки можно отнести к загрязнениям образца из внешней среды. Присутствие серы обусловлено ее наличием в сульфиде, так как микрозонд измеряет образец на глубине 1–2 мкм, затрагивая сам минерал.

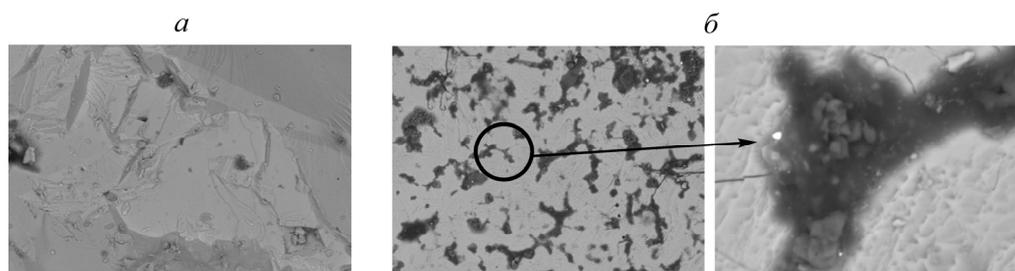


Рис. 1. Образец халькопирита в исходном состоянии (а) и обработанный ксантогенатом и бактериями (б)

При обработке халькопирита собирателем и культурой бактерий *Pseudomonas Japonica* (рис. 1б), видно образование большого количества темных участков. Поэлементное рассмотрение данных участков (рис. 2) свидетельствует о наличии органического вещества, содержащего углерод, серу, азот. Сера и углерод входят в состав ксантогената, бактерии содержат азот (аминокислоты).

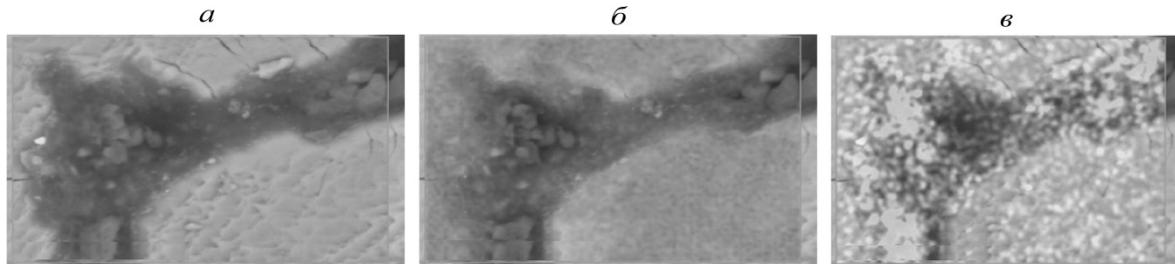


Рис. 2. Поэлементный состав участка поверхности халькопирита после обработки собирателем и бактериями: *а* — содержание углерода; *б* — серы; *в* — азота

Следует обратить внимание на закономерное расположение азота. Бóльшее его количество наблюдается именно на затемненных участках, относящихся к собирателю (рис. 3).

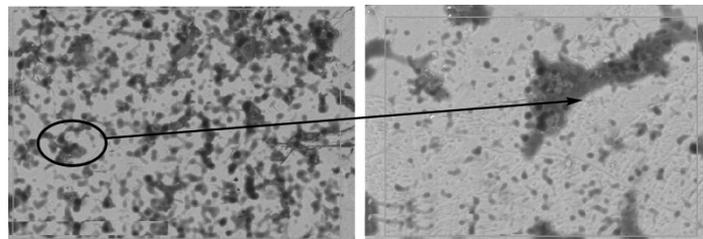


Рис. 3. Элемент азота на поверхности халькопирита после обработки ксантогенатом и бактериями

При обработке халькопирита одними бактериями (рис. 4) также зафиксировано образование темных участков. Поэлементное рассмотрение (рис. 5) свидетельствует о наличии углерода, кислорода и азота, что позволяет отнести данные участки к культуре бактерий. Присутствие серы на них не зафиксировано.

