

Е.Г. Мусич, Ю.Н. Демихов

ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД И ОТВАЛОВ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

В кратком обзоре отражены целесообразность получения металлов из руд способом бактериально-химического выщелачивания и роль микроорганизмов в решении некоторых экологических проблем.

Целью данного сообщения является краткий обзор и характеристика биологического выщелачивания металлов из руд горных пород, технология которого признана экономически выгодной и экологически безопасной.

Исследования по выщелачиванию металлов начаты после выделения в 50-х годах XX века из дренажных кислых вод угольной шахты микроорганизмов, способных к окислению двухвалентного железа до трехвалентного — бактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans* (ранее называвшихся *Thiobacillus ferrooxidans*). Бактерии, способствующие выщелачиванию металлов, по типу питания относятся к хемоавтотрофным, для получения энергии катализирующие химические окислительно-восстановительные реакции и ассимилирующие углекислый газ для конструктивного обмена клеток, т.е. питающиеся автономно, без использования органики. Поэтому все автотрофные микроорганизмы не являются патогенными [17, 20, 21, 23, 24].

Микробное выщелачивание является привлекательной альтернативой традиционным физическим и химическим методам обогащения руд благодаря сокращению потребления энергии, транспортных затрат и менее пагубному воздействию на окружающую среду.

Промышленное применение бактериального выщелачивания начато в 60-х годах с кучного и подземного извлечения металлов из бедных забалансовых медных и урановых руд и отвалов в США, Канаде, Болгарии, СССР и других странах [4, 11-14, 15-16].

Обычно использование микроорганизмов при извлечении металлов преследует одну из двух целей: превращение (или окисление) нерастворимых сульфидов металлов в растворимые сульфаты или создание условий для лучшего взаимодействия химических веществ с поверхностью минерала и растворения необходимого металла. Примером первого процесса является преобразование таких минералов меди, как ковеллин (CuS) или халькозин (Cu_2S), в растворимые сульфаты. Примером второго процесса служит извлечение железа, мышьяка и серы из золотоносного арсенопирита (FeAsS), вследствие чего оставшееся в минерале золото легче выделяется при помощи цианирования. Оба этих процесса являются окислительными. Если добываемый металл переводится в раствор, речь идет о **биовыщелачивании**. Когда же металл остается в руде — о **биоокислении**. Тем не менее, термин «биовыщелачивание» часто используется в обоих случаях.

Существует два механизма биовыщелачивания:

Прямое бактериальное выщелачивание происходит при физическом контакте бактериальных клеток с поверхностью минерала в несколько стадий, катализируемых ферментами:

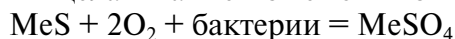


В сумме:



Таким образом, при прямом взаимодействии *Acidithiobacillus ferrooxidans* могут быть окислены следующие не содержащие железа сульфиды металлов: ковеллин (CuS), халькозин (Cu_2S), сфалерит (ZnS), галенит (PbS), молибденит (MoS_2), стибнит (Sb_2S_3), кобальтин (CoS), миллерит (NiS).

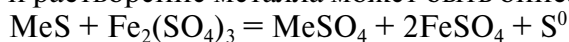
Прямое бактериальное выщелачивание может быть описано следующей реакцией:



где MeS – сульфид металла.

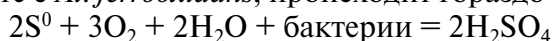
Предположительно, бактерии прикрепляются не ко всей поверхности минерала, а предпочитают специфические участки дефектов кристаллической решетки.

При *непрямом биовыщелачивании* бактерии генерируют «окислитель», который химически окисляет сульфидный минерал. В кислых растворах таким окислителем служит Fe^{3+} , и растворение металла может быть описано следующей реакцией:



Для поддержания достаточного количества железа в растворе химическое окисление сульфидов металлов происходит в кислых условиях при $\text{pH} < 5.0$. Двухвалентное железо, образующееся в данной реакции, может быть заново окислено до трехвалентного железом окисляющими бактериями (*At. ferrooxidans* или *L. ferrooxidans*). При *непрямом выщелачивании* бактерии не нуждаются в контакте с поверхностью руды. Они выполняют только каталитическую функцию, ускоряя окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} . При $\text{pH} 2.0\text{-}3.0$ бактериальное окисление Fe^{2+} примерно в $10^5\text{-}10^6$ раз быстрее, чем химическое окисление [11].

