

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ОКИСЛЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА АЦИДОФИЛЬНЫМИ ХЕМОЛИТОТРОФНЫМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ (ОБЗОР)

Т.С. Хайнасова

Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения РАН,
Петропавловск-Камчатский, Россия, e-mail: khainasova@yandex.ru

Аннотация: Исследования в области биогеотехнологии металлов ведутся уже в течение нескольких десятков лет. Несмотря на большой объем полученной информации, внимание исследователей уделяется интенсификации химико-технологических процессов, созданию высокопроизводительных аппаратных конструкций и повышению качества существующих производств. Для этого используется, в том числе метод математического моделирования. Многообразие химических, биологических, электрохимических, эксплуатационных различий и нелинейный процесс извлечения металлов в биовыщелачивающей среде осложняет моделирование подобных систем. Окисление двухвалентного железа ацидофильными хемолитотрофными микроорганизмами — важная реакция в бактериально-химическом выщелачивании сульфидных руд. В статье представлены краткие результаты обзора существующих математических моделей, описывающих кинетику данной реакции и удельную скорость роста биомассы. Уравнения учитывают влияние таких факторов, как двухвалентное железо, клетки бактерий, температура, pH, газовый состав, тип биореактора, а также ингибирующее действие трехвалентного железа и прочих металлов (цинк, никель). Показано, что большинство из существующих моделей основывается на кинетике ферментативных реакций и представлено в виде модификаций уравнений Михаэлиса-Ментен и Моно. Несмотря на обилие исследований, касающихся данной тематики, до сих пор не существует комплексной модели, учитывающей все нюансы окисления.

Ключевые слова: биовыщелачивание, биоокисление, двухвалентное железо, скорость окисления, скорость роста микроорганизмов, кинетические модели, математическое моделирование, ацидофильные хемолитотрофные микроорганизмы

Для цитирования: Хайнасова Т. С. Кинетические модели окисления двухвалентного железа ацидофильными хемолитотрофными микроорганизмами (обзор) // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2019. – № 12. – С. 191–204. DOI: 10.25018/0236-1493-2019-12-0-191-204.

Kinetic model of ferrous iron oxidation with acidophil chemo-trophytic microorganisms (review)

T.S. Khainasova

Geotechnological Scientific Research Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,
Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia, e-mail: khainasova@yandex.ru

Abstract: Investigations into the bio-geo-technology of metals have been carried out for a few decades. With large bulk of data collected, researchers focus on intensification of chemical-engineering processes, design of high-production equipment and improvement of quality of existing practices. To this effect, the method of mathematical modeling is used among other things. The diversity of chemical, biological, electrochemical and operational features, as well as nonlinearity of metal extraction in the bio-leaching environment complicates modeling of such systems. Ferrous iron oxidation with acidophil chemo-trophyllitic microorganisms—a critical reaction in the bacterial–chemical leaching of sulfide ore. This article gives a brief review of the existing mathematical models describing the kinetics of the said reaction and the specific velocity of the biomass growth. The equations take into account influence of such factors as ferrous iron, cells of bacteria, temperature, pH, gas content, type of bioreactor, as well as the inhibitory action of ferric iron and other metals (zinc, nickel). It is shown that the majority of the existing models are based on the kinetics of enzymatic reaction, and are represented by modifications of the Michaelis–Menten and Monod equations. Despite the abundant research in the given scientific area, no integrated model including all nuance of oxidation yet exists.

Key words: bioleaching, biooxidation, ferrous iron, oxidation rate, rate of growth of microorganisms, kinetic models, mathematical modeling, acidophil chemo-trophyllitic microorganisms.

For citation: Khainasova T. S. Kinetic model of ferrous iron oxidation with acidophil chemo-trophyllitic microorganisms (review). *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2019;(12):191-204. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236-1493-2019-12-0-191-204.

Введение

Исследования в области биогeотехнологии металлов ведутся уже в течение нескольких десятков лет. Накоплен большой объем информации, касающейся биологических, физико-химических и технологических особенностей бактериально-химического выщелачивания и окисления ценных компонентов [1–5]. Существующие технологии требуют развития с целью повышения эффективности промышленного производства. Для этого используется, в том числе метод математического моделирования, который позволяет глубже изучить закономерности технологических процессов [6–9].

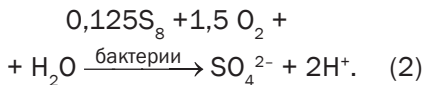
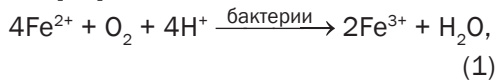
Множество химических, биологических, электрохимических, эксплуатационных параметров и нелинейный процесс извлечения металлов в биовыщелачивающей среде осложняет моделирование подобных систем [10]. Растворение сульфидных минералов при участии микроорганизмов — сложный химический многоступенчатый процесс. Его характер зави-

сит от ряда различных факторов (способ переработки, размер частиц руды или флотоконцентрата, плотность пульпы, скорость перемешивания, температура, адсорбция-десорбция, pH, газовый состав, состав питательных веществ и ингибиторов процесса, качественный состав, концентрация, биологическая активность, адаптационная способность и скорость роста клеток микроорганизмов и т.д.).

На сегодняшний день механизм бактериально-химического выщелачивания сульфидных руд подробно изучен. Он одинаков для различных минералов, но связан, главным образом, с деятельностью железо- и сероокисляющих микроорганизмов, которые в результате своего метаболизма обеспечивают ускоренный перевод ценных металлов из нерастворимых форм (сульфидов) в растворимые (сульфаты). Исключение составляет биокисление — процесс, в котором целевой металл, будучи в окисленной форме, в раствор не переходит, а остается в руде. При этом растворению подверга-

ются побочные химические элементы: мышьяк, железо, сера и прочие.

