

## Тема 9. Біогеотехнологія металів

**Мета:** ознайомити студентів із новітніми тенденціями у розвитку біотехнології металів з точки зору раціонального використання природних ресурсів; ролі мікроорганізмів, що використовуються в біологічному вилуговуванні кольорових металів, біосорбції металів із розчинів і збагаченні руд.

### План

1. Новітні тенденції у розвитку біотехнології металів.
2. Бактерійне вилуговування металів (біогідрометалургія).
3. Біосорбція металів із розчинів.
4. Збагачення руд.
5. Акумулявання металів зі стічних вод.
6. Очищення вугілля, нафти і газу.

**Основні терміни і поняття:** біогеотехнологія, біогідрометалургія, біосорбція, поверхневе вилуговування, чанове вилуговування, збагачення руд.

### 6.1. Новітні тенденції у розвитку біотехнології металів

**Біогеотехнологія металів** – це процеси видобування металів із руд, концентратів, гірських порід і розчинів за допомогою мікроорганізмів або їх метаболітів. Складовими частинами є *біогідрометалургія* (бактерійне вилуговування металів), *біосорбція металів із розчинів і збагачення руд*.

**Біогідрометалургія** – це видобування окремих хімічних елементів із руд, концентратів, гірських порід і розчинів за допомогою мікроорганізмів або їх метаболітів. Видобування пов'язане з вилуговуванням металів слабкими розчинами сульфатної кислоти бактерійного і хімічного походження, а також розчинами, що містять  $Fe^{3+}$ , органічні кислоти, білки, пептиди, полісахариди й інші сполуки. В основі видобування лежить процес окиснення (розчинення) мінералів і переведення кольорових, рідкісних металів із нерозчинного у розчинний стан.

Важливість застосування біогеотехнології металів обумовлена вичерпністю доступних природних ресурсів мінеральної сировини та необхідністю розробки бідних родовищ. При цьому біологічні технології не спотворюють поверхню Землі, не отруюють повітря, не забруднюють водойми на відміну від відкритих способів видобутку корисних копалин.

Біогеотехнологічні методи, мікробіологічна адсорбція й бактерійне вилуговування, дозволяють отримати додаткову кількість кольорових металів за рахунок утилізації «хвостів» збагачувальних фабрик, шламів і відходів металургійних виробництв, а також переробки руд із морської води та стоків.

Ще за тисячоліття до нашої ери римляни, фінікійці вилучали мідь з рудничних вод. У середні віки в Іспанії, Англії застосовували процеси «вилуговування» для отримання міді з мінералів. На теперішній час процес

бактерійного вилуговування досить широко застосовують у світі для отримання міді, значно менше – для вилуговування урану.

Незважаючи на давню історію існування біотехнологічних процесів видобування металів із руд і гірських порід, активна роль мікроорганізмів у цих процесах була доведена лише в 50-ті роки минулого століття. У 1947 році в США Колмер і Хінклі виділили з шахтових дренажних вод мікроорганізми, що окиснюють двохвалентне залізо і відновлюють сірку, які були ідентифіковані як *Thiobacillus ferrooxidans*. Було з'ясовано, що дані залізоокиснювальні бактерії в процесі окиснення переводять мідь із рудних мінералів у розчин. У 1958 році було зареєстровано перший патент на отримання металів із концентратів за допомогою залізоокиснюючих бактерій.

*Thiobacillus ferrooxidans* досить широкопоширені в природі, здатні окиснювати сульфідний і сульфітний іони, Ферум (II), сульфідні мінерали міді, урану. Інші бактерії – *Leptospirillum ferrooxidans* – ефективно окиснюють двохвалентне залізо до трьохвалентного. Порівняно недавно були виділені й описані бактерії *Sulfobacillus thermosulfooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*, *T. acidophilus* та інші (рис. 6.1). Для цих літотрофних бактерій процеси окиснення природних неорганічних субстратів є джерелом енергії.