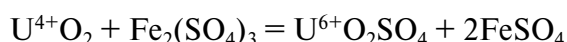
Выделяющаяся в процессе сера может быть окислена до серной кислоты бактериями *At. ferrooxidans*. Но окисление серы бактериями *At. thiooxidans*, которые часто встречаются вместе с *At. ferrooxidans*, происходит гораздо быстрее:



Роль *At. thiooxidans*, вероятно, состоит в создании благоприятных условий для роста железом окисляющих бактерий, таких как *At. Ferrooxidans* или *L. Ferrooxidans* [6].

При выщелачивании медных руд бактерии воздействуют непосредственно на сульфидные минералы, переводя их в растворимое состояние. Они также участвуют в регенерации сульфата железа (III), являющегося хорошим растворителем сульфидных минералов. В России группу тионовых бактерий используют при кучном и подземном методах выщелачивания меди в промышленных масштабах [11].

Кроме того, в ряде зарубежных стран этот метод нашел достаточно широкое применение для получения урана. В мире мало рудников с высоким содержанием урана (U) в руде (выше 0,1 %), однако существуют большие запасы бедных руд, промышленное использование которых технически возможно и экономически целесообразно. Иными словами, руда – экономическое понятие и основной принцип классификации «руда – не руда» связан лишь с процентным содержанием урана в породе. Поэтому разработка методов экономичного выделения урана из них представляет несомненный практический интерес [5-8, 16]. Нерастворимый четырехвалентный уран окисляется до водорастворимого шестивалентного:



Окислитель четырехвалентного урана может производиться бактериями *At. Ferrooxidans* посредством окисления пирита, который часто присутствует в урановых рудах. Кроме *непрямого выщелачивания урана At. ferrooxidans*, вероятно, способна окислять U^{4+} до U^{6+} , активно используя часть энергии этой реакции для ассимиляции CO_2 [27-28].

Таким образом, биовыщелачивание основывается на взаимодействии биологических и химических окислительных процессов.

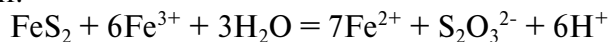
В природных условиях бактериальному выщелачиванию с участием тионовых бактерий подвергаются только те урановые руды, которые содержат в своем составе пирит. В 60-80 г.г. XX столетия аналогичные работы проводились в Кировской экспедиции совместно с сотрудниками ВИМСа по двум направлениям [3, 9, 10]:

- извлечение урана из руд за счет бактериального окисления пирита, либо содержащегося в руде, либо добавляемого в нее;
- извлечение урана из руд раствором, содержащим сульфат окиси железа, получаемым с помощью тионовых бактерий из сульфата закиси железа.

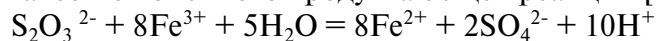
Исследован также беспиритный биохимический вариант извлечения урана из рядовых и забалансовых руд украинских месторождений с помощью тионовых бактерий [9], [10].

Окислять S^0 , Fe^{2+} и сульфидные минералы способны также некоторые представители родов *Sulfolobus* и *Acidianus*. Среди этих микроорганизмов – мезофильные и умеренно термотолерантные формы, крайние ацидофилы и ацидотермофилы [7].

Считают, что как только клетка микроорганизма прикрепляется к поверхности нерастворимого в кислоте сульфида металла (пирита FeS_2 , молибденита MoS_2 , тангстенита WS_2), ион трехвалентного железа (Fe^{3+}), содержащийся во внеклеточном экзополимерном слое, начинает непрямую атаку (действие) на сульфид металла согласно следующей реакции:



Тиосульфат является начальным промежуточным продуктом, который далее превращается в последующие промежуточные продукты (тетратионат, тритионат) с формированием сульфата в качестве конечного продукта общей реакции [24]:



В последние годы появились новые исследования о роли микроорганизмов в процессе биовыщелачивания, а именно, в образовании внеклеточных полимерных соединений (ВПС), которые считаются местом начала процесса выщелачивания [10]. Формирование экзополимерного материала является важным условием прикрепления клеток к минералу и последующего его растворения. Железо, содержащееся в ВПС, придает клетке положительный заряд, обеспечивая электростатическое притяжение между микробной клеткой и отрицательно заряженной поверхностью пирита. Более того, Fe^{3+} участвует в первой стадии разрушения пирита, что обуславливает необходимость присутствия определенного количества Fe^{3+} в культуральной среде в начале процесса биовыщелачивания (≥ 0.2 г/л).