Роль микроорганизмов сводится к биологической регенерации трехвалентного железа (Fe^{3+}) — главного окисляющего химического агента в растворе минералов, в результате окисления двухвалентного железа (Fe^{2+}) (1), а также к образованию серной кислоты и поддержанию низких значений pH среды в ходе микробного окисления элементарной серы (2) и ее восстановленных соединений [11]:



Описать выщелачивание сульфидных руд, учитывая все особенности процесса взаимодействия жидкой, твердой, газовой фаз и клеток микроорганизмов, как единую или обобщенную модель достаточно сложно.

Цель настоящей работы — провести анализ математических моделей, описывающих кинетику окисления двухвалентного железа ацидофильными железокисляющими микроорганизмами.

Анализ существующих математических моделей

В основе существующих кинетических моделей окисления двухвалентного железа в периодическом и непрерывном режимах с использованием, как правило, бактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *L. ferriphilum* заложены уравнения Михаэлиса-Ментена и Моно.

Уравнение Михаэлиса-Ментен (3), описывающее кривую субстратного насыщения в ходе монособстратной ферментативной реакции, имеет вид:

$$v = v_m \frac{S}{K_m + S}, \quad (3)$$

где v — скорость реакции, v_m — максимальная скорость реакции, S — концентрация субстрата, K_m — концентрация субстрата, при которой скорость реакции составляет половину максимальной скорости (константа Михаэлиса-Ментен).

Чаще всего экспериментальные данные выражаются через уравнение Моно (4). Оно описывает скорость роста бактерий в зависимости от концентрации лимитирующего субстрата:

$$\mu = \left(\frac{1}{X_a} \frac{dX_a}{dt} \right) = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S}, \quad (4)$$

где μ — удельная скорость роста биомассы; X_a — концентрация активной биомассы; t — время; S — концентрация субстрата; μ_{\max} — максимальная удельная скорость роста биомассы; K_s — концентрация субстрата, при которой удельная скорость роста биомассы принимает значение половины максимальной (константа Моно) [12–14].

Необходимо отметить, что уравнение Моно применимо только к начальным скоростям и не учитывает ингибирующие эффекты, влияющие на процесс. В то время как наличие токсического воздействия естественным образом может снижать кинетику.

Согласно ферментативной кинетике, в работах [12, 15, 16] представлены модели процессов окисления Fe^{2+} , учитывающие явление ингибирования. В работах [15, 16] приведены соответствующие модели уравнения, в основе которых заложены математические выражения скоростей роста бактерий (5) и окисления субстрата (6) в следующих видах:

$$\frac{dX}{dt} = Y \left(-\frac{dS}{dt} \right) - bX, \quad (5)$$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{q_m X S}{K_s + S}, \quad (6)$$

где dX/dt — скорость роста бактерий ($\text{г VS}/\text{л} \cdot \text{ч}$); dS/dt — скорость окисления

субстрата (г Fe²⁺/л · ч); S — концентрация субстрата (г Fe²⁺/л); X — концентрация биомассы клеток (г VS/л); Y — коэффициент выхода (экономический коэффициент) (г VS/г Fe²⁺); q_m — максимальная удельная скорость окисления субстрата (г Fe²⁺/г VS · ч) и K_s — константа полунасыщения (г Fe²⁺/л).

Распространенным типом ингибирующего воздействия является так называемое самоингибирование, в котором скорость разложения субстрата, катализируемое ферментами, замедляется по причине высокой его концентрации. Модель субстратного ингибирования (модель Холдейна) описывается следующим образом (7) [16]:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{q_m SX}{K_s + S + S^2 / K_i}, \quad (7)$$

где K_i — константа самоингибирования (г/л).

Ингибирование, согласно теории кинетики ферментативных реакций, может быть конкурентным и неконкурентным. В первом случае конкурентный ингибитор связывается с активным центром фермента. Как правило, конкурентные ингибиторы по структуре похожи на субстрат и могут вытесняться из фермент-ингибиторного комплекса избытком субстрата. Такое взаимодействие не приводит к денатурации или инактивации фермента [13]. Степень ингибирования пропорциональна степени связывания конкурентного ингибитора с ферментом. Таким образом, уравнение, учитывающее это явление, можно представить так [16]:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{q_m SX}{(1 + I_c / K_{ic})K_s + S + S^2 / K_i}, \quad (8)$$

где I_c — начальная концентрация конкурентного ингибитора (Fe³⁺) (г/л); K_{ic} — константа конкурентного ингибирования (г/л).

В случае неконкурентного ингибирования ингибитор связывается не с актив-

ным центром фермента, а с другим его участком, формируя различные комплексы и приводя к изменению конформации энзима. В данном случае скорость окисления железа описывается согласно формуле [16]:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{q_m SX}{(K_s + S + S^2 / K_i)(1 + I_{nc} / K_{iinc})}, \quad (9)$$

где I_{nc} — начальная концентрация неконкурентного ингибитора (например, Zn²⁺ или Ni²⁺) (г/л); K_{iinc} — константа неконкурентного ингибирования (г/л).

Третьим типом ингибирования является неконкурентоспособное (бесконкурентное) ингибирование, при котором происходит взаимодействие ингибитора только с комплексом, образованным ферментом и субстратом. Описывается согласно уравнению (10) [16]:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{q_m SX}{K_s + (S + S^2 / K_i)(1 + I_{uc} / K_{iuc})}, \quad (10)$$

где I_{uc} — начальная концентрация неконкурентоспособного (бесконкурентного) ингибитора (г/л); K_{iuc} — константа неконкурентоспособного (бесконкурентного) ингибирования (г/л).

