На правах рукописи

Колосов Александр Владимирович

РАЗРАБОТКА БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО И АНТРОПОГЕННОГО СЫРЬЯ

Специальность — 1.5.6. Биотехнология

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой

степени кандидата биологических наук

Москва — 2026

Работа выполнена в лаборатории хемолитотрофных микроорганизмов Института микробиологии им. С.Н. Виноградского Федерального государственного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук» (ФИЦ Биотехнологии РАН).

Научный руководитель:

Булаев Александр Генрихович, кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией хемолитотрофных микроорганизмов Института микробиологии им. С.Н. Виноградского Федерального государственного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук» (ФИЦ Биотехнологии РАН).

Официальные оппоненты:

Щеголькова Наталия Михайловна, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник кафедры географии почв, факультета почвоведения Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Намсараев Зоригто Баирович, кандидат биологических наук, начальник лаборатории синтетической биологии центра геномных исследований «Курчатовский геномный центр», Курчатовский комплекс НБИКС-природоподобных технологий Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт».

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Защита диссертации состоится 21 января 2027 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета 24.1.233.02 по защите диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на базе Федерального государственного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук» по адресу 117312, г. Москва, пр-т 60-летия Октября д.7, корп.2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНМИ, ФИЦ Биотехнологии РАН (117312, г. Москва, пр-т 60-летия Октября д.7, корп.2) и на сайте ФИЦ Биотехнологии РАН: https://www.fbras.ru/materialyi-k-zashhite-kolosova-a-v.html

Автореферат разослан «___» _____ 2026 года.

Ученый секретарь
Диссертационного совета доктор биологических наук
Хижняк Татьяна Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Биогидрометаллургические процессы — это совокупность методов извлечения металлов из руд, концентратов и техногенных отходов с использованием микробных биотехнологий. Биогидрометаллургические методы являются важной частью металлургии цветных и драгоценных металлов, таких как медь, цинк и золото. В основе этих методов лежит окисление сульфидных минералов ацидофильными микроорганизмами, что обеспечивает переход цветных металлов в раствор или вскрытие благородных металлов для последующего извлечения (Иванов, Каравайко, 2004; Каравайко и др., 1972; Johnson et al., 2014; Van Niekerk et al., 2023).

Биогидрометаллургические подходы дешевле и экологичнее традиционных пирометаллургических методов, поскольку позволяют избегать образования токсичных газовых выбросов. Наибольшее распространение они получили при переработке сульфидных концентратов, в том числе содержащих мышьяк. Несмотря на это, существующие биогидрометаллургические технологии обладают рядом ограничений: низкой скоростью процесса по сравнению с конкурирующими технологиями и использованием относительно невысокой плотности пульпы при биоокислении сульфидных концентратов. Поэтому биогидрометаллургические процессы обеспечивают низкую удельную производительность и требуют большого рабочего объема реакторов биоокисления. Кроме того, несмотря на успешное промышленное применение технологий биоокисления сульфидных концентратов, биогидрометаллургические технологии на практике используются для переработки ограниченного перечня минерального сырья (золотосодержащие сульфидные концентраты, бедные сульфидные руды) (Каравайко и др., 1972; Gahan et al., 2012; Gericke & Govender, 2011; Johnson, 2015; Mahajan et al., 2016; Van Niekerk et al., 2023; Panyushkina & Muravyov, 2025). Повышение продуктивности, связанное с увеличением плотности пульпы или сокращением времени пребывания, затруднено, поскольку такие изменения параметров процесса ингибируют окислительную активность микроорганизмов. Поэтому необходимо проведение исследований, направленных на повышение продуктивности и стабильности процессов биоокисления (Roberto & Schippers, 2022; Petersen, 2023; Vera et al., 2022).

Одним из типов перспективного вторичного техногенного сырья для получения металлов является электронный лом (Liu et al., 2023). Электронный лом содержит медь, золото, серебро, палладий, никель и другие ценные металлы, содержание которых в ряде случаев выше, чем в первичных рудах. Для извлечения этих металлов применяются как физические, так и химические методы. К первым относится, например, магнитная сепарация, позволяющая отделять металлические фракции от полимерных и керамических компонентов. Ко вторым — пирометаллургические и гидрометаллургические процессы, основанные соответственно на высокотемпературной переработке или на растворении металлов в химических реагентах. Сложность состава электронного лома ограничивает эффективность традиционных методов: физические, пирометаллургические и

гидрометаллургические подходы не всегда обеспечивают достаточную полноту извлечения ценных компонентов и селективность разделения. Переработка электронного лома методами биогидрометаллургии может позволить не только снизить операционные расходы и экологический вред процесса переработки, но и интегрировать переработку данного сырья в существующие процессы (Anaya-Garzon et al., 2021).