На основании вышеизложенного можно предположить три механизма в процессе биовыщелачивания:

1) *непрямое биовыщелачивание*: микроорганизмы не прикрепляются к поверхности минерала, и их действие ограничено возобновлением выщелачивающего агента – Fe^{3+} ;

2) *контактное биовыщелачивание*: микроорганизмы прикрепляются к поверхности минерала, способствуя его электрохимическому растворению с помощью Fe^{3+} , содержащегося в ВПС; экзополимеры производятся клеткой для прикрепления ее к твердой поверхности минерала;

3) *кооперативное биовыщелачивание*: микроорганизмы, прикрепленные к минеральной поверхности, кооперируют со свободными клетками из раствора; прикрепленные бактерии высвобождают окисляемые металлы, которые служат источником энергии для микроорганизмов в растворе.

Бактериальное выщелачивание, называемое в промышленности биогидрометаллургией, в нашем веке является признанным способом переработки сульфидных руд для получения цветных металлов и урана. В технологии биовыщелачивания широко используются представители мезо- и умеренно термофильных ацидофильных эубактерий: *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Ac. ferrooxidans*, *Ac. caldus* (тионовые бактерии); *Zeptospirillum ferrooxidans*, *Z. thermoferrooxidans*, *Z. ferriphilum* (железобактерии); грамположительные эубактерии, принадлежащие к родам *Alicyclobacillus*, *Sulfobacillus*; мезо- и умеренно термофильные ацидофильные археи порядка *Thermoplasmatales*, а также представители низших грибов: *Aspergillus flavus*, *A. terreus*, *Penicillium oxalicum*, *P. spimelosum*, *P. brevicompactum* [21-23, 25-26, 28-30].

Таким образом, проблема микробиологической адсорбции и бактериального выщелачивания приобретает важное значение в связи с развитием нового направления в технологии добычи полезных ископаемых и охраны окружающей среды. Особую актуальность технология биовыщелачивания представляет для украинских урановых руд со средним содержанием урана в породе, что обуславливает их специфику.

Использование селективных микроорганизмов позволит получить дополнительное количество цветных металлов в тех промышленно развитых районах, в которых имеются «законсервированные» отработанные месторождения, за счет утилизации «хвостов» обогатительных фабрик, шламов и отходов металлургических производств, а также

перерабатывать бедные и некондиционные руды для полноты и эффективности использования минерального сырья.