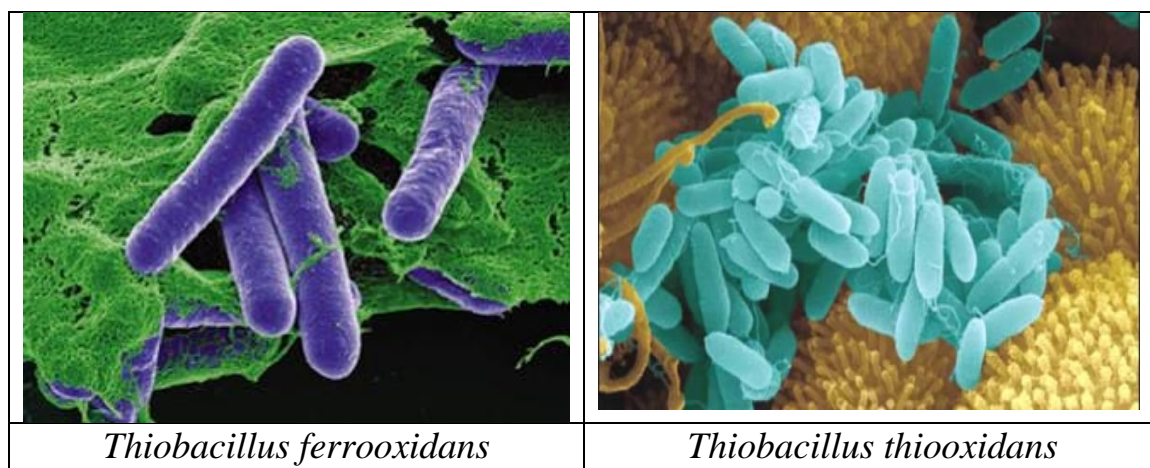


Рисунок 6.1 – Мікроорганізми, що використовують у біогідрометалургії

## 6.2. Бактерійне вилуговування металів (біогідрометалургія)

Бактерії, які вилуговують метали, переводять їх в ході окиснення в розчин, проте різними шляхами. Розрізняють «прямі» й «непрямі» методи бактеріального окиснення.

**Прямий метод окиснення** – процес окиснення заліза і сірки бактеріями. У результаті прямого окиснення окиснюються *пірит* і *сфалерит*. Іон трьохвалентного заліза, що утворюється в результаті окиснення двохвалентного заліза, є сильним окиснювачем, який переводить у розчин більшість мінералів (наприклад, *халькоцит*).

**Непрямий метод окиснення** – вилуговування, яке відбувається при участі іона  $Fe^{3+}$ , що утворюється в результаті життєдіяльності бактерій. Часто під час непрямого окиснення мінералів утворюється сірка, яка потім окиснюється бактеріями до сульфатної кислоти.

Бактерійне окиснення є складним процесом, який включає адсорбцію бактерій на поверхні мінералів, деструкцію кристалічних ґраток, транспорт до клітини мінеральних елементів і їх ферментативне окиснення. Даний процес реалізується за законами електрохімічної корозії, тому залежить від складу, структури й властивостей породи.

Після прикріплення до мінералів бактерії поширюються їхньою поверхнею, збільшуючи її гідрофільність, при цьому електродний потенціал породи (ЕП) знижується, а ОВП середовища (Еh) зростає. Чим більше різниця між Еh середовища і ЕП породи, тим швидше протікають електрохімічні реакції на катоді й аноді. За відсутності бактерій, коли Еh середовища і ЕП піриту близькі, процеси окиснення не відбуваються.

Сульфідні мінерали ефективно окиснюються за наступних умов: мікроорганізми повинні бути адаптованими до умов конкретної породи, їх концентрація в середовищі повинна бути достатньо високою. Вилуговування проходить активніше, якщо руда попередньо тонко подрібнена, при постійному перемішуванні й аерації, а також рН і температура середовища, оптимальні для даного виду бактерій, адже процеси вилуговування взаємопов'язані зі швидкістю росту мікроорганізмів.

### **Технологія бактерійного вилуговування кольорових металів**

Технологія бактерійного вилуговування кольорових металів передбачає їх виділення з *відвалів бідної руди* (купчаста) і з *рудного тіла* в місцях залягання відповідних мінералів (підземна).

Зрошення руди у відвалах чи рудному тілі здійснюють водними розчинами  $H_2SO_4$ , що містять  $Fe^{3+}$  і бактерії (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Sulfolobus thermosulfidooxidans*). Найчастіше у відвалах присутні бактерії *T. ferrooxidans*, *T. thiooxidans*. Розчин подається через дренажну систему (при підземному вилуговуванні). У руді в присутності кисню і бактерій сульфідні мінерали окиснюються, а мідь або інші метали переходять із нерозчинного стану в розчинний.

