



УДК 66.061.34+579.66+550.72

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА БАКТЕРИАЛЬНО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ РУД

Т.С.ХАЙНАСОВА

Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук, Петropавловск-Камчатский, Россия

Извлечение ценных компонентов из сульфидных руд с помощью микроорганизмов на сегодняшний день служит признанным биотехнологическим методом, сочетающим в себе ряд преимуществ над традиционными способами переработки минерального сырья. В настоящей работе представлены основные факторы, оказывающие влияние на бактериально-химическое выщелачивание. Рассмотрены способы выщелачивания с участием микроорганизмов. Приведены некоторые физико-химические (температура, водородный показатель, концентрации кислорода, углекислого газа, питательных веществ, металлов и других химических элементов) и микробиологические (количество клеток и активность микрофлоры) свойства, прямо или косвенно (подавляя либо способствуя росту и окислительной способности микроорганизмов) оказывающие влияние на кинетику процесса. В работе дополнительно рассматриваются особенности минерального субстрата, включающие гальваническое взаимодействие сульфидных минералов и образование пассивирующих слоев на поверхности руды в ходе окисления, подчеркивая важность электрохимического взаимодействия компонентов выщелачивающей системы. Биовыщелачивание является сложным процессом, представляющим собой совокупность, главным образом, химических реакций, опосредованных микробной составляющей, поэтому для улучшения кинетики необходимо учитывать, контролировать и регулировать перечисленный спектр факторов.

Ключевые слова: биовыщелачивание; сульфидные руды; ацидофильные хемолитотрофные микроорганизмы; физико-химические свойства; способы биовыщелачивания

Как цитировать эту статью: Хайнасова Т.С. Факторы, влияющие на бактериально-химические процессы переработки сульфидных руд // Записки Горного института. 2019. Т. 235. С. 47-54. DOI: 10.31897/PMI.2019.1.47

Введение. Биовыщелачивание руд – предмет активного исследования – получило промышленное применение в некоторых коммерческих процессах, в основном за рубежом (ЮАР, Мексика, США, Бразилия, Австралия, Финляндия, Китай, Чили и др.) [13, 18, 21, 28]. Извлечение ценных 18 компонентов с помощью микроорганизмов (*Acidithiobacillus* spp., *Leptospirillum* spp., *Sulfobacillus* spp. и др.) на сегодняшний день служит признанным биотехнологическим методом, сочетающим в себе ряд преимуществ над традиционными способами (пирометаллургия) переработки минерального сырья. При существующих недостатках биовыщелачивания, выражающихся в отдельных случаях в продолжительности процесса, сложности поддержания активности микробных культур, к неоспоримым достоинствам метода можно отнести простоту организации, способность к самоподдержанию, экономичность и экологичность процесса. Течение и интенсивность биовыщелачивания определяются условиями его проведения.

Цель настоящей работы – характеристика и анализ основных факторов, влияющих на бактериально-химические процессы переработки сульфидных руд.

Согласно [9], факторы можно представить следующим образом:

– способ и условия биовыщелачивания (подземный, кучный, дамповый и чановый способы, плотность и скорость перемешивания пульпы, тип реактора для чанового биовыщелачивания, геометрия укладки руды для кучного и дампового способов);

– физико-химические (температура, водородный показатель, окислительно-восстановительный потенциал, доступность и концентрация кислорода, углекислого газа и питательных веществ, массообмен, освещенность, давление, поверхностное натяжение, присутствие ингибиторов);

– микробиологические (биоразнообразие, плотность и активность клеток популяции, устойчивость к металлам и адаптационная способность микроорганизмов);

– свойства минеральной составляющей (тип, минеральный и химический составы руды, размер и площадь поверхности частиц, пористость, гидрофобность, гальваническое взаимодействие и формирование вторичных минералов).

Способы биовыщелачивания. За последние 65 лет исследовались различные технологии биовыщелачивания, в том числе тестируемые на лабораторном и пилотном уровнях, но не нашедшие широкого применения в промышленности (например, биовыщелачивание в биореакторах типа «the flood-drain bioreactor», «the airlift bioreactor» и «the rotating-drum bioreactor») [28].



В целом стратегия извлечения ценных компонентов из руд развилась от относительно недорогого дампового и кучного выщелачивания, основанного на принципе орошения, до полностью контролируемых процессов в реакторных установках, удовлетворяющих принципу агитации.

