

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского
Биология. Химия. Том 8 (74). 2022. № 3. С. 226–232.

УДК 544.354.3

ВЛИЯНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАНУЧ (КАМЧАТКА)

Рогатых С. В.

*ФГБОУ ВО «Камчатский государственный университет имени Витуса Беринга»,
Петропавловск-Камчатский, Россия
E-mail: rogatykhsv@yandex.ru*

Представлено исследование изменения рН в ходе процессов окисления сульфидных минералов и оценено влияние этого изменения на ход процесса выщелачивания металлов. Целью работы являлось определение влияния изменения рН среды на эффективность процессов бактериального выщелачивания руд месторождения Шануч (полуостров Камчатка). В результате исследования выявилось, что итоговое значение рН среды стремится к оптимальному, при этом необходимо учитывать, что оптимальное рН будет зависеть от концентрации ионов Fe^{3+} в растворе. Также в ходе процесса рН следует контролировать, не допуская выпадения осадков, которые могут не только уменьшить скорость протекания процессов выщелачивания, но и уменьшить содержание добываемых металлов в растворе за счет их соосаждения.

Ключевые слова: бактериально-химическое выщелачивание, показатель кислотности среды, хемолитотрофные микроорганизмы, рН, Камчатка.

ВВЕДЕНИЕ

Биовыщелачиванием (бактериальным выщелачиванием) называется избирательное извлечение металлов из руд посредством их растворения железо- и сероокисляющими микроорганизмами в водной среде [1]. За последние десятилетия промышленное применение микроорганизмов с целью извлечения ценных компонентов из руд достигло широких масштабов в разных странах. В настоящее время различными компаниями стран Северной и Южной Америк, Африки, Австралии используются биовыщелачивающие технологии добычи меди, кобальта, никеля, золота, цинка, урана [2–4]. В добыче минералов биологическим путем используют разнообразные подходы, включающие кучное, чановое и подземное выщелачивания. Значимость биометаллургии возрастает в связи с переходом на разработку низкосортных руд, минеральных концентратов, хвостов отработанных месторождений и с появлением на мировом уровне тенденции к проведению более рациональной и экологически безопасной добычи полезных ископаемых.

Кинетика бактериально-химического окисления сульфидных минералов зависит от их термодинамических особенностей, электрохимического взаимодействия в рудах и концентратах, от условий среды (рН, температуры, концентрации O_2 и CO_2), размера частиц минерала, Fe^{2+} , Fe^{3+} , и других металлов, технологии процесса выщелачивания, концентрации и активности бактерий [5].

В процессах бактериального выщелачивания наблюдается изменение рН среды, что может приводить к выпадению осадков гидроксида железа(III). Подобные осадки могут соосаждать другие компоненты раствора, в том числе и извлекаемые из руды металлы. Исследование закономерностей изменения рН среды, его влияния на микроорганизмы, участвующие в выщелачивании, на ход реакций в целом – необходимо, так как позволит повысить эффективность процессов выщелачивания.

Цель нашей работы состояла в исследовании изменения рН среды на эффективность процесса бактериального выщелачивания руды камчатского месторождения Шануч. Задачи работы – определить закономерности изменения рН среды в процессе бактериально-химического выщелачивания сульфидных руд месторождения Шануч и оценить влияние изменения рН на ход процесса в целом.

Биовыщелачивание осуществляют хемолитотрофные микроорганизмы, которые используют в качестве доноров электронов и источника энергии неорганические субстраты. Необходимую для своего существования энергию микроорганизмы получают из окислительно-восстановительной реакции, катализируя ее посредством специфического для каждого вида бактерий ферментативного аппарата [6]. Если реакция служит для организма источником энергии, то обычно она протекает в несколько стадий, хотя бы одна из которых сопряжена с образованием универсального переносчика энергии – АТФ. Окислителем в большинстве реакций, осуществляемых литотрофами, служит кислород. Система переноса электрона от субстрата к кислороду в высокой степени унифицирована у разных организмов, представляя собой механизм синтеза воды.