Биогидрометаллургические процессы всегда осуществляются сообществами микроорганизмов, состав которых определяется технологическими параметрами процесса. Поэтому для интенсификации технологических процессов важным аспектом является изучение влияния состава сообщества ацидофильных микроорганизмов биореакторов на эффективность процесса и разработка методов их регуляции (Каравайко и др., 2006; Darvanjooghi et al., 2022; Luo et al., 2024).

Таким образом, актуальными направлениями развития биогидрометаллургии являются разработка подходов к интенсификации процессов биоокисления, направленная на повышение производительности, а также создание технологий, позволяющих вовлекать в переработку новые типы сырья, в том числе техногенные отходы (Ferreira-Filipe et al., 2025; Roberto & Schippers, 2022; Vera et al., 2022).

Цель и задачи исследования. **Целью** работы было выявление факторов, ограничивающих эффективность биогидрометаллургических процессов переработки природного и антропогенного сырья, и разработка подходов для повышения эффективности данных процессов.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Определить влияние дополнительного источника углерода (диоксида углерода) на процесс биоокисления упорного золотосодержащего пирит-арсенопиритного концентрата при отклонении технологических параметров (плотности пульпы, температуры и времени пребывания) от оптимальных значений; и определить лимитирующие факторы и оценить возможность компенсации их негативного воздействия.
2. Оценить влияние дополнительных источников углерода (диоксида углерода и мелассы) и температуры на эффективность биовыщелачивания цветных металлов из медно-цинкового концентрата, содержащего мышьяк, в том числе в условиях двухстадийного выщелачивания с использованием каскада биореакторов.
3. Определить состав популяций микроорганизмов в реакторах биоокисления пирит-арсенопиритного и медно-цинкового концентратов при изменении технологических условий и применении дополнительных источников углерода.
4. Оценить влияние отходов переработки печатных плат на ростовые и окислительные характеристики железоокисляющих ацидофильных микроорганизмов и установить основные факторы, лимитирующие процесс биовыщелачивания металлов из этого сырья.
5. Исследовать технологический потенциал совместного биовыщелачивания отходов переработки печатных плат и пиритных хвостов

флотационного обогащения медно-цинковой руды в одностадийном режиме и установить факторы, лимитирующие эффективность процесса.

6. Исследовать технологический потенциал совместного биовыщелачивания измельченных печатных плат и пиритных хвостов флотационного обогащения медно-цинковой руды в двухстадийном режиме, оценить возможность создания замкнутого технологического цикла с рециклом раствора выщелачивания.

Научная новизна. В ходе исследования установлено, что дополнительная подача диоксида углерода при биоокислении пирит-арсенопиритного концентрата снижает негативное влияние отклонений технологических параметров — плотности пульпы и температуры — на процесс. Это обеспечивает увеличение степени окисления пирита и арсенопирита, а также позволяет сократить время пребывания пульпы в биореакторе с 5 до 3 суток, достигая требуемой эффективности биоокисления. Показано, что введение дополнительных источников углерода (CO_2 и мелассы) стабилизирует биовыщелачивание медно-цинкового концентрата при повышенной температуре (55 °C) и увеличивает извлечение цинка и меди. Выявлены качественные и количественные изменения состава микробных популяций реакторов биоокисления пирит-арсенопиритного и медно-цинкового концентратов, а также изменения общей численности микроорганизмов при варьировании технологических условий и применении дополнительных источников углерода. Впервые количественно охарактеризовано негативное влияние отходов печатных плат на ростовые характеристики и окислительную активность железоокисляющих ацидофильных микроорганизмов с использованием культуральных подходов. Внесение в пульпу пылевой фракции измельчения плат в концентрации 2 г/л ингибирует рост и метаболическую активность ацидофилов. Доказана возможность адаптации ацидофильного консорциума при совместном одностадийном выщелачивании пиритсодержащих хвостов флотации и отходов печатных плат, что позволило расширить допустимую концентрацию пылевой фракции плат в пульпе до 12 г/л и достичь извлечения 80% меди и 38% никеля. Обоснована перспективность двухстадийной схемы биогидрометаллургической переработки печатных плат, обеспечивающей интенсификацию извлечения металлов при повышенной плотности пульпы (50 г/л), селективное выделение целевых компонентов за счет формирования концентрированных продуктивных растворов и создание замкнутого оборотного цикла технологических растворов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработаны принципиальные технологические подходы к повышению эффективности и стабильности существующих промышленных технологических процессов выщелачивания. Показано, что поддержание стабильного процесса окисления сульфидных минералов может снизить потребление серной кислоты в процессах биоокисления. Разработаны два технологических подхода для переработки пылевой фракции печатных плат, переработка которых традиционными способами экономически невыгодна и несет экологические риски. Показана возможность