Дамповое выщелачивание – самый старый способ переработки минерального сырья. Характер конструкций и размеры дампов сильно варьируют – до нескольких сотен тысяч тонн руды. Вершину дампы постоянно орошают или на какое-то время затапливают выщелачивающим раствором, в качестве которого служит обычная подкисленная вода или кислый раствор сульфата железа (III). Последний получают при окислении двухвалентного железа и регенерируют с помощью бактерий [8, 26]. В некоторых случаях для повышения степени извлечения металлов предусматривают принудительную аэрацию и термическую изоляцию дампов [1].

Кучное выщелачивание используют, главным образом, в переработке мелкоизмельченной руды, которая не подвергается флотации. Дробленую руду (до 12 тыс. т) складывают слоями в кучи на специально отведенных площадках. Процедура схожа с дамповым выщелачиванием [1, 8].

Дамповое и кучное выщелачивание традиционно применяют для низкосортных, бедных руд, хвостов и отходов металлургических производств, т.е. рудного материала, не пригодного для использования в дорогих реакторных установках (извлечение меди и золота) [16]. При данных способах важно учитывать задержку роста и метаболизма микроорганизмов в результате лаг-фазы в их развитии. Сокращения лаг-фазы можно добиться путем постоянной рециркуляции раствора с новой порцией микроорганизмов того же видового состава. Это позволяет формировать активно окисляющую микробную популяцию [17].

Подземное выщелачивание (в месте залегания руды, *in situ*) обычно проводят в заброшенных рудниках. Выщелачивающий раствор с микроорганизмами закачивают в рудное тело и пропускают сквозь него. После того, как металлы переходят в раствор, последний собирают и откачивают насосом в установку, где осуществляют их непосредственное извлечение [8]. Процедура требует значительной проницаемости рудного тела, но при этом предотвращается любая утечка раствора. Подземное выщелачивание выполняют, как правило, для извлечения урана и меди.

Чановое выщелачивание представляет собой процесс в каскаде реакторов (тенках или чанах). Данный способ активно применяют с 1980-х годов для переработки богатых руд и концентратов. Он более дорогой в организации и эксплуатации, но имеет ряд неоспоримых преимуществ. В частности, обеспечивает тщательный контроль важных параметров выщелачивания (температура, водородный показатель, скорость перемешивания, уровень насыщения питательными веществами и газами и т.д.), а также гомогенное состояние пульпы. Продолжительность выщелачивания составляет всего несколько часов или суток, при этом из-за замкнутости процесса исключаются вредные выбросы и газы. Эффективность определяется временем выдержки пульпы в реакторах [17]. В ряде случаев биовыщелачивание действует в постоянно проточном (непрерывном) режиме в нестерильных условиях, тем самым способствуя постоянной селекции тех видов и штаммов бактерий и архей, которые могут расти более эффективно. Крайне важно, что микроорганизмы всегда поддерживаются в фазе экспоненциального роста, обеспечивая интенсификацию извлечения ценных компонентов.

Физико-химические свойства. Температура. Биовыщелачивание проводится в различном диапазоне температур. Данный фактор подбирается с учетом выбранной технологии и в соответствии с температурным оптимумом развития предполагаемых для использования микроорганизмов. Так, в мезофильных условиях (30-42 °С) эксплуатируются чаще бактерии рода *Acidithiobacillus*, при умеренных температурах (45-50 °С) – роды *Sulfolobus* и *Leptospirillum*. Продолжительное время рассматривалась перспектива применения экстремофильных архей (*Sulfolobus* spp., *Metallosphaera* spp.), оптимальная температура роста которых 60 °С и выше [22]. Однако из-за чувствительности мембран к агрессивным технологическим условиям их использование может быть ограничено.

Исследования кинетики окисления показывают, что, как правило, с повышением температуры на 10 °С скорость химических реакций увеличивается в 2 раза. Для некоторых минералов скорость разложения сульфидной матрицы значительно быстрее при 40 или 50 °С, у других (например, халькопирит) требуется повышение температуры до 70 °С. Удалением путем увеличения температуры серы или других продуктов окисления с минеральной поверхности можно улучшить кинетику извлечения целевых металлов из руды [24, 27].



Постоянства температуры легко достичь при проведении процессов чановым способом в реакторах, при котором данный параметр подвергается контролю. В случае экзотермического окисления сульфидов осуществляется охлаждение промышленных реакторов, препятствующее колебанию температуры. Для кучного и дампового выщелачивания градиент температур выражен сильнее, вследствие чего могут наблюдаться трудно контролируемые изменения параметра. Особенно это актуально на начальной стадии процесса, когда содержание сульфидов высоко. Причинами таких изменений являются особенности минералогии и реакционная способность сульфидов, интенсивность аэрации и состав выщелачивающего раствора, а также характерный саморазогрев пород. Все эти особенности определяют состав и распределение микроорганизмов в пределах куч или дампов [23, 28].