Бактерии ускоряют электрохимический окислительный процесс двумя путями: снижают электродный потенциал сульфидов и повышают окислительно-восстановительный потенциал среды; окисляют закисное железо и элементную серу.

Процесс окисления закисного железа, элементной серы и сульфидных минералов в ацидофильных условиях осуществляет широкий спектр микроорганизмов, различающихся по физиологическим свойствам.

В процессе бактериального выщелачивания сульфидных руд участвуют бактерии родов *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfobacillus* и *Acidimicrobium*, а также археи, принадлежащие к родам *Sulfolobus*, *Acidianus*, *Metallosphaera* и *Ferroplasma* [1, 6].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для достижения поставленной цели в качестве объектов исследования были отобраны несколько накопительных культур микроорганизмов, выделенных из сульфидных медно-никелевых руд месторождения Шануч. Их выделение проводили

стационарно в колбах Эрленмейера объемом 250 мл с использованием следующих питательных сред:

- а) минеральная основа среды 9К без $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [5];
- б) минеральная основа среды 9К с $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ из расчета 6 г/л Fe, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из расчета 3 г/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и дрожжевого экстракта 2 % [5];
- в) питательная среда «DSM 71» [7];
- г) питательная среда «DSM 882» [8].

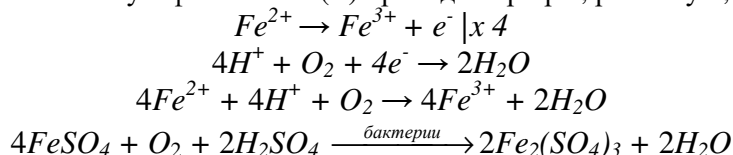
Соотношение соответствующего образца руды к питательной среде при этом составляло 1 : 8 (15 г руды и 120 мл питательной среды). Культивирование осуществляли при температуре 20–22 °С в течение двух месяцев.

Измерение pH производилось с помощью pH-метра «Mettler Toledo FE20».

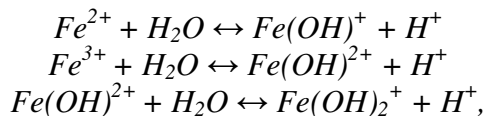
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение pH рассчитывается в данной работе для окисления 0,06 моль сульфата железа(II). Остальные условия продиктованы физиологическими свойствами микроорганизмов, участвующих в процессе окисления закисного железа.

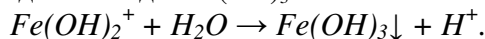
Реакция окисления сульфата железа(II) проходит при pH, равному 1,8:



Побочными реакциями данного процесса являются гидролиз Fe^{2+} и гидролиз Fe^{3+} :



также возможно выпадение осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Было проанализировано влияние гидролиза ионов Fe^{2+} по первой ступени на кислотность. Константа гидролиза и степень гидролиза по первой ступени равны соответственно:

$$k_{hl} = 10^{-14} / 1,32 \cdot 10^{-4} = 7,6 \cdot 10^{-11}; \quad (1)$$

$$h_1 = \frac{k_h}{k_h + C_{0\text{H}^+}} = \frac{7,6 \cdot 10^{-11}}{7,6 \cdot 10^{-11} + 1,6 \cdot 10^{-2}} \approx 4,75 \cdot 10^{-9}, \quad (2)$$

где k_{hl} – константа гидролиза по первой ступени; h_1 – степень гидролиза по первой ступени; $C_{0\text{H}^+}$ – начальная концентрация ионов водорода.

Из чего следует, что гидролиз ионов Fe^{2+} существенно не влияет на изменение pH среды, так как подавляется высокой концентрацией ионов H^+ .

Аналогично можно рассчитать константу и степень гидролиза для ионов Fe^{3+} по первой ступени:

$$k_{h1} = 10^{-14} / 1,35 \cdot 10^{-12} = 0,74 \cdot 10^{-2}; \quad (3)$$

$$h_1 = \frac{0,74 \cdot 10^{-2}}{0,74 \cdot 10^{-2} + 1,6 \cdot 10^{-2}} \approx 0,27; \quad (4)$$

$$C_{1H^+} = 0,27 \cdot 0,06 + 1,6 \cdot 10^{-2} = 3,22 \cdot 10^{-2}; \quad (5)$$

$$pH = 1,49; \Delta pH_1 = -0,31,$$

где C_{1H^+} – концентрация ионов водорода с учетом гидролиза ионов Fe^{3+} по первой ступени; ΔpH_1 – изменение показателя кислотности с учетом гидролиза ионов Fe^{3+} по первой ступени.