Швидкість бактерійного вилуговування металів із руд і концентратів визначається *густиною біомаси бактерій*. Активне окиснення сульфідних мінералів відбувається при участі бактерій (1-5 г/л за сирою біомасою), що адаптовані до умов процесу. У місцях, де вміст сульфідних мінералів високий, внесення ззовні біомаси бактерій не потрібне. Однак при запуску процесу вилуговування металів у місцях з низьким вмістом таких сполук необхідно вносити клітини бактерій ззовні. Для цього біомасу бактерій вирощують на середовищі з  $Fe^{2+}$  в умовах постійного електрохімічного відновлення  $Fe^{3+}$ .

$Fe^{3+}$  є сильним окиснювачем, який переводить у розчин багато мінералів, наприклад *халькозин* (містить мідь), *уранініт* (містить уран).

Розчин, що містить мідь або інший метал, надходить на цементацийну або інші установки, де за участі  $Fe^{2+}$  або певних розчинників відбувається його сорбційна екстракція, а потім знову на відвал, або в рудне тіло. Цей процес є замкнутим і екологічно чистим.

Виділення марганцю із руд і відходів відбувається за участю бактерій родів *Bacillus*, *Arthrobacter*, *Acinetobacter*, *Pseudomonas* та інших.

Виділяють три шляхи відновлення  $Mn^{4+}$  до  $Mn^{2+}$  гетеротрофними бактеріями:

1) відновлення органічними кислотами (мурашиною, щавлевою), які виділяють бактерії у середовище;

2) перекисний механізм відновлення (залежить від активності каталази бактерій, концентрації субстрату, рН середовища);

3) ферментативний шлях відновлення  $Mn^{4+}$  за участю гетеротрофних бактерій, що містять цитохроми *b*, *c* і *o*.

Найчастіше використовують перший шлях відновлення  $Mn^{4+}$ , при цьому в розчин переходить до 85 % марганцю з відвалів, до 90 % з оксидних руд, 60 % з карбонатних.

**Поверхнєве вилуговування куп (кучугурів) і відвалів**, у основному зводиться до вилучення металів із відходів гірничовидобувної промисловості або побічних бідних руд, переробка яких іншими способами не економічна (наприклад, вилучення міді з порід з низьким її вмістом). Такі відвали нагромаджуються у великих кількостях у місцях відкритих розробок руди і займають значні площі (рис. 6.2).

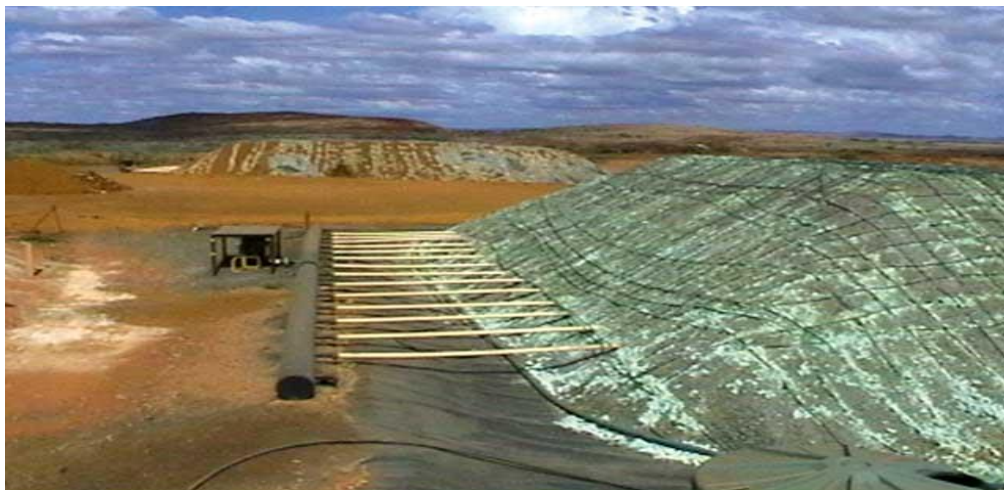


Рисунок 6.2 – Поверхнєве вилуговування металів із куп і відвалів

**Вилуговування куп** дещо відрізняється від вилуговування відвалів, адже вони містять більший вміст металів, вилучити які можливо за більш короткий термін – декілька місяців. Вилуговування у відвалах може тривати декілька років.