Ниже кратко представлены различные модели биоокисления двухвалентного железа и скорость роста бактерий на субстрате, которые основаны на вышеперечисленных кинетических уравнениях.

Модель Kumar, Gandhi

Кумар и Ганди предложили модель биоокисления двухвалентного железа бактериями *T. ferrooxidans* (сейчас *Acidithiobacillus ferrooxidans*) при температуре 30 °С, оптимальных значениях pH и явлении осаждения трехвалентного железа, принимая во внимание гибель микроорганизмов по причине воздействия Fe³⁺. Скоростями окисления Fe²⁺, осуществляющегося за счет мембран мертвых клеток, при pH 2,2–2,5 авторы пренебрегли.

Было показано увеличение pH в ходе окисления Fe^{2+} согласно стехиометрическому уравнению его окисления (1), а также понижение pH в результате осаждения железа и формирования ярозита. Авторы принимали во внимание вовлечение протонов водорода в реакции образования некоторых продуктов. Коэффициенты, полученные эмпирическим путем, были использованы для установления связи изменения pH с окислением субстрата и осаждением продуктов реакции. Кумар и Ганди также предположили, что скорости осаждения железа были пропорциональны концентрациям Fe^{3+} и обратно пропорциональны концентрациям протонов водорода. Максимальная удельная скорость роста зависела от pH; при этом оптимальное его значение составляло 2,2. Таким образом, предложенное кинетическое уравнение выглядит следующим образом:

$$\mu = \frac{\mu_{m0} \exp[-K_1 (pH - pH_0)^2] [Fe^{2+}]}{K_s + [Fe^{2+}]} \quad (11)$$

На основании вышесказанных предположений были выведены следующие дифференциальные уравнения (12–15) для периодического процесса:

$$\frac{dX_T}{dt} = -\mu_a (Fe^{3+})^2 X_T \mu, \quad (12)$$

$$\frac{dFe^{2+}}{dt} = -\mu X_T \frac{1}{Y_{X_T/Fe^{2+}}}, \quad (13)$$

$$\frac{dFe^{3+}}{dt} = -\frac{dFe^{2+}}{dt} - K_f [Fe^{3+}] (10)^{pH}, \quad (14)$$

$$\frac{dpH}{dt} = -\beta_1 \frac{dFe^{2+}}{dt} - \beta_2 K_f [Fe^{3+}] (10)^{pH}. \quad (15)$$

Кинетические параметры были определены экспериментально. Данная модель с высокой точностью предсказывала концентрации двухвалентного железа, но слабо согласовывалась с данными по Fe^{3+} и pH [17, 18].

Модель Lacey, Lawson

Лейси и Лоусон исследовали действие температуры в диапазоне 20–31 °C на окисление двухвалентного железа *T. ferrooxidans* в периодическом режиме. В работе рассматривали неограниченное влияние кислорода, углекислого газа и питательных веществ на скорость роста бактерий. Исследователями было предложено уравнение (16), описывающее процесс следующим образом [19]:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_m SX}{Y(K+S)}. \quad (16)$$

Авторами предложен способ, который позволял оценивать соответствующие константы скорости μ_m и K без непосредственного учета бактериальной популяции. Было обнаружено, что он дает значения μ_m и K , которые согласуются со значениями, точно определенными путем статистического регрессионного анализа экспериментальных данных.

Модель Kelly, Jones

В модели Келли и Джонса учитывалось влияние трехвалентного железа на рост микроорганизмов. Исследование проводили в периодическом режиме в колбах при температуре 30 °C и pH 1,6. Удельную скорость роста (μ), согласно предложенной модели, рассчитывали в соответствии со следующим уравнением [20]:

$$\mu = \frac{\mu_m [Fe^{2+}]}{K_s (1 + Fe^{3+} / K_p) + [Fe^{2+}] (1 + Fe^{3+} / K_c)} \quad (17)$$

Модель Braddock и др.

Модель Брэддока и соавторов представляет собой расширенную версию уравнения Келли и Джонса (17) за счет введения предельных (пороговых) значений. В модели учитывается тот факт, что при низких концентрациях железа бактериальный рост не происходит. Процесс окисления проводили при температуре 22 °C в непрерывном режиме.

Уравнение, вычисляющее удельную скорость роста бактерий (μ), имело следующий вид [20]:

$$\mu = \frac{\mu_m \left([Fe^{2+}] - [Fe^{2+}]_t \right)}{K_m + \left([Fe^{2+}] - [Fe^{2+}]_t \right)}. \quad (18)$$

Модель Liu и др.

В работе Лю и соавторов представлены данные о влиянии инертных суспендированных частиц, концентраций трехвалентного железа и растворенного кислорода на кинетику окисления двухвалентного железа *T. ferrooxidans* в непрерывном режиме при 35 °С и рН 1,8. Процесс описывается уравнением [20, 21]:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} [Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}] + K_s \left(1 + K_j [Fe^{3+}] \right)}. \quad (19)$$

Модель Lizama, Suzuki

Авторы модели изучали окисление двухвалентного железа штаммом *T. ferrooxidans* в ходе конкурентного ингибирования концентрациями трехвалентного железа и клетками. Анализ кинетики выявил возможность синергетического ингибирования двумя компонентами. Скорость реакции окисления (v), согласно предложенной модели, выражается следующим образом [20, 22]:

$$v = \frac{k_3' [C] [Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}] + K_m \left\{ 1 + [C] / K_i' + [Fe^{3+}] / K_{if} + ([C][Fe^{3+}]) / (\alpha K_i' K_{if}) \right\}}. \quad (20)$$

Модель Pesic и др.