Гидролиз ионов Fe^{3+} по первой ступени оказывает влияние на pH, изменяя его приблизительно на 0,31 долей единицы.

По второй ступени:

$$k_{h2} = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-11} \approx 5,6 \cdot 10^{-4}; \quad (6)$$

$$h_2 = 5,6 \cdot 10^{-4} / 5,6 \cdot 10^{-4} + 3,2 \cdot 10^{-2} = 0,0172; \quad (7)$$

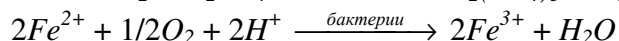
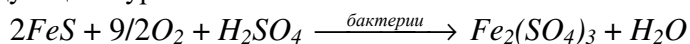
$$C_{2H^+} = 3,22 \cdot 10^{-2} + 1,72 \cdot 6 \cdot 10^{-4} = 3,32 \cdot 10^{-2}; \quad (8)$$

$$pH = 1,479; \Delta pH_2 = -0,011,$$

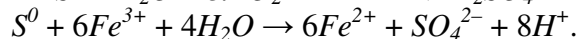
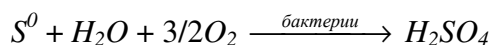
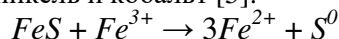
где k_{h2} – константа гидролиза по второй ступени; h_2 – степень гидролиза по второй ступени; C_{2H^+} – концентрация ионов водорода с учетом гидролиза ионов Fe^{3+} по второй ступени; ΔpH_2 – изменение показателя кислотности с учетом гидролиза ионов Fe^{3+} по второй ступени.

Таким образом, гидролиз Fe^{3+} по второй ступени (в отличие от гидролиза по первой ступени) влияет на изменение кислотности среды незначительно. Гидролиз по третьей ступени также не окажет значительного влияния на кислотность. В целом же изменение pH будет определяться химическим составом руды и начальной концентрацией ионов водорода, так как она определяет степень гидролиза ионов Fe^{3+} и возможность выпадения осадка $Fe(OH)_3$.

Описанная выше реакция проходит на среде Сильвермана-Люндгрена (9К) с добавлением закисного железа, при культивировании бактерий *At. ferrooxidans*. Подобные реакции проходят и при бактериально-химическом окислении руды, основным компонентом которой является пирротин (FeS). Окисление будет описываться следующими уравнениями:



При окислении руды также будет происходить окисление сульфидных минералов содержащих медь, никель и кобальт [5].



Изменение pH среды будет изменяться следующим образом: сначала pH будет расти, и этот процесс будет продолжаться до накопления в растворе достаточного количества ионов Fe^{3+} , затем начнется параллельный процесс образования элементарной серы, которая впоследствии будет окисляться с помощью бактерий до серной кислоты, либо химически восстанавливать ионы Fe^{3+} до Fe^{2+} образуя при

этом серную кислоту, что в свою очередь приведет к понижению рН среды. Данная закономерность не является строгой, так как все процессы схемы окисления протекают в среде одновременно, но с различными скоростями, которые зависят, в том числе, и от концентрации реагентов [9]. Таким образом, на разных стадиях процесса выщелачивания в среде может протекать лишь часть вышеуказанных процессов, а могут и все сразу.

Концентрация ионов Fe^{3+} в растворе является одним из важнейших параметров биовыщелачивания, так как именно от нее зависит выщелачивание добываемых металлов в раствор [10]. При этом идет выпадение труднорастворимого осадка гидроксида железа(III), который не сможет окислять сульфидные минералы и снижает эффективность биовыщелачивания.