У купах і відвалах подрібнена руда знаходиться під нахилом на водонепроникній основі, поверхню зрошують вилуговуючою рідиною (слабкий

розчин кислоти й іонів  $Fe^{3+}$ ). Розчин, який містить вилугуваний метал, фільтрується крізь шар породи і збирається знизу. В середовищі розвиваються природні мікроорганізми, тому засів не проводять. Кисле середовище і наявність кисню сприяє підвищенню каталітичної активності *Thiobacillus ferrooxydans*.

Вилуговуюча рідина насосами подається у верхню частину купи руди, розбризкується по її поверхні, яка потім фільтрується крізь неї і стікає униз. Збагачені металами розчини спрямовуються в спеціальні ставки або водойми для вилучення металу. Вилучення проводять методом простого осадження або електролізу. Відпрацьовані розчини, що містять головно розчинне залізо, регенерують в окислювальних ставках і знову подають на відвали.

**Чанове вилуговування** – бактерійне вилуговування в апаратах, яке застосовують у гірничорудній промисловості для вилучення урану, золота, срібла, міді з *окисних руд* або з *упорних сульфідних концентратів*.

Виробництво більшості металів передбачає концентрування мінералу, що містить метал, із руди. Бактерійне вилуговування сульфідних концентратів має ряд переваг, адже може бути реалізоване безпосередньо в місцях отримання концентрату в районі розробки родовища без зайвих витрат на транспортування. Проте, лімітуючим моментом бактеріального вилуговування є досить низька швидкість протікання цих процесів, а також неповна розчинність деяких металів



Рисунок 6.3 – Чанове вилуговування металів

*Чанове вилуговування з упорних сульфідних концентратів* проводять у проточному режимі в серії апаратів великих об'ємів, що послідовно поєднані між собою, з перемішуванням, аерацією, при стабілізації температури, рН і концентрації мікроорганізмів у пульпі. Перед завантаженням у апарати концентрат подрібнюють і змішують зі слабким розчином сірчаної кислоти. Важливим моментом чанового вилуговування є наявність систем, що контролюють і стабілізують параметри протікання процесів. Схема чанового вилуговування сульфідних концентратів є замкнутою. Оборотні води після

регенерації використовують у якості живильного середовища для бактерій і вилуговуючого розчину.

У промислових масштабах чанове вилуговування застосовують при переробці комплексних мідно-цинкових концентратів, які містять кілька мінералів (*халькопірит, пірит, сфалерит*).

Олововаміщуючі концентрати містять *пірит, халькопірит, арсенопірит*, окисли олова. З цього комплексу мінералів бактерії окиснюють, перш за все, арсенопірит (FeAsS). Миш'як є небезпечною домішкою, яка значно утруднює вилучення олова та золота з таких концентратів. Селективне бактерійне вилуговування миш'яку дозволяє отримати олов'яний і мідний концентрати.

Подібний метод застосовують при вилуговуванні золота з концентратів, що вміщують *пірит* і *арсенопірит*. Золото в таких концентратах тонко вкраплене в кристалічну решітку й вилучити його можна лише після її руйнування. Пірометалургійне спалювання таких концентратів, що містять Арсен, дуже забруднює навколишнє середовище небезпечними арсинами і дає низьку ступінь вилучення благородних металів, тому є малопридатним. Застосування бактерійного вилуговування дозволяє селективно вилучити миш'як із концентратів і перевести його у розчин. Після вилучення миш'яку з таких концентратів можна вилучити методом ціанування до 90 % золота та срібла.

### 6.3. Біосорбція металів із розчинів

Використання мікроорганізмів для вилучення металів із розчинів, крім екологічного значення, є важливим способом отримання економічно важливих металів.

Основними процесами вилучення металів із розчинів за участі мікроорганізмів є наступні: *біосорбція, осадження у вигляді сульфідів, відновлення шестивалентного хрому*.

**Біосорбція** – новий підхід до вирішення проблеми видобутку металів із розведених розчинів. За допомогою біосорбції навіть з розведених розчинів можливе 100 % вилучення свинцю, ртуті, міді, нікелю, хрому, урану і 90 % золота, срібла, платини, селену.

При біосорбції металів із розчинів мікроорганізми, як правило, нагромаджують їх у біомасі до певної концентрації. Механізм такої адсорбції часто пов'язаний з клітинними стінками мікроорганізмів.