В работе исследовали влияние температуры, рН, начальной концентрации бактерий и двухвалентного железа в присутствии *T. ferrooxidans* на скорость окисления. В ходе процесса непрерывно измеряли окислительно-восстановительный потенциал раствора. Было установлено, что процесс окисления Fe^{2+} можно выразить следующим образом [23, 24]:

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = 1,62 \cdot 10^{11} C_{bact} [H^+] [Fe^{2+}] p_{O_2} e^{-58,77/RT}. \quad (21)$$

Уравнение справедливо при атмосферных условиях, $[Fe^{2+}] < 0,001M$, $T < 25$ °С и значениях рН выше 2,2. Если рН ниже 2,2, то скорость окисления не зависит от концентрации водорода.

Модель Karatanev, Nikolov (1991)

Авторами была предложена модель (22) для сравнения скоростей биоокисления Fe^{2+} в биопленочном биореакторе и в биореакторе со свободноплавающими клетками при различных концентрациях субстрата [23, 25].

$$\frac{r_{s(fix)}}{r_{s(sus)}} = \frac{X_{fix}}{Y_{S_0}} \frac{1}{x}, \quad (22)$$

где $x = 1 - S/S_0$.

Основное предположение состояло в том, что скорость процесса в обоих режимах культивирования описывается одним и тем же кинетическим уравнением, на-

пример, моделью Моно. Когда субстрат полностью расходуется ($x = 1$), соотношение между скоростью реакции в случае биопленки и скоростью суспендированной культуры становится равным X_{fix}/YS_0 . Экспериментально обнаружено, что $X_{\text{fix}}/YS_0 = 4,3$.

Модель Karamanev, Nikolov (1992)

Модель (23) описывает непрерывный режим окисления железа при температуре 29 °C, pH 1,8–2,0 [20].

$$\mu = \frac{\mu_{\max} [Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}] + K_s + [Fe^{3+}] \frac{K_s}{K_i} + \frac{([Fe^{2+}])^2}{K_{Si}}} \quad (23)$$

Модель Huberts

Модель Хьюберта (24) описывает непрерывный режим окисления железа при температуре 30 °C и pH 2,0 [20]:

$$-r_{Fe^{2+}} = a_1 \left(\frac{p_{O_2}}{k_B + p_{O_2}} \right) \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}] + K_{Fe^{2+}} \left(1 + \frac{[Fe^{3+}]}{K'} \right)} \right) \quad (24)$$

Модель Gomez и др.

Описывает процесс окисления двухвалентного железа T. ferrooxidans в периодическом режиме при температуре 30 °C и начальном pH 2,0. Модель (25) основывается на уравнении, предложенном Лю и соавторами (19), и позволяет вычислять удельную скорость роста как функцию концентраций субстрата (Fe^{2+}) и продукта (Fe^{3+}). При этом предполагается, что бактерии конкурентно ингибируются Fe^{3+} . Уравнение представлено в виде [26]:

$$\mu_c = \frac{\mu_{\max} Fe^{2+}}{K_s + Fe^{2+} + K_i Fe^{3+}} \quad (25)$$

Модель Crundwell

Крандвелл сформулировал теоретическую модель, основанную на фундаментальной хемоосмотической теории электрон/протонного транспорта у A. ferrooxidans. Признавая тот факт, что механизм служит генератором энергии для метаболической активности клетки, процесс окисления железа был выражен следующим образом [20, 24]:

$$-r_{Fe^{2+}} = k \left(\frac{[Fe^{2+}] / [H^+]}{K_{Fe^{2+}} + [Fe^{2+}] / [H^+] + K_i [Fe^{3+}]} \right)^{0.5} \left(\frac{p_{O_2}}{k_B + p_{O_2}} \right)^{0.5} \quad (26)$$

Модель Das и др.

Авторы исследовали процесс окисления двухвалентного железа с учетом влияния pH, концентраций Fe^{2+} , Fe^{3+} и микроорганизмов. Было установлено, что скорость окисления возрастала с увеличением концентрации биомассы клеток, но уменьшалась с ростом Fe^{3+} в растворе. С увеличением концентрации Fe^{2+} до 0,6 г и pH до 2,0 скорость реакции возрастала. После преодоления порога данных значений параметров отмечали тенденцию к снижению кинетики. Осаждение железа происходило

при увеличении рН, концентрации бактерий и Fe^{2+} . Константы реакции для каждого случая были подсчитаны, используя уравнение скорости первого порядка. Скорость окисления, согласно модели, была описана так:

$$\text{Скорость окисления железа} = \frac{k'(\text{рН})(\text{концентрация биомассы})}{(Fe^{2+})(Fe^{3+})}, \quad (27)$$

где k' — константа скорости реакции псевдо первого порядка [27].

Модель Nemat, Webb

Описывается кинетика биоокисления двухвалентного железа *T. ferrooxidans* с учетом влияния температуры, концентраций Fe^{2+} и бактерий. В модели (28) авторы учитывали ингибирование последних двух параметров:

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = \frac{K_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} [X] [Fe^{2+}]}{K'_m \left(1 + \frac{[X]}{K'_i}\right) + [Fe^{2+}] + \left(1 - \frac{[X]}{\beta_i}\right) \frac{[Fe^{2+}]^2}{\alpha}}, \quad (28)$$

где K_0 ($6438 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1} / \text{кл} \cdot \text{мл}^{-1}$); E_a ($68,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$); K'_m ($0,0672 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$); K'_i ($2,68 \cdot 10^7 \text{ кл} \cdot \text{мл}^{-1}$); α ($26,1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$); β_i ($7,8 \cdot 10^8 \text{ кл} \cdot \text{мл}^{-1}$) — коэффициенты кинетической модели в отсутствие трехвалентного железа [28].