Можно предположить, что осадок не будет выпадать, если произведение молярных концентраций ионов трехвалентного железа и OH^- будет меньше произведения растворимости $Fe(OH)_3$:

$$C(Fe^{3+}) \cdot (C(OH^-))^3 < ПР(Fe(OH)_3). \quad (9)$$

Изменение концентрации ионов Fe^{3+} в условиях выщелачивания находилось в пределах от 0,057 М до 0,005 М. Проанализируем это условие для двух крайних случаев содержания Fe^{3+} в растворе (произведение растворимости $Fe(OH)_3 = 6,3 \cdot 10^{-38}$).

Первое условие, когда $C(Fe^{3+}) = 0,057$ М:

$$\begin{aligned} 0,057 \cdot (C(OH^-))^3 &< 6,3 \cdot 10^{-38}; \\ (C(OH^-))^3 &< 6,3 \cdot 10^{-38} / 0,057 = 1,1 \cdot 10^{-36}; \\ C(OH^-) &= \sqrt[3]{1,1 \cdot 10^{-36}} \approx 10^{-12}; \end{aligned}$$

таким образом, значение рН, при котором начинается выпадение осадка, больше или равно 2.

Второе условие, когда $C(Fe^{3+}) = 0,005$ М:

$$\begin{aligned} 0,005 \cdot (C(OH^-))^3 &< 6,3 \cdot 10^{-38}; \\ (C(OH^-))^3 &< 6,3 \cdot 10^{-38} / 0,005 = 12,6 \cdot 10^{-36}; \\ C(OH^-) &= \sqrt[3]{12,6 \cdot 10^{-36}} \approx 2,33 \cdot 10^{-12}; \\ \text{здесь } pH &\leq 2 + \lg 2,33 \leq 2,4. \end{aligned}$$

Реальная величина рН, при которой начинается выпадение осадка при биовыщелачивании, несколько выше, чем теоретическая, при этом отличие колеблется в интервале 0,2–0,4 доли единицы рН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подобрана оптимальная кислотность среды, соответствующая высокой эффективности работы микроорганизмов при бактериально-химическом выщелачивании, и учитывающая уменьшение выпадения осадка гидроксида железа(III). Оптимальное значение рН в том числе будет зависеть от концентрации ионов Fe^{3+} в растворе.

Значение рН, при котором начинается выпадение осадка, больше или равно 2 ($\pm 0,2$ –0,4). При таких значениях не допускается выпадения осадков, которые могут

не только уменьшить скорость протекания процессов выщелачивания, но и уменьшить содержание добываемых металлов в растворе за счет их соосаждения.

Список литературы

1. Кондратьева Т. Ф. Микроорганизмы в биоготехнологиях переработки сульфидных руд / Т. Ф. Кондратьева, А. Г. Булаев, М. И. Муравьев. – М.: Наука, 2015. – 206 с.
2. Bosecker K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms / K. Bosecker. // FEMS Microbiol. Rev. – 1997. – Vol. 20. – P. 591–604.
3. Norris P. R. Acidophiles in bioreactor mineral processing / P. R. Norris, N. P. Burton, N. A. Foulis. // Extremophiles. – 2000. – Vol. 4. – P. 71–76.
4. Rawlings D. E. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates / D. E. Rawlings. // Microbial Cell Factories. – 2005. – Vol. 4. N. 13. – 15 p.
5. Каравайко Г. И. Биоготехнология металлов: практическое руководство / Г. И. Каравайко, Дж. Росси, А. Агате, С. Грудев, З. А. Авакян. – М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1989. – 375 с.
6. Заварзин Г. А. Литотрофные микроорганизмы / Г. А. Заварзин. – М.: Наука, 1972. – 523 с.
7. Cultivation conditions: *Acidithiobacillus ferrooxidans* [Электронный ресурс]. URL: http://www.dsmz.de/microorganisms/medium/pdf/DSMZ_Medium71.pdf (дата обращения: 12.05.2022).
8. Cultivation conditions: *Leptospirillum sp.* [Электронный ресурс]. URL: http://www.dsmz.de/microorganisms/medium/pdf/DSMZ_Medium882.pdf (дата обращения: 12.05.2022).
9. Гаррелс Р. М. Растворы, минералы, равновесия / Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст. – М.: Мир, 1968. – 368 с.
10. Орехова Н. Н. Научное обоснование и разработка технологии комплексной переработки и утилизации техногенных медно-цинковых вод горных предприятий : дис. ... докт. техн. наук. / Орехова Н. Н. – Магнитогорск, 2014. – 388 с.