Способи біосорбції можуть бути різноманітними, наприклад, пропускання розчину металів крізь *мікробний біофільтр*, що представляє собою живі мікробні клітини, які адсорбовані на вугіллі, або біосорбентів на основі мікробних полісахаридів. Біосорбент **М**, який містить живі клітини *Penicillium chrysogenum*, використовують в установках, що містять іонообмінні смоли, для вилуговування урану.

Після концентрування металів мікроорганізмами на наступній стадії слід вилучити метали з мікробної біомаси. Для цього існують різні способи: *недеструктивні* і *деструктивні*, засновані на екстракції шляхом порушення мікробних клітин, наприклад, із застосування кислот або лугів.

Вилуговування металів із розчинів на основі *осадження сульфідів* відомий давно. Сульфатвідновлювальні мікроорганізми виділяють сірководень, який практично повністю зв'язує розчинені метали, викликаючи їх осадження. Цей метод дозволяє вилучити до 98,5% міді.

Практичний інтерес представляє метод *відновлення шестивалентного хрому* в розчинах. Відомі види бактерій, які здатні в анаеробних умовах відновлювати шестивалентний хром, що міститься в побутових стічних водах, до тривалентного, який далі осаджується у вигляді  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

#### 6.4. Біотехнологія збагачення руд

До перспективних напрямів біогеотехнології металів належить збагачення руд і концентратів з використанням сульфатредукуючих бактерій за допомогою яких можливо розробити принципово нові процеси і вдосконалити існуючі.

При проведенні процесів флотації окиснених мінералів свинцю і сурми використання сульфатредукуючих бактерій підвищує на 6-8 % вилучення мінералів у результаті сульфідізації окислів; у процесах флотації *церуситу* ( $\text{PbCO}_3$ ), вилучення свинцю зростає на 20-25 %. Застосування біотехнологічних методів дозволяє збільшити сировинні ресурси, забезпечує комплексне використання металів.

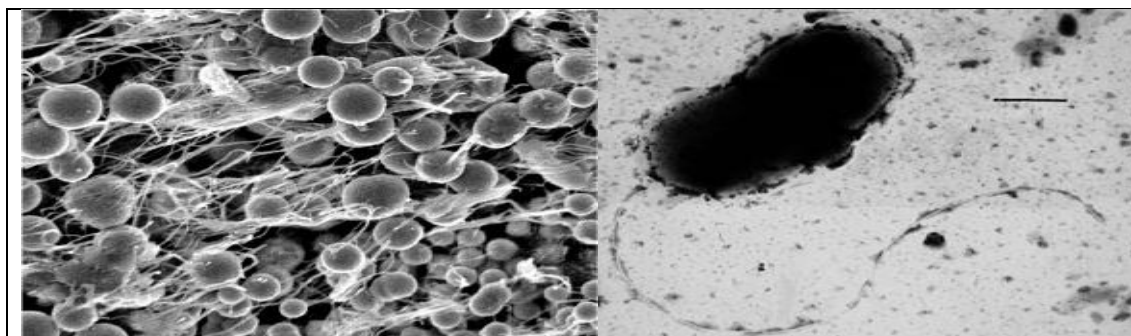


Рисунок 6.4 – Сульфатвідновлювальні бактерії

#### 6.5. Акумуляція металів зі стічних вод

Мікроорганізми відіграють велику роль в акумуляції металів зі стічних вод, що є важливим як для біометалургії, так і для їх очищення. Для вирішення цієї проблеми використовують мікроорганізми, які здатні сорбувати і осаджувати іони металів.

Видалення металів з розчинів може відбуватися:

- 1) *шляхом адсорбції* іонів металів або на поверхні або всередині клітин мікроорганізмів;
- 2) *шляхом хімічного перетворення*.

Адсорбція металів на поверхні клітин обумовлена присутністю в клітинних стінках мікроорганізмів груп  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{HS}$ ,  $\text{OH}$ . Адсорбція відбувається

швидко, зворотно і не залежить від температури й енергетичного метаболізму. Так, клітини *Saccharomyces cerevisiae* і *Rhodothorula arrhizus* адсорбують уран зі стічних вод у кількості 10-15 % і 18,5 % від сухої біомаси відповідно, а клітини *Pseudomonas aeruginosa* здатні внутрішньоклітинно акумулювати уран до 56 % сухої біомаси.