Водородный показатель рН. Поскольку биовыщелачивающие микроорганизмы являются ацидофилами, поддержание корректного и постоянного значения водородного показателя среды – неотъемлемое условие для их роста. В связи с возможными изменениями данного параметра (в сторону увеличения) при окислительном растворении сульфидных минералов влияние рН на процесс перехода ценных металлов в раствор может быть очень велико. Диапазон рН для выщелачивания весьма широк – от 1,5 до 8,0. Значения в пределах 2,0–2,5 являются оптимальными для бактериального окисления двухвалентного железа и сульфидных минералов. При рН < 2,0 наблюдается ингибирование роста *Acidithiobacillus ferrooxidans* (типичного представителя биовыщелачивающей микрофлоры), однако микроорганизм способен адаптироваться даже к очень низким рН. При этом его оптимум для роста и окисления может различаться у одних и тех же штаммов и зависеть от условий проводимого процесса [1, 8].

Ацидофильные микроорганизмы обладают уникальной физиологией. Несмотря на то, что они развиваются в кислых условиях среды, их внутриклеточное рН нейтральное. Градиент рН внутренней и окружающей сред микробной клетки различается на 4-5 порядка. Поддержание нормальной жизнедеятельности частично обеспечивается положительным мембранным потенциалом клетки, который помогает ограничить проникновение протонов водорода внутрь. Однако микроорганизмы чувствительны к липофильным анионам, таким как тиоционаты и нитраты, которые проникают через цитоплазматическую мембрану и аккумулируются в ответ на мембранный потенциал внутри клетки. Подобная аккумуляция ионов оказывает отрицательное воздействие за счет подкисления внутренней среды, а также из-за способности анионов реагировать с клеточными компонентами, например ферментами. Эти явления требуют особого внимания при организации технологического процесса биовыщелачивания [23].

В случае регуляции синтеза некоторых клеточных компонентов *A. ferrooxidans* оказывает влияние на изменение рН внешней среды [1, 4].

Кислород и углекислый газ. Поддержание кислорода и углекислого газа на должном уровне служит предпосылкой хорошего роста и высокой активности микроорганизмов. Молекулярный кислород является для них конечным акцептором в метаболических реакциях окисления, а углекислый газ – источником углерода для конструктивного обмена [12].

Часто используемые в биовыщелачивании микроорганизмы являются облигатными аэробами, поэтому низкие концентрации кислорода отрицательно действуют на их метаболическую активность и, следовательно, скорость окислительных процессов. Растворимость O_2 в воде при 35 °С составляет 8 г/м³ и уменьшается с увеличением ионной концентрации в растворе [1, 13]. Низкие скорости растворения газов связаны с их общей способностью плохо растворяться в жидкостях. По стехиометрии реакция окисления железа – одна из наиболее важных в бактериально-химических процессах – требует 0,07 г кислорода на 1 г окисляемого двухвалентного железа. Принимая во внимание растворимость O_2 , это количество не может быть доступно из раствора. Поэтому его недостаток необходимо восполнять. Для поддержания метаболической активности бактерий концентрация O_2 должна быть не менее 0,2 г·л⁻¹. В лабораторных и промышленных условиях дефицит O_2 устраняется принудительной аэрацией, встряхиванием и перемешиванием [8]. Крайне важно учитывать тот факт, что высокая скорость подачи O_2 может приводить к лимитированию процесса.

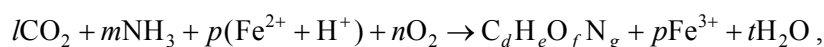
Скорость потребления O_2 клетками можно вычислить по формуле

$$N_{AO} = \mu X / Y_O, \quad (1)$$



где N_{AO} – потребление кислорода, $г \cdot л^{-1} \cdot ч^{-1}$; μ – специфическая скорость роста клеток, $ч^{-1}$; X – концентрация клеток, $г$ (сухой биомассы клеток) $\cdot л^{-1}$; Y_O – потребляемый клетками кислород, $г$ (потребленного O_2^{-1}) $\cdot кл.$

Для оценки Y_O или любого другого получаемого продукта представим микробный процесс следующим образом:



где l, m, p, n и t – стехиометрические коэффициенты; $C_dH_eO_fN_g$ – биомасса.

Для оценки коэффициентов может быть описан баланс С, Н, О и N. С помощью выражения $Y_{XFe} = M_C/55,8$, позволяющего рассчитать выход клеток и двухвалентного железа, могут быть решены остальные уравнения, включая $Y_{XO} = M_C/32$. За M_C принимается относительный молекулярный вес клеток.

