

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ БАКТЕРИАЛЬНО-ХИМИЧЕСКОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД

А. С. Хомченкова

*ФГБУН Научно-исследовательский геотехнологический центр (НИГТЦ)
ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский*

MICROBIOLOGICAL ASPECTS OF SULFIDE ORES BIOLEACHING

A. S. Khomchenkova

Research Geotechnological Center FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky

Бактериально-химическое выщелачивание (БХВ) – перспективное направление в технологии переработки различных руд и отходов гидрометаллургической промышленности. Многие страны мира признают данную технологию экономически выгодной и экологически безопасной. БХВ подразумевает применение хемолитотрофных микроорганизмов, источником энергии которым служат неорганические соединения.

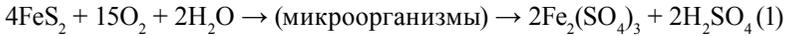
Широкое применение получили: *Acidithiobacillus spp.*, *Sulfobacillus spp.*, *Leptospirillum spp.*, *Ferroplasma spp.* При этом многие наиболее эффективные для БХВ штаммы до сих пор не имеют полной характеристики: недостаточно описаны физиологические и биохимические свойства бактерий, их основные функции в процессах выщелачивания и механизмы взаимодействия с минеральным сырьем.

Наиболее полное описание роли микроорганизмов в процессе БХВ в отечественной литературе впервые было предложено Г. И. Каравайко и соавторами в 1980–1990 гг., обозначены следующие микробиологические процессы, важные для гидрометаллургии:

- окисление сульфидных минералов, элементарной серы и закисного железа;
- образование органотрофными микроорганизмами органических соединений, перекисей и т. д., способных деструктурировать минералы и окислять или восстанавливать химические элементы с переменной валентностью;
- аккумуляция микроорганизмами химических элементов или их осаждение.

Ранее, в 1964 г., Сильверман и Эрлих выделили два возможных пути процесса: прямой и непрямой. Прямое бактериальное выщелачивание: бактериальная клетка физически контактирует с поверхностью минерала (преимущественно в дефектных участках кристаллической решетки),

процесс происходит в несколько стадий при участии ферментов. Суммарная реакция:

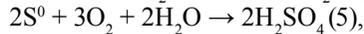
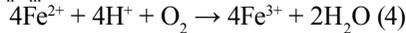


При непрямом бактериальном выщелачивании микроорганизмами вырабатывается окислитель, под его действием происходит химическое окисление минерала. Примером может служить следующая реакция, протекающая в кислых растворах, где окислителем является Fe^{3+} :



где Me_nS_m – сульфид металла.

Рядом исследователей было показано – 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.

Из различных описаний механизма БХВ можно сделать вывод: биовыщелачивание – сложный процесс, где можно выделить минимум две стадии. Первая стадия характеризуется прикреплением клеток бактерий к твердой поверхности минерала, что является важным моментом в достижении высокой скорости его растворения на второй стадии (регенерация Fe^{3+} в растворе). Эффективность каждого этапа зависит от степени адгезии клеток микроорганизмов и их концентрации в растворе.

Список основных микроорганизмов (бактерий и архей), участвующих в процессах биовыщелачивания минерального сырья

| Современное название | Филум (а – архей, б – бактерия) | Энергосубстрат | Оптимальный pH | Оптимальная температура, °C |
|---------------------------------|---------------------------------------|---|----------------|-----------------------------|
| <i>Acidianus ambivalens</i> | а | S^0 | 2.5 | 80 |
| <i>Acidanus brierley</i> | а | S^0 , Fe^{2+} , сульфиды | 1.5–2.5 | 70 |
| <i>Acidianus infernus</i> | а | S^0 | 2.5 | 80 |
| <i>Acidianus sulfidivorans</i> | а | | 2.0 | 70 |
| <i>Acidiphilium acidophilum</i> | б | | 4.5 | 30 |

Продолжение таблицы

| Современное название | Филум (а – архей, б – бактерия) | Энергосубстрат | Оптимум, рН | Оптимум, Т °С |
|--|---------------------------------------|--|----------------|------------------|
| <i>Acidiphilium angustum</i> | б | | 2.5–3.0 | 20 |
| <i>Acidiphilium cryptum</i> | б | | 3.0 | 30 |
| <i>Acidiphilium multivorum</i> | б | | 3.0 | 30 |
| <i>Acidiphilium organovorum</i> | б | | 3.5 | 37 |
| <i>Acidiphilium rubrum</i> | б | | 2.5–3.0 | 20 |
| <i>Acidithiobacillus albertensis</i> | б | | 4.4 | 30 |
| <i>Acidithiobacillus caldus</i> | б | S ⁰ , тетратионат | 2.5 | 45 |
| <i>Acidithiobacillus ferridurans</i> | б | | 1.8 | 25 |
| <i>Acidithiobacillus ferrivorans</i> | б | | 1.8 | 25 |
| <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> | б | S ⁰ , Fe ²⁺ , сульфиды | 1.8 | 25 |
| <i>Acidocella aluminiidurans</i> | б | | 3.0 | 37 |
| <i>Acidocella aminolytica</i> | б | | 2.5–3.0 | 30 |
| <i>Acidocella facilis</i> | б | | 3.0 | 20 |
| <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> | б | S ⁰ , некоторые сульфиды | 4.4 | 25 |
| <i>Ferroplasma acidiphilum</i> | а | Fe ²⁺ | 1.36– 1.8 | 35 |
| <i>Ferroplasma cupricumulans</i> | а | | 1.0–1.2 | 53 |
| <i>Halothiobacillus halophilus</i> | б | | 7.3–7.5 | 30 |
| <i>Halothiobacillus hydrothermalis</i> | б | | 7.5 | 35 |
| <i>Halothiobacillus kellyi</i> | б | | 6.6–7.0 | 37 |
| <i>Halothiobacillus neapolitanus</i> | б | | 6.6–7.0 | 37 |
| <i>Leptospirillum ferriphilum</i> | б | Fe ²⁺ , FeS ² | 1.8 | 37 |
| <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> | б | Fe ²⁺ | 1.8 | 30 |
| <i>Metallosphaera cuprina</i> | а | | 3.5 | 65 |
| <i>Metallosphaera hakonensis</i> | а | S ⁰ , (S ²⁻), S ₄ O ₆ ²⁻ | 3.0 | 65 |