Вважають, що нагромадження заліза й марганцю пов'язане із захистом клітини від токсичної дії перекису водню, який утворюється при аеробному рості бактерій. Відкладення оксидів металів відбувається в асоціації з екстрацелюлярними полімерами (кислими полісахаридами, білками або поліліпосахаридними комплексами), які інкрустуються металами.

У клітинах мікроорганізмів, здатних акумулювати метали, виявлені внутрішньоклітинні компоненти, які мають високу специфічність до металів (наприклад, білок **металотіанін**, що утворює хелатуючі ділянки у вигляді SH-груп).

Іншим мікробіологічним процесом осадження металів зі стічних вод є хелатування металів сульфатвідновлювальними мікроорганізмами, які утворюють нерозчинні металосульфати (бактерії рр. *Desulfurella*, *Desulfovibrio*). Сірководень, який утворюється в процесі життєдіяльності сульфатвідновлювальних мікроорганізмів практично повністю осаджує метали із розчинів, що містять мідь у формі ціаніду. Вони також можуть використовувати різні метали як акцептори електронів, переводячи їх в менш токсичні малорозчинні форми.

Основним механізмом видалення важких металів з розчину за участю сульфатвідновлювальних мікроорганізмів є утворення сульфідів. Відомі два підходи:

1) біологічна і хімічна системи працюють незалежно, щоб захистити клітину від впливу високої кислотності і підвищеної концентрації важких металів;

2) спочатку використовують сульфатвідновлювальні мікроорганізми для перетворення сульфату в сульфід, а потім надлишок сульфіду, що є токсичним для бактерій, окиснюють у спеціальному реакторі з утворенням сірки, яку можна використовувати у хімічній промисловості.

Для біосорбції металів із розчинів і очищення стічних вод від нітратів використовують денітрифікуючі бактерії (*Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Bacillus*).

Хромвідновлювальні бактерії рр. *Pseudomonas*, *Aeromonas* переводять високотоксичні сполуки шестивалентного хрому в менш токсичну тривалентну форму в стічних водах гальванічних виробництв.

## 6.6. Очищення вугілля, нафти і газу

Сірка присутня у вугіллі у вигляді піриту (до 10 %) і органічних сполук. Таке вугілля не можна спалювати, оскільки при згорянні утворюється сірчистий газ, що належить до сильних забруднювачів атмосфери. Піритну сірку можна видалити з кам'яного вугілля за допомогою *Thiobacillus ferrooxydans* (до 97%) і *Sulfolobus acidocaldarius* (до 90 %).

Мікроорганізми-метанотрофи здатні знижувати концентрацію метану у вугільних шахтах, який там нагромаджується і є дуже вибухонебезпечним. Для



цього суспензію бактерій закачують у вугільний пласт через систему свердловин. У відпрацьованих свердловинах, де припинено видобування вугілля, необхідно наносити на поверхню породи суспензію метанотрофних бактерій. За рахунок окисної дії метанотрофів за 2-4 тижні усувається до 60-70 % метану.

Очищення нафти від сірки здійснюють шляхом окиснення дибензотіофену за допомогою бактерій *Pseudomonas alcaligenes*, *P. stutzeri*, *P. putida*.

Підраховано, що при використанні сучасних технологій в середньому 40-60 % нафти не піднімається на поверхню землі. Для підвищення видобутку нафти із родовищ перспективно використовувати мікроорганізми або їх метаболіти, які знижують в'язкість нафти, чим сприяють її видобутку.

Збагачення нафтових свердловин мікроорганізмами можливе:

1) шляхом стимуляції ендогенної мікрофлори при додатковому внесенні необхідних поживних речовин, закачування повітря для аеробних мікроорганізмів, або внесення меляси для анаеробів;

2) закачуванням у свердловину селекційні штами мікроорганізмів, здатних утворювати поверхнево-активні речовини, гази, біополімери;

3) одержанням і використанням продуктів життєдіяльності мікроорганізмів, які сприяють повнішій віддачі нафти нафтоносними пластами (біополімери, спирти, кетони, кислоти, біоповірхневі речовини).

Використання біоповірхнево-активних речовин сприяє зниженню міжповерхневого натягу в системі «вода – нафта», що збільшує рухливість нафти.