Для ограничения лимитирования процесса кислород может подаваться, по меньшей мере, в тех объемах, в которых он потребляется. Тогда скорость передачи кислорода

$$W_O = k_{LaO}(C_O^* - C_{LO}), \quad (2)$$

где W_O – скорость переноса кислорода, $г \cdot л^{-1} \cdot ч^{-1}$; k_{LaO} – объемный коэффициент переноса кислорода, $ч^{-1}$; C_O^* – концентрация предела насыщения кислородом, $г \cdot л^{-1}$; C_{LO} – концентрация растворенного кислорода, $г \cdot л^{-1}$.

В крупномасштабных процессах кучного и дампового выщелачивания при естественной аэрации значения k_{LaO} могут быть $10 ч^{-1}$ или менее. Уменьшение кислорода может быть связано с его потреблением самими микроорганизмами. В случае чанового биовыщелачивания (в реакторах различной конфигурации) коэффициент переноса кислорода $k_{LaO} = 40-70 ч^{-1}$ и более. Например, в промышленных условиях при плотности пульпы 15-20 % твердого концентрация растворенного кислорода составляет 15-25 % [12].

Биовыщелачивающая микрофлора чаще всего представлена автотрофными бактериями и археями, т.е. микроорганизмами, которые для построения собственных клеточных структур метаболизируют углерод из углекислого газа воздуха [25]. Его содержание в воздухе низкое (0,03 % (об/об)). Несмотря на то, что выщелачивающие микроорганизмы растут медленно, потребность в углекислом газе превышает фактическую скорость переноса CO_2 . Это происходит главным образом из-за низких равновесных концентраций CO_2 :

$$N_{AC} = \mu X/Y_C, \quad (3)$$

$$W_O = k_{LaC}(C_C^* - C_{LC}), \quad (4)$$

где N_{AC} – потребление углекислого газа, $г \cdot л^{-1} \cdot ч^{-1}$; Y_C – производимый клетками углекислый газ, $г$ (клеток) $\cdot г$ (потребленного CO_2) $^{-1}$ в диапазоне 0,50-0,55 $г \cdot г^{-1}$; W_C – скорость переноса углекислого газа, $г \cdot л^{-1} \cdot ч^{-1}$; k_{LaC} – объемный коэффициент переноса углекислого газа, $ч^{-1}$; C_C^* – равновесная концентрация углекислого газа, $г \cdot л^{-1}$, менее чем $1 мг \cdot л^{-1}$, и C_{LC} – концентрация растворенного углекислого газа, $г \cdot л^{-1}$.

Так же, как и в случае с кислородом, низкие или высокие концентрации CO_2 могут оказывать ингибирующее действие на микробное извлечение металлов. Оптимальной концентрацией CO_2 в жидкой фазе пульпы считается диапазон значений 0,003–0,007 $г \cdot л^{-1}$. Известно, что концентрация углекислого газа 4 % (об/об), вводимая в ферментер для культивирования *A. ferrooxidans*, позволяет достигать максимальной скорости роста бактерий, а также приводит к наибольшему окислению соединений железа, меди и мышьяка [9].

Обеспечение эффективной подачи кислорода и углекислого газа является важной технологической задачей. При чановом биовыщелачивании газообмен в реакторах задается и контролируется автоматически. Он существенно зависит от конструкции и объема используемой емкости, расхода и способа распределения газовой составляющей в ней, скорости перемешивания, типа мешалки. Дамповое и кучное выщелачивание также предусматривают подачу воздушного потока. Главной движущей силой воздушных масс служит разность их плотности, которая зависит от градиента



температуры внутри дампы или кучи. Воздух подается по сетям труб с помощью вентиляторов низкого давления или воздуходувок. Нагнетание воздушных масс осуществляется по воздухораспределительным сетям, которые в диаметре составляют до 50 мм и могут располагаться на расстоянии до 2 м друг от друга. На протяжении подобной трубной сети просверливаются отверстия с нижней стороны. Частота их расположения зависит от количества окисляемой руды и скорости данного процесса. Подобным образом аэрация может значительно ускорять реакции биоокисления, сокращая цикл выщелачивания [23].

Концентрация питательных веществ. Принимающие участие в биовыщелачивании микроорганизмы являются хемолитотрофами, источниками энергии для которых служат соединения железа и серы. Все необходимые питательные вещества они способны получать из окружающей среды. Так и происходит в отношении микроэлементов. Однако для оптимального роста и использования основных источников энергии им необходимо присутствие в растворе солей аммония, магния и фосфаты, дефицит которых может наблюдаться в естественной среде [8, 14, 15]. В связи с этим в питательные среды добавляют избыток соединений азота, магния и фосфора, обеспечивая микрофлору биогенными элементами [2].