INFLUENCE OF THE pH ON THE EFFICIENCY OF THE PROCESSES OF BACTERIAL LEACHING OF SULPHIDE ORES OF THE SHANUCH (KAMCHATKA)

Rogatykh S. V.

*Vitus Bering Kamchatka State University, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russian Federation
E-mail: rogarykhsv@yandex.ru*

The paper presents an investigation of the pH change during the oxidation of sulfide minerals and estimates the effect of this change on the course of the metal leaching process. The aim of the work was to determine the effect of pH change on the efficiency of the processes of bacterial leaching of the Shanuch deposit (Kamchatka peninsula). In the processes of bacterial leaching, a change in the pH of the medium is observed, which can lead to precipitation of iron(III) hydroxide. Such precipitates can co-precipitate other components of the solution, including metals extracted from the ore. It is necessary to study the patterns of changes in the pH of the medium, its influence on the microorganisms involved in leaching, on the course of reactions in general, as it will improve the efficiency of leaching processes. The change in the pH of the medium will

change as follows: first, the pH will increase, and this process will continue until a sufficient amount of Fe^{3+} ions accumulate in the solution, then a parallel process of the formation of elemental sulfur will begin, which will subsequently be oxidized by bacteria to sulfuric acid, or the ions will be chemically reduced Fe^{3+} to Fe^{2+} , thus forming sulfuric acid, which in turn will lead to a decrease in the pH of the medium. This pattern is not strict, since all the processes of the oxidation scheme proceed in the medium simultaneously, but at different rates, which depend, among other things, on the concentration of the reagents. Thus, at different stages of the leaching process, only a part of the above processes can occur in the medium, or they can all at once. As a result of the study, it was found that the final pH of the medium tends to be optimal. Also during the process, the pH should be monitored, avoiding precipitation, which can not only reduce the rate of leaching processes, but also reduce the content of mined metals in solution by coprecipitation.

Keywords: bacterial-chemical leaching, acidity index of the environment, pH, chemolithotrophic microorganisms, Kamchatka.

References

1. Kondrat'eva T. F., Bulaev A. G., Murav'ev M. I., *Microorganisms in biogeotechnologies for processing sulfide ores*, 206 p. (Nauka, Moscow, 2015). (in Russ.).
2. Bosecker K., Bioleaching: metal solubilization by microorganisms, *FEMS Microbiol. Rev.*, **20**, 591 (1997).
3. Norris P. R., Burton N. P., Foulis N. A., Acidophiles in bioreactor mineral processing, *Extremophiles*, **4**, 71 (2000).
4. 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*, **4** (13), 15 (2005).
5. Karavajko G. I., Rossi Dzh., Agate A., Grudev S., Avakjan Z. A., *Biogeotechnology of metals: a practical guide*, 375 p. (GKNT, Moscow, 1989). (in Russ.).
6. Zavarzin G. A., *Lithotrophic microorganisms*, 523 p. (Nauka, Moscow, 1972). (in Russ.).
7. *Cultivation conditions: Acidithiobacillus ferrooxidans*, http://www.dsmz.de/microorganisms/medium/pdf/DSMZ_Medium71.pdf (Accessed May 12, 2022).
8. *Cultivation conditions: Leptospirillum sp.*, http://www.dsmz.de/microorganisms/medium/pdf/DSMZ_Medium882.pdf (Accessed May 12, 2022).
9. Garrels R. M., Krajest Ch. L., *Solutions, minerals, equilibria*, 368 p. (Mir, Moscow, 1968). (in Russ.).
10. Orehova N. N., *Scientific substantiation and development of technology for complex processing and utilization of technogenic copper-zinc waters of mining enterprises*, 388 p. (Magnitogorsk, 2014). (in Russ.).