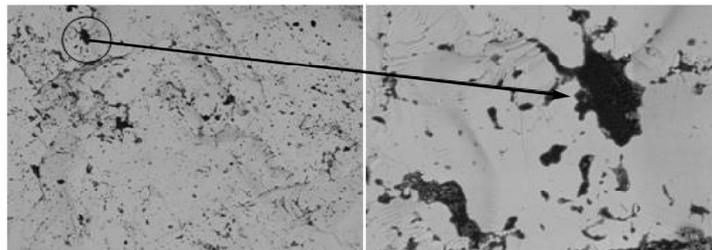


Рис. 4. Образец халькопирита, обработанный бактериями

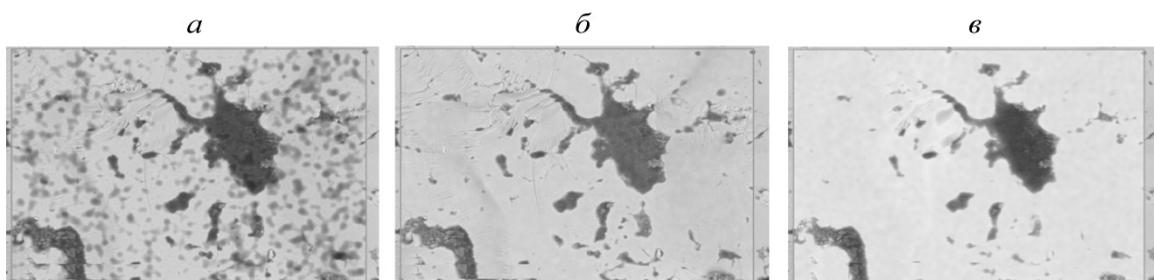


Рис. 5. Поэлементный состав участка поверхности халькопирита после бактериальной обработки: *а* — содержание азота; *б* — углерода; *в* — серы

Идентичный характер у поэлементного состава на молибдените. Обработанный собирателем и бактериями молибденит характеризуется образованием темных участков на поверхности, в составе которых выделяются следующие компоненты: сера, углерод, кислород и азот. Нахождение серы и углерода позволяет отнести образованные участки к собирателю, а точечное расположение азота и кислорода говорит о присутствии на поверхности молибденита бактерий, в большем количестве сорбированных именно на органическое вещество. Однако из-за природной гидрофобности молибденита дозирование в процесс культуры бактерий не влияет на флотационные свойства минерала, что подтверждается проведенными ранее исследованиями [3].

Таким образом, исследования сульфидов до и после бактериальной обработки на микроскопе ТМ-3000 позволяют сделать вывод, что бактерии *Pseudomonas Japonica* сорбируются на поверхности как халькопирита, так и молибденита. В присутствии ксантогената их сорбция осуществляется именно в точках закрепления собирателя.

Можно предположить, что изменения флотационных свойств минералов и снижение концентрации ксантогената на поверхности осуществляются за счет воздействия бактерий *Pseudomonas Japonica* на собиратель, используемый ими в качестве источника питания и жизнедеятельности.

Результаты объяснения механизма действия, показанные растровой электронной микроскопией, подтверждаются исследованиями на аналогичных образцах методом инфракрасной спектроскопии. Метод инфракрасной спектроскопии — один из важнейших физических методов изучения строения молекул, количественного анализа смесей и идентификации химических соединений [7].

Регистрация ИК-спектров отражения проведена на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 с ИК-микроскопом Nuregion-1000 (фирма Bruker, Германия) в области $4000-600 \text{ см}^{-1}$ (разрешение 2 см^{-1} SC = 300). Обработка спектральной информации проведена по программе OPUS, версия 5.5. Спектры отражения фиксировали с использованием ИК-микроскопа без применения матрицы, предполагая, что глубина проникновения излучения во всех случаях одинакова. Было получено несколько повторных спектров образцов каждой серии, при этом характер спектральной картины каждого образца не изменялся.

Результаты анализа поверхности халькопирита после различных видов обработки представлены на рис. 6.