После углерода азот является следующим важным для синтеза клеточных структур химическим элементом. Уровень аммония 0,2 мМ считается достаточным для удовлетворения потребностей *A. ferrooxidans* в азоте. Более высокие концентрации неорганического и органического азота могут подавлять окисление железа. Необходимая концентрация элемента определяется количеством биомассы клеток, принимающей участие в окислительных процессах. В целом сложно оценить точную концентрацию азота, так как бактерии способны фиксировать его из воздуха [25].

Фосфор и магний являются не менее важными компонентами в конструктивном обмене микроорганизмов. Первый играет роль в метаболизме и росте клеток, второй входит в состав ферментативных систем.

Получение фосфора микроорганизмами из окружающей среды может быть затруднительным. Его недостаток может приводить к отрицательному влиянию на представителей биовыщелачивающей микрофлоры, что отражается в изменении экспрессии генов, кодирующих некоторые белки и, как следствие, в ограничении роста микроорганизмов [26].

В реакторных условиях обеспечение питательными веществами осуществляется лучшим образом в отличие от кучного и дампового выщелачивания, где распределение питательных веществ может быть неоднородным [14].

Концентрация металлов и других химических элементов. Химический состав биовыщелачивающих растворов очень сложен. Толерантность микроорганизмов к высоким концентрациям металлов и ряду других химических элементов имеет решающее значение в переработке полиметаллического сырья [5]. Известно, что хемолитотрофы способны проявлять резистентность, при этом их можно адаптировать к высоким концентрациям компонентов, которые значительно превышают концентрации, наблюдаемые в естественных местообитаниях.

Уровень резистентности может колебаться в зависимости от вида и штамма микроорганизма. Известно, что *A. ferrooxidans* способна проявлять устойчивость к следующим концентрациям металлов в питательной среде, г/л: 30 Co^{2+} , 55 Cu^{2+} , 72 Ni^{2+} , 120 Zn^{2+} , 12 U_3O_8 и 160 Fe^{2+} . *A. ferrooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans* проявляют приблизительно схожую толерантность к Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} , но отличаются по резистентности к Co^{2+} . *L. ferrooxidans* обнаруживает чувствительность к металлу уже в концентрации < 2 г/л. В сравнении с данными бактериями *A. thiooxidans* проявляет наибольшую чувствительность, так как подвергается ингибированию перечисленными катионами при концентрации 5 г/л [25].

Особый интерес вызывает железо, так как в трехвалентной форме оно служит мощным окислителем сульфидов. В связи с этим его концентрация играет важную роль в биовыщелачивании. Повышение концентрации двухвалентного железа до 5,6 кг/м³ увеличивает скорость потребления кислорода ацидофильными микроорганизмами и уменьшает скорость окисления Fe^{2+} . В свою очередь, при высоких значениях Fe^{3+} возможно ингибирование окисления Fe^{2+} *A. ferrooxidans* [15, 19]. В отсутствии других источников энергии трехвалентное железо, как и высокие концентрации двухвалентного железа, также отрицательно влияет на рост бактерии. Имеются данные, что концентрация Fe^{2+} выше 0,108 М, добавленного к соединениям серы в составе солей питательной среды, может существенно подавлять рост *A. ferrooxidans*, использующую серу в качестве источника энергии [27].



При формировании химического состава выщелачивающих растворов стоит учитывать следующие факты. В зависимости от типа руды и условий проведения процессов в реакторах концентрации химических элементов могут насчитывать десятки грамм на литр: 65 Zn, 60 Fe, 35 Cu, 25 Ni, 20 As, 5 Co, Mg<1. В выщелачивающем растворе куч и дампы они достигают, г/л: 25 Fe, 25 Al, 23 Zn, 10 Mg, 6 Cu, 5 Ni, 8 As, Co<1. В последнем случае содержание химических элементов в пределах кучи или дампы заметно различается по мере глубины. Причинами их неравномерного распределения являются градиент pH, присутствие пустых пород и ряда других факторов, которые обуславливают различную эффективность контакта между частицами минералов и выщелачивающим раствором [28].