Окончание таблицы

| Современное название | Филум (а – архей, б – бактерия) | Энергосубстрат | Оптимальный, рН | Оптимальный, Т°С |
|---|---------------------------------------|---|-----------------|------------------|
| <i>Metallosphaera prunae</i> | а | S ⁰ , Fe ²⁺ , сульфиды | 3.0 | 75 |
| <i>Metallosphaera sedula</i> | а | | 3.0 | 65 |
| <i>Sulfobacillus acidophilus</i> | б | Fe ²⁺ , сера, сульфидные минералы | 2.0 | 45 |
| <i>Sulfobacillus benefaciens</i> | б | | 2.0 | 37 |
| <i>Sulfobacillus sibiricus</i> | б | | 1.9–2.4 | 50 |
| <i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i> | б | | 1.9–2.4 | 40 |
| <i>Sulfobacillus thermotolerans</i> | б | S ⁰ , Fe ²⁺ , S ₄ O ₆ ²⁻ , сульфидные минералы | 1.9–2.4 | 40 |
| <i>Sulfolobus acidocaldarius</i> | а | S ⁰ , (S ²⁻), S ₄ O ₆ ²⁻ | 2.0 | 70 |
| <i>Sulfolobus metallicus</i> | а | S ⁰ | 2.0 | 70 |
| <i>Sulfolobus shibatae</i> | а | S ⁰ | 3.0–4.0 | 75 |
| <i>Sulfolobus solfataricus</i> | а | S ⁰ , (S ²⁻), S ₄ O ₆ ²⁻ | 4.0–4.2 | 70 |
| <i>Sulfolobus tokodaii</i> | а | | 4.0 | 80 |
| <i>Sulfolobus yangmingensis</i> | а | S ⁰ | 4.0 | 80 |
| <i>Thermithiobacillus tepidarius</i> | б | | 6.9 | 43 |
| <i>Thiobacillus aquaesulis</i> | б | | 7.6 | 42 |
| <i>Thiobacillus denitrificans</i> | б | | 7.0 | 35 |
| « <i>Thiobacillus prosperus</i> » | б | | 7.0 | 35 |
| <i>Thiobacillus thioparus</i> | б | | 6.6 | 26 |
| <i>Thiobacillus thiophilus</i> | б | | 7.0 | 25 |

Наряду с вышеперечисленными бактериями известны типичные гетеротрофные микроорганизмы, участвующие в окислении сероводорода, молекулярной серы и тиосульфата. К числу таковых относятся представители *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Sphaerotilus*, а также актиномицетов, плесневых грибов (*Penicillium luteum*, *Aspergillus niger*), дрожжей и *Alternaria*. Некоторые из них, в частности нитчатая многоклеточная

бактерия *Sphaerotilus natans*, в присутствии сероводорода депонирует в клетках серу. Другие (*Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens*, *Achromobacter stutzeri*) способны окислять тиосульфат до тетрагидратата ($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$). Отмечено также образование полиитионатов и сульфата при воздействии смешанных культур гетеротрофных микроорганизмов на элементарную серу. Механизм окисления и биологическое значение этого процесса для гетеротрофов остаются невыясненными.

ЛИТЕРАТУРА

Васильева Т. А., Блайда И. А., Иваница В. А. 2013. Основные группы микроорганизмов, участвующих в биогидрометаллургических процессах. – Одесса : Биотехнологический научно-учебный центр Одесского национального университета им. И. И. Мечникова.

Каравайко Г. И., Росси Дж., Агате А., Грудев С., Авакян З. А. 1989. Биотехнология металлов. Практическое руководство. – М. : Центр межд. проектов ГКНТ. – 375 с.

Кондратьева Т. Ф., Пивоварова Т. А., Цаплина И. А., Фомченко Н. В., Журавлева А. Е., Муравьев М. И., Меламуд В. С., Булаев А. Г. 2012. Разнообразие сообществ ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов в природных и техногенных экосистемах // Микробиология. Т. 81. № 1. С. 3–27.

Кузякина Т. И., Хайнасова Т. С., Левенец О. О. 2008. Биотехнология извлечения металлов из сульфидных руд // Вест. КРАУНЦ. № 2. Вып. 12. С. 76–86.

Фомченко Н. В. 2012. Двухстадийное бактериально-химическое окисление сульфидных концентратов золота и цветных металлов // Автореф. дис. ... докт. техн. наук. – М. : Рос. химико-технол. ун-тет им. Д. И. Менделеева. – 32 с.

Watling H. R. 2006. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – A review // Hydrometallurgy. Vol. 84. P. 81–108.