1. Агеева С. Н., Кондратьева Т. Ф., Каравайко Г. И. Плазмидные профили штаммов *Acidithiobacillus ferrooxidans*, адаптированных к разным субстратам окисления // Микробиология. 2003. Т. 72. № 5. С. 651-657.
2. Адамов Э.В., Панин В.В., Польшин С.И. Бактериальное и химическое выщелачивание металлов из руд. Итоги науки и техники. Обогащение полезных ископаемых // ВИНТИ, 1974, т.8, с. 5-67.
3. Алмазова Н.А., Потапченко Н.Г., Чемерис Л.М. Микробиологическое выщелачивание руд. //Инф. Бюл. Кировской экспедиции, 1974, Киев. № 26, с.29-45.
4. Брунштейн А. Применение микробиологических методов при подземном выщелачивании урановых руд. // Биогеотехнология металлов. Труды Межд. Семинара и Межд. Учебных курсов. М., 1985. С. 326-339.
5. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Metallurgy, 1993, 400 с.
6. Головачева Р. С., Голышина О. В., Каравайко Г. И., Дорофеев А. Г., Пивоварова Т. А., Черных Н. А. Новая железокисляющая бактерия *Leptospirillum thermoferrooxidans* sp. nov. //Микробиология. 1992. - Т. 61. №6. - С. 1056-1065.
7. Головачёва Р.С., Каравайко Г.И. *Sulfobacillus* — новый род термофильных спорообразующих бактерий // Микробиология. 1978. - Т. 74. Вып. 5. - С. 815-822.
8. Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голомзик А.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов. М.: Наука, 1972, 272 с.
9. Кузнецова Э.Г., Алмазова Н.А., Потапченко Н.Г. Использование микроорганизмов в процессе извлечения металлов из руд. //Реф-библ. Бюл. ВИМСа, № 30, 1976, с.99.
10. Кузякина Т.И., Хайнасова Т.С., Левенев О.О. Биотехнология извлечения металлов из сульфидных руд. //Вестник Краунц. Науки о Земле, 2008. № 2. Вып. 12, с.76-86.
11. Кулебакин В.Г. Бактериальное выщелачивание сульфидных минералов. -Новосибирск: Наука, 1978.- 264 с.
12. Лисицын А.К., Кузнецова Э.Г. О роли микроорганизмов в образовании восстановительных геохимических барьеров на выклинивании зон пластовой лимонитизации. //Изв. АН СССР, Сер. Геол., 1967, № 1, с.31.
13. Лисицын А.К. «Значение биохимических процессов в осаждении урана на восстановительном геохимическом барьере» в кн. А.И. Перельмана «Гидрогенные месторождения урана», 1980, М., Атомиздат, с.67-71.
14. Маркосян Г.Е. Новая железокисляющая бактерия — *Leptospirillum ferrooxidans*. nov. gen. nov. sp. // Микробиол. журн. Армении — 1972. — Т.35, №2. — С. 26-29.
15. Панин В.В., Каравайко Г.И., Польшин С.И. Механизм и кинетика бактериального окисления сульфидных минералов. / В трудах Международного семинара и Международных учебных курсов. М., 1985. С. 203-221.
16. Пивоварова Т.А., Кондратьева Т.Ф., Каравайко Г.И. Археи рода *Ferroplasma* и их роль в окислении сульфидных минералов // Тезисы 4-го Московского Международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития». М.: 2007.-Ч. 2.-С. 323.
17. Польшин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. М.: Недра, 1982. - 288 с.
18. Brierly C.L., Briggs A.P. Selection and sizing of biooxidation equipment and circuits. // Mineral Processing plant design, practice and control: proceedings. Vancouver, British Columbia. -2002. -V. 2. P. 1540-1568.
19. Brierley J.A Response of microbial systems to thermal stress in heap-biooxidation pretreatment of refractory gold ores. //Hydrometallurgy, 2003, V. 71:13-19.
20. Brown A.R.G., Van Aswegen P.C., The BIOX® Process: A solution to the treatment of refractory gold ores. Paper presented at the Mineral Processing and the Hydrometallurgy Plant Design Conference World's Best Practice, Australia, Perth, 1998.
21. Colmer A.R., Hinkle M. E. The Role of Microorganisms in acid Mine Drainage: A Preliminary Report // Science 1947 V. 106. №2751. P. 253-256.
22. Devasia P., Natarajan K.A. Bacterial leaching. Biotechnology in the Mining industry//Ann.Review of Microbiology, 2004,vol.17, pp. 65-91.
23. Gericke, M. and A. Pinches. Bioleaching of copper sulphide concentrate using extreme thermophilic bacteria. // Minerals Engineering, 1999, 12:893.
24. Guay R., Silver M. *Thiobacillus acidophilus* sp.nov.; isolation and some' physiological characteristics // Can. J. Microbiol. 1975 - Vol. 21, N 3. - P. 281-288
25. Hefnawy M.A., El-Jaid M. Fundal Leaching of Uranium from its Geological Ores in Alloga Area, West Central Sinai, Egypt.//Appl. Microbiol. Biotechnol., 2006, vol. 21, pp. 41-48.
26. Kelly D.P., Wood A.P. Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov.// Int. J. Evol. Microbiol. 2000. V. 50. P. 511-516.
27. Logan T.C., Seal T., Brierley J.A. Whole-Ore Heap Biooxidation of Sulfidic Gold-Bearing Ores // Biomining. Ed. by Douglas E. Rawlings and D. Barrie Johnson. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. - P. 113-138.
28. Mishra A., Pradhan N. Microbiol recovery of uranium using native fundal strains.// Bioresour. Technol., 2006, vol. 97, 1876-1883.
29. Xie J.Y., Gao J.C., Jin S.B., Han X.G. Bio-oxidation Plants of Refractory Gold Concentrate in China // Proceedings of XXIV IMPC, Beijing, China. 2008. - P. 2737-2740.
30. Wen J.K., Ruan R.M., Yao G.C., Liu X., Zang H. Bioheapleaching Pilot Plant Tests on Nickel Sulphide Ore. // Proceedings of XXIV International Mineral Processing Congress. Science Press: Beijing 2008. - P. 2611-2615.

Мусич О.Г., Деміхов Ю.М. БІОВИЛУГОВУВАННЯ МЕТАЛІВ З ГІРСЬКИХ ПОРІД ТА ВІДВАЛІВ: ПРОБЛЕМИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ

В короткому огляді відображені доцільність отримання металів з руд методом бактеріально-хімічного вилуговування та роль мікроорганізмів у вирішенні деяких екологічних проблем.

Musych O.G., Demihov Y.M. BIOLOGICAL LEACHING OF METALS FROM ROCKS AND DUMPS: PROBLEMS AND PROSPECTS

In a brief review reflects the desirability of obtaining metals from ores way bacterial - chemical leaching and the role of microorganisms in addressing some environmental problems.