Микробиологические признаки. Концентрация клеток и активность микробной составляющей. Количество микроорганизмов – один из главных факторов, определяющих успешность протекания процесса и стабильность кинетических показателей. Концентрация микробных клеток в реакторах с механическим перемешиванием, в сравнении с дамповым и кучным выщелачиванием, высокая и может составлять порядка 10^3 - 10^9 кл/мл. Увеличение биомассы может осуществляться путем накопления клеток из раствора с помощью центрифугирования, при использовании мембранных фильтров или посредством иммобилизации в биопленочных реакторах [10]. В последнем случае в качестве иммобилизата обычно применяют следующие типы носителей: стеклянные шарики, активированный уголь, песок, полистирол, полиуретан, ионообменную смолу, нити сплава никеля, поливинилхлорид, керамзит и др. При этом скорость окисления железа в зависимости от конструкции реактора и эффективности утилизации воздуха может достигать 5-6 г/(л·ч). Биопленки могут использоваться в разных типах биореакторов: вращающиеся биологические контакторы, ферментеры с уплотненным слоем носителя и реакторы с псевдооживленным слоем иммобилизата [4].

Активность микроорганизмов определяется по способности к окислению железа, восстановленным соединениям серы и сульфидов металлов [3]. Известно, что у различных штаммов она неодинакова. Высокоактивные штаммы могут быть выделены непосредственно из рудников. К тому же их активность может быть повышена УФ-облучением или манипуляцией с геномом [1]. Иной путь состоит в адаптации микроорганизмов к отдельным технологическим показателям процесса или их совокупности. Адаптация помогает микроорганизмам успешно выживать и расти в несвойственных им условиях, а также сокращает период лаг-фазы в развитии культур [7].

Минеральный субстрат. Минеральный состав субстрата, степень его измельчения и наличие примесей сильно влияют на кинетику и на доминирование в популяциях микроорганизмов отдельных видов [20, 27]. При высоком содержании карбонатов уровень кислотности среды значительно уменьшается и ингибирует бактериальную активность. Повышение pH в этом случае компенсируется добавлением кислоты в раствор, тем самым поддерживаются оптимальные условия для жизнедеятельности микроорганизмов. Однако это ведет к дополнительным затратам.

Скорость выщелачивания также зависит от общей площади поверхности минерального субстрата, доступной для растворения. Уменьшение размера частиц приводит к увеличению площади контакта выщелачивающего раствора с минеральными зёрнами и ускорению извлечения целевых компонентов. Оптимальным размером частиц считают 42-44 мкм [1]. Увеличение общей минеральной поверхности может быть обеспечено также повышением плотности пульпы, что приводит, с одной стороны, к лучшему выходу металлов в раствор, с другой – к превышению ингибирующих процесс компонентов и токсическому влиянию на микроорганизмы [8].

В процессе биовыщелачивания на минеральном субстрате образуются осажденные соединения железа и элементная сера, создавая диффузионный слой, который отрицательно влияет на кинетику процесса. Однако, если слой является пористым или не создает дополнительного диффузионного барьера, то скорость реакции не зависит от его толщины [11].

Гальваническое взаимодействие сульфидных минералов. Гальваническое взаимодействие минералов определяет скорость и последовательность их растворения. Каждый сульфидный минерал в смеси, обладая своим собственным потенциалом покоя, будет действовать как катод или как анод. Соответственно, между ними возникает электрический ток. Так, при наличии в системе двух сульфидов образуется гальваническая пара, причем, катодом всегда выступает сульфид с более высоким электродным потенциалом, а анодом – с более низким. При прохождении электрического тока между сульфидами на аноде выделяется кислород, который ускоряет окисление сульфида анода. Выде-



ляющийся на катоде водород будет, наоборот, ограждать катодный сульфид от окисления. Таким образом, гальваническое взаимодействие не только увеличивает реакцию растворения, но и предпочтительно выщелачивает определенный минерал. Гальванический эффект зависит от некоторых факторов: потенциала покоя сульфидных минералов, природы и длительности контакта, присутствия кислорода, природы электролита, рН, проводимости и наличия других соединений, размера зерен реагирующих сульфидных минералов [11].

Выводы

1. Биовыщелачивание – это сложный процесс, представляющий собой совокупность опосредованных биологическим компонентом химических реакций, на которые оказывают влияние ряд таких факторов, как способ выщелачивания, температура, рН, уровень содержания газов и интенсивность газообмена, концентрация питательных веществ, металлов и других химических элементов, количество и активность микробной составляющей, особенности минерального субстрата и гальваническое взаимодействие сульфидов.

2. Для организации процесса важно учитывать минеральные особенности руды, которые определяют выбор способа бактериально-химической переработки. Так, для бедных и низкосортных руд используются кучное и дамповое биовыщелачивание, для богатых руд и концентратов – чановое. При этом минеральный состав субстрата, степень его измельчения и наличие примесей сильно влияют на кинетику и доминирование в популяциях микроорганизмов отдельных видов.