Модель Hansford

Упрощенная версия модели ингибированного трехвалентным железом роста бактерий *Leptospirillum* (уравнение Келли и Джонса (17)) была предложена Хэнсфордом. Удельная скорость потребления двухвалентного железа рассчитывалась следующим образом:

$$q_{Fe^{2+}} = \frac{q_{Fe^{2+}}^{\max}}{1 + K_{Fe^{2+}} \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}} \cdot [20] \quad (29)$$

Модель Voop и др.

Бун и соавторы предполагали, что потребление субстрата (Fe^{2+}) и кислорода — ключевые процессы. Показана строгая стехиометрическая связь между потреблением кислорода и бактериальным окислением двухвалентного железа, позволяющая вычислять скорость последнего.

Эксперименты проводили в периодическом режиме. Установлено, что возникает пороговый уровень Fe^{2+} , при котором потребление кислорода прекращается. В связи с этим для расчетов было использовано уравнение Моно для конкурентного ингибирования трехвалентным железом и пороговой концентрации двухвалентного железа в следующем виде [29]:

$$q_{O_2} = \frac{q_{O_2, \max}}{1 + \frac{K_S}{[Fe^{2+}] - [Fe^{2+}]_t} + \frac{K_S [Fe^{3+}]}{K_i [Fe^{2+}] - [Fe^{2+}]_t}} \cdot [29] \quad (30)$$

Известно, что энергия, образуемая из окисления двухвалентного железа, используется бактериями для роста. Этот процесс описывает уравнение Пирта:

$$-r_{Fe^{2+}} = \frac{r_X}{Y_{SX}^{\max}} + m_S C_X, \quad (31)$$

где $-r_{\text{Fe}^{2+}}$ — скорость окисления двухвалентного железа (моль $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$); r_x — скорость бактериального роста ($\text{С-моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$); $Y_{\text{SX}}^{\text{max}}$ — максимальный коэффициент выхода биомассы в присутствии двухвалентного железа ($\text{С-моль} \cdot \text{моль} \text{Fe}^{2+}$); m_s — коэффициент сохранения биомассы в присутствии двухвалентного железа (моль $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{С-моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$); C_x — концентрация биомассы ($\text{С-моль} \cdot \text{л}^{-1}$).

Уравнение (32) связывает между собой удельную скорость потребления кислорода биомассой (q_{O_2} , моль $\text{O}_2 \cdot \text{С-моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и удельную скорость роста клеток (μ , с^{-1}):

$$q_{\text{O}_2} = \frac{\mu}{Y_{\text{OX}}^{\text{max}}} + m_0. \quad (32)$$

Значения $Y_{\text{OX}}^{\text{max}}$ (максимальный коэффициент выхода биомассы по кислороду, $\text{С-моль} \cdot \text{моль} \text{O}_2^{-1}$) и m_0 (коэффициент сохранения в присутствии кислорода, моль $\text{O}_2 \cdot \text{С-моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) получают путем измерений и подставляют в уравнение:

$$\frac{1}{Y_{\text{OX}}} = \frac{1}{Y_{\text{OX}}^{\text{max}}} + \frac{m_0}{\mu}. \quad (33)$$

В данном уравнении Y_{OX} — это выход биомассы по кислороду ($\text{С-моль} \cdot \text{моль} \text{O}_2^{-1}$), который вычисляют из скоростей потребления кислорода и углекислого газа: $Y_{\text{OX}} = r_{\text{CO}_2} / r_{\text{O}_2}$.

Если брать в расчет степень редуционного баланса ($-r_{\text{Fe}^{2+}} = -4r_{\text{O}_2} - 4,2r_{\text{CO}_2}$, в котором $-r_{\text{Fe}^{2+}}$ — скорость окисления двухвалентного железа (моль $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$); $-r_{\text{O}_2}$ — скорость потребления кислорода (моль $\text{O}_2 \cdot \text{л-р-а}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$); $-r_{\text{CO}_2}$ — скорость потребления углекислого газа (моль $\text{CO}_2 \cdot \text{л-р-а}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), коэффициенты максимального выхода для железа ($Y_{\text{SX}}^{\text{max}}$) и кислорода ($Y_{\text{OX}}^{\text{max}}$) взаимосвязаны и достаточно определить только один из них:

$$Y_{\text{OX}}^{\text{max}} = \frac{4Y_{\text{SX}}^{\text{max}}}{1 - 4,2Y_{\text{SX}}^{\text{max}}}. \quad (34)$$

То же самое верно для m_0 и m_s :

$$m_0 = \frac{m_s}{4}. \quad (35)$$

Если применяется уравнение Пирта, то удельная скорость роста напрямую зависит от удельной скорости потребления кислорода. При условии, что скорости максимального удельного роста и потребления кислорода равны, справедливо следующее уравнение:

$$q_{\text{O}_2, \text{max}} = \frac{\mu_{\text{max}}}{Y_{\text{OX}}^{\text{max}}} + m_0. \quad (36)$$

Учитывая уравнения (30), (32) и (36) Бун и соавторы вывели следующую кинетическую модель:

$$\mu = \frac{\mu_{\text{max}} + m_0 Y_{\text{OX}}^{\text{max}}}{1 + \frac{K_s}{[\text{Fe}^{2+}] - [\text{Fe}^{2+}]_t} + \frac{K_s [\text{Fe}^{3+}]}{K_i [\text{Fe}^{2+}] - [\text{Fe}^{2+}]_t}} - m_0 Y_{\text{OX}}^{\text{max}}. \quad (37)$$

Это уравнение учитывает тот факт, что при концентрациях двухвалентного железа, близких к пороговому значению ($[\text{Fe}^{2+}]_t$), будет иметь место отрицательная удельная скорость роста (в результате разрушения бактерий) и продолжаться потребление кислорода и Fe^{2+} .

Модель Meraune и др.