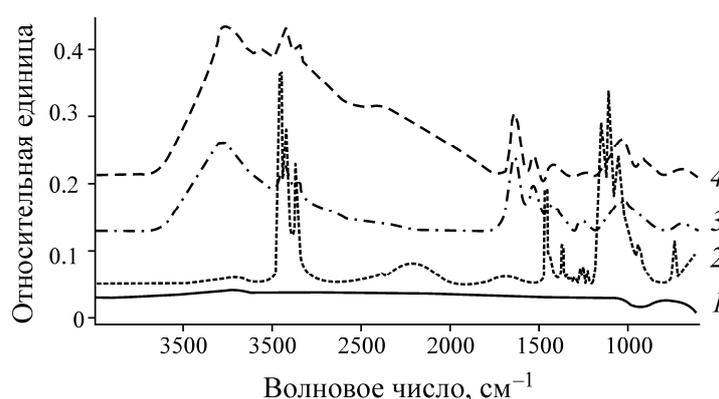


Рис. 6. Инфракрасные спектры халькопирита после различных видов обработки: 1 — без обработки; 2 — обработка ксантогенатом; 3 — ксантогенатом и бактериями; 4 — бактериями

Как видно, значительных колебаний не наблюдается на всей области измерения инфракрасных спектров для халькопирита в исходном состоянии. При обработке исходного аншлифа бутиловым ксантогенатом калия возникают колебания в следующих областях: $2955-2870 \text{ см}^{-1}$;

1460–1371; 1254; 1166–1068; 740 см^{-1} , что соответствует валентным пикам групп CH_3 , CH_2 , деформационным пикам групп CH_3 , CH_2 , валентным пикам группы CO ; сильным валентным пикам группы CS с двойной связью; слабым валентным пикам группы CS .

После обработки предыдущего аншлифа культурой бактерий колебания, соответствующие бутиловому ксантогенату калия, исчезают, и возникают колебания, характеризующие состав биологических организмов, а именно: пик в области 3274 см^{-1} соответствует валентным колебаниям группы OH ; 3062 см^{-1} — валентным колебаниям группы NH_3 ; 2800 см^{-1} — колебаниям CH_3 ; 1636 см^{-1} — деформационным колебаниям группы NH_2 ; 1538 см^{-1} — средней аминокислотной полосе группы NH_3 ; 1031 см^{-1} — деформационным колебаниям групп CH_2 .

На образце халькопирита, обработанного одной культурой бактерий, возникают пики, аналогичные пикам предыдущего образца. Единственное отличие заключается в том, что в области 1258 см^{-1} наблюдается снижение интенсивности колебаний группы SO по сравнению с обработанным ксантогенатом и бактериями образцом, что может свидетельствовать о частичном окислении серы ксантогената.

ВЫВОДЫ

Результаты измерения инфракрасных спектров показали, что культура бактерий разлагает ксантогенат с поверхности минерала. После нанесения бактерий на аншлиф халькопирита, обработанного ксантогенатом, связи CO и CS исчезают, а колебания групп CH_3 и CH_2 возникают в областях, соответствующих микроорганизмам.

Исследования механизма действия *Pseudomonas Japonica* двумя независимыми методами свидетельствуют о факте гидрофилизации медных минералов под воздействием культуры бактерий, что позволяет эффективно использовать данный способ в процессе селекции коллективных концентратов, сократив при этом расход сернистого натрия и тепловой обработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Абрамов А. А.** Флотационные методы обогащения: учебник для вузов. — М.: МГГУ, 2008.
2. **Пат. 2481410 РФ.** Способ разделения медно-молибденовых руд / А. В. Развязная, Н. К. Алгебраистова и др. // Оpubл. в БИ. — 2013. — № 13.
3. **Промышленная микробиология** / под ред. Н. С. Егорова. — М.: Высш. шк., 1989.
4. **Алгебраистова Н. К., Развязная А. В., Гуревич Ю. Л., Теремова М. И.** Селекция медно-молибденовых концентратов с использованием микробиологических приемов // Обогащение руд. — 2012. — № 4.
5. **Развязная А. В., Алгебраистова Н. К., Гуревич Ю. Л., Теремова М. И., Михлин Ю. Л.** Изучение влияния микроорганизмов на поверхность минералов // Журнал СФУ. Техника и технология. — 2012. — Т. 5. — № 6.
6. **Ожогин Д. О., Ружицкий В. В., Дубинчук В. Т.** Возможности электронной микроскопии при технологической оценке тонкодисперсных руд URL: http://www.krc.karelia.ru/doc_download.php?id=1831&table_name=publ&table_id=3902.
7. **Беллами Л.** Инфракрасные спектры молекул: пер. с англ. — М., 1957.

Поступила в редакцию 11/XI 2014