3. Высокая температура ($> 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) является одним из ключевых факторов, определяющих не только увеличение скорости растворения металлов, но и видовой состав микробных культур.

4. Особенность физиологии используемых в биовыщелачивании бактерий и архей и необходимость поддерживать целевые компоненты в растворенном состоянии во избежание формирования вторичных осадков требуют постоянной коррекции рН до значений не более 2,0-2,5.

5. Поскольку молекулярный кислород является для микроорганизмов конечным акцептором в метаболических реакциях окисления, а углекислый газ – источником углерода для конструктивного обмена, то обеспечение газового состава на должном уровне ($0,2\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}\text{ O}_2$ и $0,003\text{--}0,007\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}\text{ CO}_2$) служит предпосылкой высокой активности микроорганизмов и кинетики выщелачивания.

6. Химический состав растворов биовыщелачивания очень сложный и, несмотря на адаптационные механизмы микроорганизмов, может критически влиять на их жизнедеятельность. Часто растворы характеризуются высокими концентрациями металлов (до 200 г/л) и низкими концентрациями биогенных элементов (азота, фосфора и магния), дефицит которых обязательно требуется восполнять путем добавления солей аммония, магния и соединений фосфора.

7. Независимое влияние на кинетику процесса может оказывать гальваническое взаимодействие сульфидов металлов. Особенности электрохимического взаимодействия слагающих руду сульфидов могут как увеличивать, так и ингибировать скорость их растворения, определяя последовательность биовыщелачивания каждого.

ЛИТЕРАТУРА

1. Биоготехнология металлов / Г.И.Каравайко, Дж.Росси, А.Агате, С.Грудев, З.А.Авакян / Центр международных проектов ГКНТ. М., 1989. 375 с.
2. Биовыщелачивание сульфидной кобальт-медно-никелевой руды / О.О.Левенец, Т.С.Хайнасова, А.А.Балыков, Л.А.Позолотина // Горный информационно-аналитический бюллетень. Специальный выпуск № 63 «Камчатка-2». 2015. № 11. С. 291-296.
3. Биовыщелачивание сульфидной кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч различными культурами аборигенных микроорганизмов / Т.С.Хайнасова, В.Е.Кунгурова, Л.А.Позолотина, А.А.Балыков, О.О.Левенец // Горный информационно-аналитический бюллетень. Специальный выпуск № 63 «Камчатка-2». 2015. № 11. С. 297-304.
4. Хайнасова Т.С. Применение иммобилизации микроорганизмов в биовыщелачивании / Т.С.Хайнасова, О.О.Левенец, Ю.П.Трухин // Горный информационно-аналитический бюллетень. Специальный выпуск № 31 «Камчатка-3». 2016. № 11. С. 235-246.
5. Хомченкова А.С. Исследование влияния различных концентраций солей тяжелых металлов на рост культуры ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов // Горный информационно-аналитический бюллетень. Специальный выпуск № 31 «Камчатка-3». 2016. № 11. С. 217-222.
6. An immunological strategy to monitor in situ the phosphate starvation state in *Thiobacillus ferrooxidans* / P.Varela, G.Levica, F.Rivera, C.A.Jerez // Applied and environmental microbiology. 1998. Vol. 64. № 12. P. 4990-4993.