Авторы исследовали влияние окислительно-восстановительного потенциала на скорость окисления двухвалентного железа *A. ferrooxidans* при температуре 30 °C и pH 1,8. Результаты позволили сформулировать кинетическую модель, которая учитывает влияние Eh, концентрации двухвалентного железа и ингибирующий эффект трехвалентного железа. Было установлено, что при значениях Eh ниже 650 мВ окислительная активность бактерий в основном зависит от концентрации двухвалентного железа. При значениях Eh между 650 и 820 мВ скорость окисления регулируется, главным образом, ингибирующим воздействием трехвалентного железа. При Eh более 820 мВ окислительная активность сильно усугубляется и полностью ингибируется при 840 мВ. Уравнение, описывающее данный процесс [20, 30]:

$$q_{Fe^{2+}} = \frac{K_1^* \exp\left[\frac{nF}{2RT}(E^m - E_h^0)\right] \left\{1 - \exp\left[\frac{nF}{RT}(E^m - E)\right]\right\}}{1 + \frac{K_2^*}{[Fe^{2+}]} + K_3^* \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_h - E_h^0)\right]} \quad (38)$$

Модель Penev, Karamanev

Исследование кинетики проводили в биореакторе с циркулирующим слоем в периодическом режиме при умеренных и высоких концентрациях железа, оптимальном значении pH (ниже 1) и с использованием бактерии *L. ferriphilum*. По результатам экспериментов была разработана кинетическая модель, в основе которой заложено уравнение Моно с учетом конкурентного ингибирования.

Путем различных преобразований конечный вид уравнения был представлен в следующем виде [31]:

$$q_s = \frac{q_{max} S}{S + K_s + K_i S_{tot}} \quad (39)$$

Модель Nurmi и др.

Кинетику окисления железа изучали в биореакторе со взвешенным слоем при использовании культуры с доминирующей бактерией *L. ferriphilum*. Комбинированная модель с учетом конкурентного и неконкурентного ингибирования была разработана для процесса при одновременном присутствии в растворе Fe^{3+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} . Уравнение скорости окисления Fe^{2+} с подсчитанными кинетическими константами имело следующий вид [32]:

$$\begin{aligned} -\frac{dS}{dt} = & \\ = & \frac{(2,15 \pm 0,25) [Fe^{2+}] x}{\left[0,413(1 + Fe^{3+} / 0,828) + [Fe^{2+}] + [Fe^{2+}]^2 / 8,65\right] (1 + Zn^{2+} / 49,1 + 1 + Ni^{2+} / 62,6)} \end{aligned} \quad (40)$$

Заключение

Биоокисление двухвалентного железа — ключевая реакция в бактериально-химическом выщелачивании сульфидных руд. Разработка его кинетических моделей важна для интенсификации химико-технологических процессов, создания высокопроизводительных аппаратных конструкций и повышения качества существующих

производств. Из-за нелинейности процессов в биовыщелачивающих системах и влияния различных физико-химических и биологических факторов на кинетику окисления математические модели претерпевают изменения уже в течение 100 лет.

Различными авторами исследовалась кинетика окисления с участием небольшой группы ацидофильных железоокисляющих бактерий, как правило, представленных монокультурами *A. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans* и *L. ferriphilum*. В ходе процессов определяли скорости окисления двухвалентного железа и роста биомассы микроорганизмов с учетом влияния таких факторов, как двухвалентное железо, бактериальные клетки, темпера-

тура, pH, газы, тип биореактора, а также ингибирующего действия трехвалентного железа и прочих металлов (цинк, никель). Большинство из существующих моделей основывается на кинетике ферментативных реакций и представлено в виде модификаций уравнений Михаэлиса-Ментен и Моно. В основе некоторых уравнений лежит хемоосмотическая теория и учитывается механизм переноса электронов и протонов в ходе окисления Fe^{2+} . Также кинетика выражается через уравнение Пирта. Несмотря на обилие исследований, касающихся данной тематики, до сих пор не существует комплексной модели, учитывающей все нюансы окисления.

Номенклатура

| Символы и обозначение | Единицы измерения |
|--|--|
| α — эмпирическая константа | |
| β_1, β_2 — эмпирические коэффициенты | $\lambda \cdot \Gamma^{-1}$ |
| $[C], C_{\text{бact}}, X$ — концентрация бактерий | $\Gamma \cdot \lambda^{-1}, \text{мг}$ |
| $[Fe^{2+}], S$ — концентрация двухвалентного железа | $\Gamma \cdot \lambda^{-1}, \text{ммоль}$ |
| $[Fe^{2+}]_t$ — пороговая концентрация двухвалентного железа | $\text{моль} \cdot \lambda^{-1}$ |
| $[Fe^{3+}]$ — концентрация трехвалентного железа | $\Gamma \cdot \lambda^{-1}, \text{ммоль}$ |
| $[H^+]$ — концентрация протонов водорода | $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ |
| K_1 — безразмерная константа модели | |
| K_f — константа скорости реакции | $\Gamma \cdot \lambda^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ |
| K_i — константа ингибирования (K_i), деленная на количество ингибитора на клетку | мг/мл |
| $K_p, K_c, K_i, K_j, K_{if}, K_{si}, K'$ — константы ингибирования | |
| $K_s, K_m, K_{Fe^{2+}}, K$ — константа полунасыщения, константа сродства к субстрату (Fe^{2+}) | $\Gamma \cdot \lambda^{-1}, \text{моль} \cdot \lambda^{-1}$ |
| $k, q_{Fe^{2+}}^{\text{max}}$ — максимальная удельная скорость потребления двухвалентного железа | $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}, \text{моль } Fe^{2+} \cdot (\text{С-моль})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ |
| k_3 — k_3 -кратное количество фермента на клетку | |
| μ, μ_c — удельная скорость роста биомассы | ч^{-1} |
| μ_{m_0} — максимальная оптимальная удельная скорость роста биомассы | ч^{-1} |
| μ_m, μ_{max} — максимальная удельная скорость роста биомассы | ч^{-1} |
| μ_d — константа скорости гибели биомассы клеток | $\lambda \cdot \Gamma^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ |
| pH_0 — оптимальное для роста бактерий значение pH (2,2) | |

| | |
|---|--|
| p_{O_2} — парциальное давление кислорода | атм |
| q_{O_2} — удельная скорость потребления O_2 | моль $O_2 \cdot (C\text{-моль})^{-1} \cdot ч^{-1}$ |
| $q_{O_2, \text{max}}$ — максимальная удельная скорость потребления O_2 | моль $O_2 \cdot (C\text{-моль})^{-1} \cdot ч^{-1}$ |
| q_s — удельная скорость окисления двухвалентного железа | $г \cdot л^{-1} \cdot ч^{-1}$ |
| q_{max} — максимальная удельная скорость окисления двухвалентного железа | $г \cdot л^{-1} \cdot ч^{-1}$ |
| R — универсальная газовая постоянная | |
| $-r_{Fe^{2+}}, q_{Fe^{2+}}$ — удельная скорость потребления двухвалентного железа | ммоль $\cdot ч^{-1}$, кг $\cdot м^{-3} \cdot ч^{-1}$, моль $Fe^{2+} \cdot (C\text{-моль})^{-1} \cdot ч^{-1}$ |
| $r_{s(\text{fix})}$ — скорость реакции в биопленочном биореакторе | $г \cdot л^{-1} \cdot ч^{-1}$ |
| $r_{s(\text{sus})}$ — скорость реакции в биореакторе со свободно-плавающими клетками | $г \cdot л^{-1} \cdot ч^{-1}$ |
| S_0 — концентрация субстрата на входе | $г \cdot л^{-1}$ |
| S — концентрация субстрата на выходе | $г \cdot л^{-1}$ |
| S_{tot} — концентрация общего железа | $г \cdot л^{-1}$ |
| T — абсолютная температура | К |
| t — время | ч |
| X_T — общая концентрация биомассы | кл $\cdot л^{-1}$ |
| X_{fix} — концентрация клеток в биопленке | $г \cdot л^{-1}$ |
| Y — биомасса, образующаяся на грамм окисленного железа | г/г |
| $Y_{X_T/Fe^{2+}}$ — рост свободноплавающих клеток в присутствии двухвалентного железа | кл $\cdot г Fe^{2+^{-1}}$ |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Watling H.R. Review of biohydrometallurgical metals extraction from polymetallic mineral resources. *Minerals*. 2015;(5)1:1–60. DOI: 10.3390/min5010001.
2. Rawlings D.E., Johnson D.B. The microbiology of biomining: development and optimization of mineral-oxidizing microbial consortia. *Microbiology*. 2007;153:315–324. DOI: 10.1099/mic.0.2006/001206-0.
3. Olson G.J., Brierley J.A., Brierley C.L. Bioleaching review part B: progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2003;63:249–257. DOI 10.1007/s00253-003-1404-6.
4. Johnson D.B. Minireview. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms. *FEMS Microbiology and Ecology*. 1998;27:307–317. DOI: 10.1111/j.1574-6941.1998.tb00547.x.
5. Watling H.R. The bioleaching of nickel-copper sulfides. *Hydrometallurgy*. 2008;91:70–88. DOI: 10.1016/j.hydromet.2007.11.012.
6. Casas J.M., Martinez J., Moreno L., Vargas T. Bioleaching model of a copper-sulfide ore bed in heap and dump configurations. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1998;29B: 899–909.
7. Botane P., Brochot S., D'Hugues P., Spolaore P. Material size distribution in concurrent bioleaching and precipitation: Experimental procedure and modeling. *Hydrometallurgy*. 2013;133:7–14. DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.11.008.
8. Ahmadi A., Ranjbar M., Schaffie M., Petersen J. Kinetic modeling of bioleaching of copper sulfide concentrates in conventional and electrochemically controlled systems. *Hydrometallurgy*. 2012;127–128:16–23. DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.06.010.