7. Adaptation and evolution of microbial consortia in a stirred tank reactor bioleaching system: indigenous population versus a defined consortium / C.G.Bryan, C.Joulain, P.Spolaore, S.Challan-Belval, H.E.Achbouni, D.H.R.Morin, P.D'Hugues // *Advanced materials research*. 2009. Vol. 71-73. P. 79-82. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.71-73.79
8. Bousecker K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms // *FEMS Microbiology Reviews*. 1997. Vol. 20. P. 591-604. DOI: 10.1111/j.1574-6976.1997.tb00340.x
9. Brandl H. Microbial leaching of metals. Chapter 8, 2008. P. 192-217. URL:http://www.wiley-vch.de/books/biotech/pdf/v10_bran.pdf (дата обращения 20.01.2018).
10. Biofilm reactors for industrial bioconversion processes: employing potential of enhanced reaction rates / N.Qureshi, B.A.Annous, E.C.Thaddeus et al. // *Microbial cell factories*. 2005. Vol. 4. № 24. P. 1-21. DOI:10.1186/1475-2859-4-24
11. Das T. Factors affecting bioleaching kinetics of sulfide ores using acidophilic microorganisms // *Biometals*. 1999. Vol. 12. P. 1-10.
12. Doelle H.W. Biotechnology – Vol.X: fundamentals in biotechnology / H.W.Doelle, J.S.Rokem, M.Berovic // *Encyclopedia of Life Support Systems Publications*. 2009. 538 p.
13. Effects of oxygen transfer rate on ferrous iron oxidation *Thiobacillus ferrooxidans* / D.S.Savic, V.B.Veljkovic, M.L.Lazic et al. // *Enzyme and microbial technology*. 1998. Vol. 23. P. 427-431. DOI: 10.1016/S0141-0229(98)00071-4
14. Gentina J.C. Application of bioleaching to copper mining in Chile / J.C.Gentina, F.Acevedo // *Electronic Journal of Biotechnology. Special Issue on Process Biotechnology*, 2013. Vol. 16. № 3. P.725-731. DOI: 10.2225/vol16-issue3-fulltext-12
15. Jaantinen T. Biooxidation and bioleaching of arsenic-containing and refractory gold concentrates // *Master of Thesis*. Tampere University of Technology. Finland. 4th of May 2011. 100 p.
16. Johnson D.B. Mini-review. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms // *FEMS Microbiology and ecology*. 1998. Vol. 27. P. 307-317. DOI: 10.1111/j.1574-6941.1998.tb00547.x
17. Maluckov B.S. The catalytic role of *Acidithiobacillus ferrooxidans* for metals extraction from mining – *Metallurgical Resource* // *Biodiversity International Journal*. 2017. Vol. 1 (3). P. 1-12. DOI: 10.15406/bij.2017.01.00017
18. Natarajan K.A. Metals Biotechnology. Lecture 14. Heap bioleaching technology for nickel / NPTEL Web Course. 2008. P. 1-8. URL: <https://nptel.ac.in/courses/113108055/module2/lecture14.pdf> (дата обращения 20.01.2018).
19. Nemati M. Inhibition effect of ferric iron on the kinetics of ferrous iron / M.Nemati, C.Webb // *Biotechnology letters*. 1998. Vol. 20. № 9. P. 873-877. DOI: 10.1023/A:1005319710861Issn
20. Nemati M. Particle size effects in bioleaching of pyrite by acidophilic thermophile *Sulfolobus metallicus* (BC) / M.Nemati, J.Lowenadler, S.T.L.Harrison // *Applied microbiology and biotechnology*. 2000. Vol. 53. P. 173-179. DOI: 10.1007/s002530050005
21. Neale J.W. Mintek. Integrated piloting of a thermophilic nickel-copper bioleaching process. 2009. URL: http://www.powershow.com/view/229d4d-NWNkN/Integrated_piloting_of_a_thermophilic_nickelcopper_bioleaching_process_powerpoint_ppt_presentation (дата обращения 20.01.2018).
22. Neale J.W. The application of bioleaching to base metal sulfides in Southern Africa: prospects and opportunities / J.W.Neale, M.Gericke, K.Ramcharan // *6th Southern African Base Metals Conference*. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2011. P. 367-388.
23. Olson G.J. Bioleaching review part B: progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries / G.J.Olson, J.A.Brierley, C.L.Brierley // *Applied microbiology and biotechnology*. 2003. Vol. 63. P. 249-257. DOI 10.1007/s00253-003-1404-6
24. Rawlings D.E. Biomineralization of metal-containing ores and concentrates / D.E.Rawlings, D.Dew, C.Plessis // *Review. Trends in biotechnology*. 2003. Vol. 21. № 1. P. 38-44.
25. Rawlings D.E. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates // *Microbial cell factories*. 2005. Vol. 4. № 13. P. 1-15. DOI: 10.1186/1475-2859-4-13
26. Rawlings D.E. The microbiology of biomining: development and optimization of mineral-oxidizing microbial consortia / D.E.Rawlings, D.B.Johnson // *Microbiology*. 2007. Vol. 153. P. 315-324. DOI: 10.1099/mic.0.2006/001206-0
27. Spencer A. Influence of bacterial culture selection on the operation selection of a plant treating refractory gold ore // *International journal of mineral processing*. 2001. Vol. 62. P. 217-229. DOI: 10.1016/S0301-7516(00)00054-5
28. Watling H.R. Review of biohydrometallurgical metals extraction from polymetallic mineral resources // *Minerals*. 2015. Vol. 5. № 1. P. 1-60. DOI:10.3390/min5010001

Автор: Т.С.Хайнасова, канд. биол. наук, старший научный сотрудник, Khainasova@yandex.ru (Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский, Россия).

Статья поступила в редакцию 11.05.2018.

Статья принята к публикации 23.10.2018.