9. Petersen J. Modelling of bioleach processes: Connection between science and engineering. *Hydrometallurgy*. 2010;104:404–409. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.02.023.
10. Ahmadi A., Hosseini M.R. A fuzzy logic model to predict the bioleaching efficiency of copper concentrates in stirred tank reactors. *International Journal of Nonferrous Metallurgy*. 2015;4:1–8. DOI: 10.4236/ijnm.2015.41001.
11. Schippers A., Sand W. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur. *Applied and Environmental Microbiology*. 1999;65(1):319–321.
12. Rittman B. E., McCarty P. L. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. McGraw-Hill, 2001. 754 p.
13. Комов В. П., Шведова В. Н. Биохимия. — М.: Дрофа, 2008. — 638 с.
13. Комов В. П., Shvedova V. N. *Biokhimiya* [Biochemistry], Moscow, Drofa, 2008, 638 p.
14. Моделирование микробных популяций. Лекция 11. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.library.biophys.msu.ru/LectMB/lect11.htm> (дата обращения: 16.09.2019).
14. *Modelirovanie mikrobnuykh populyatsiy*. Lektsiya 11 [Microbial population modeling. Lecture 11], available at: <http://www.library.biophys.msu.ru/LectMB/lect11.htm> (accessed 16.09.2019).
15. Nurmi P., Ozkaya B., Kaksonen A. H., Tuovinen O. H., Puhakka J. A. Inhibition kinetics of iron oxidation by *Leptospirillum ferriphilum* in the presence of ferric, nickel and zinc ions. *Hydrometallurgy*. 2009;97:137–145. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.02.003.
16. Nurmi P. *Oxidation and control of iron in bioleaching solutions*. Thesis for the degree of Doctor of Technology, 2009. p. 83.
17. Kumar S. R., Gandhi K. S. Modelling of Fe²⁺ oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 1990;33:524–528.
18. Haddadin J., Dagot C., Fick M. Models of bacterial leaching. Reviews. *Enzyme and Microbial Technology*. 1995;17:290–305.
19. Lacey D. T., Lawson F. Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnology and Bioengineering*. 1970;12:29–50. DOI: 10.1002/bit.260120104.
20. Ojumu T. V., Petersen J., Searby G. E., Hansford G. S. A review of rate equations proposed for microbial ferrous-iron oxidation with a view to application to heap bioleaching. *Hydrometallurgy*. 2006;83(1):21–28. DOI: 10.1016/j.hydromet.2006.03.033.
21. Meruane G., Salhe C., Wiertz J., Vargas T. Novel electrochemical-enzymatic model which quantifies the effect of the solution Eh on the kinetics of ferrous iron oxidation with *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnology and Bioengineering*. 2002;80(3):280–288. DOI: 10.1002/bit.10371.
22. Lizama H. M., Suzuki I. Synergistic competitive inhibition of ferrous iron oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* by increasing concentrations of ferric iron and cells. *Applied and Environmental Microbiology*. 1989;55(10):2588–2591.
23. Jensen A. B., Webb C. Ferrous sulphate oxidation using *Thiobacillus ferrooxidans*: a review. *Process Biochemistry*. 1995;30(3):225–236.
24. Nemati M., Harrison S. T. L., Hansford G. S., Webb C. Review. Biological oxidation of ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review on the kinetic aspects. *Biochemical Engineering Journal*. 1998;1:171–190.
25. Karamanev D., Nikolov L. A comparison between the reaction rates and free suspended cells bioreactors. *Bioprocess Engineering*. 1991;6:127–130.
26. Gomez J. M., Caro I., Cantero D. Kinetic equation for growth of *Thiobacillus ferrooxidans* in submerged culture over aqueous ferrous sulphate solutions. *Journal of Biotechnology*. 1996;48:147–152.
27. Das T., Chaudhury G. R., Ayyappan S. Use of *Thiobacillus ferrooxidans* for iron oxidation and precipitation. *BioMetals*. 1998;11:125–129.
28. Nemati M., Webb C. Inhibition effect of ferric iron on the kinetics of ferrous iron. *Biotechnology Letters*. 1998;20(9):873–877.
29. Boon M., Ras C., Heijnen J. J. The ferrous iron oxidation kinetics of *Thiobacillus ferrooxidans* in batch cultures. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 1999;51:813–819.
30. Meruane G., Salhe C., Wiertz J., Vargas T. Novel electrochemical–enzymatic model which quantifies the effect of the solution Eh on the kinetics of ferrous iron oxidation with *Acidithio-*

bacillus ferrooxidans. *Biotechnology and Bioengineering*, 2002;80:280–288. DOI: 10.1002/bit.10371.

31. Penev K., Karamanev D. Batch kinetics of ferrous iron oxidation by *Leptospirillum ferriphilum* at moderate to high total iron concentration. *Biochemical Engineering Journal*, 2010;50:54–62. doi:10.1016/j.bej.2010.03.004.

32. Nurmi P., Özkaya B., Kaksonen A. H., Tuovinen O. H., Puhakka J. A. Inhibition kinetics of iron oxidation by *Leptospirillum ferriphilum* in the presence of ferric, nickel and zinc ions. *Hydrometallurgy*, 2009;97:137–145. doi:10.1016/j.hydromet.2009.02.003. **ГИАЭ**

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Хайнасова Татьяна Сергеевна — канд. биол. наук,
старший научный сотрудник, e-mail: khainasova@yandex.ru,
Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

T.S. Khainasova, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher,
e-mail: khainasova@yandex.ru,
Geotechnological Scientific Research Center,
Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,
683002, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia.



ОТДЕЛЬНЫЕ СТАТЬИ ГОРНОГО ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКОГО БЮЛЛЕТЕНЯ (СПЕЦИАЛЬНЫЙ ВЫПУСК)

ПРОБЛЕМЫ ОСВОЕНИЯ ГЕОРЕСУРСОВ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА (2019, СВ 30, 160 с.)

Выпуск содержит статьи, отражающие современное состояние исследований по проблемам освоения георесурсов Дальнего Востока. Рассмотрен широкий круг актуальных вопросов, связанных с добычей и переработкой минерального сырья, ведением работ в сложных горно-геологических и горнотехнических условиях, и намечены направления эффективного и безопасного освоения недр Дальнего Востока. Представлены новые результаты фундаментальных и прикладных исследований в области геотехнологии, глубокой переработки минерального сырья, геомеханики, горной теплофизики, геоэкологии и других разделов горных наук, играющих важную роль для эффективного и безопасного освоения недр. Для научных и инженерно-технических работников горно-добывающей отрасли, аспирантов и студентов горных специальностей вузов.

PROBLEMS OF DEVELOPMENT OF GEORESOURCES OF THE FAR EAST

The issue contains articles reflecting the current state of research on the development of georesources of the Far East. A wide range of topical issues related to the extraction and processing of mineral raw materials, the conduct of work in complex geological and mining conditions, and outlined directions for effective and safe development of the subsoil of the Far East. New results of fundamental and applied research in the field of Geotechnology, deep processing of mineral raw materials, geomechanics, mining Thermophysics, Geoecology and other branches of mining Sciences, which play an important role for effective and safe development of subsoil, are presented. For scientific and engineering workers of the mining industry, graduate students and students of mining specialties of universities.