вовлечения в оборот отходов обогащения, содержащих пирит, совместная переработка которых с отходами электроники позволит снизить нагрузку на хвостохранилища.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Дополнительная подача диоксида углерода позволяет повысить эффективность биоокисления упорного пирит-арсенопиритного и медно-цинкового концентратов.
2. Состав сообществ ацидофильных микроорганизмов в реакторах зависит от источника углерода, температуры и плотности пульпы и определяет способность микроорганизмов сохранять окислительную активность в стрессовых условиях.
3. Разработанные технологические подходы одно- и двухстадийной биогидрометаллургической переработки измельченных печатных плат позволили преодолеть токсический эффект плат на рост и метаболическую активность ацидофильных микроорганизмов и обеспечить извлечение металлов, что экспериментально подтверждает возможность их промышленного применения.
4. Совместная переработка измельченных печатных плат и пиритных хвостов флотации позволяет использовать оба вида отходов в качестве вторичного сырья для получения цветных металлов.
5. Применение двухстадийной схемы выщелачивания позволяет использовать раствор выщелачивания повторно и создать замкнутый производственный цикл с минимальным количеством стоков.

Личный вклад автора. Результаты, представленные в работе, были получены автором лично и при непосредственном участии автора в составлении планов экспериментов, проведении исследований, сборе и обработке полученных данных, оформлении результатов и подготовке их к публикации. Автор принимал непосредственное участие в работах по биоокислению полиметаллического концентрата, содержащего мышьяк, и упорного пирит-арсенопиритного концентрата. Разработка технологических подходов и последующие эксперименты по химическому выщелачиванию измельченных печатных компьютерных плат, а также по совместной переработке измельченных плат и отходов флотационного обогащения сульфидной медно-цинковой руды с определением эффективности извлечения металлов и биоокисления сульфидных минералов были также проведены автором работы.

Степень достоверности полученных результатов. В процессе выполнения настоящей работы для получения и анализа результатов был применен широкий спектр микробиологических, молекулярно-биологических и аналитических методов, а также биоинформатического и статистического анализа.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертации были опубликованы 10 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах Перечня ВАК РФ и международных реферативных баз и 6 тезисов докладов конференций. Материалы диссертации были представлены на следующих конференциях и конгрессах: IX Международная научно-практическая конференция

«Инновационная экономика и менеджмент: методы и технологии» (2024), XXXVII зимняя молодежная научная школа "Перспективные направления физико-химической биологии и биотехнологии" (2025), Международная научно-практическая конференция «Рациональное природопользование: наука, практика, образование» (2026), XV Конгресс Молодых Ученых ИТМО (2026), III Международной конференции «Геномика, метагеномика и молекулярная биология микроорганизмов» (2025), Отчетная конференция аспирантов ФИЦ Биотехнологии РАН (2023, 2024, 2025).

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 229 страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, главы с описанием объектов, материалов и методов исследований, результатов исследований, заключения и выводов. Работа содержит 94 рисунка, 32 таблицы и 2 формулы; библиографический список включает 262 наименования, в том числе 7 на русском и 255 на иностранных языках.

Методология и методы исследования. В процессе выполнения настоящей работы для получения и анализа результатов был применен широкий спектр микробиологических, молекулярно-биологических и аналитических методов, а также биоинформатического и статистического анализа. Разнообразие использованных методов и подтверждение результатов с их помощью свидетельствует о достоверности и воспроизводимости полученных данных. Работа выполнена с использованием современного научного оборудования. Достоверность результатов также подтверждается опубликованием материалов в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах.

Место проведения работы и благодарности. Работа выполнена в лаборатории хемолитотрофных микроорганизмов ФИЦ Биотехнологии РАН с 2022 по 2026 годы. Соискатель выражает глубокую признательность сотрудникам ФИЦ Биотехнологии РАН: д.б.н., профессору А.В. Марданову и к.б.н. В.В. Кадникову за определение состава микробных сообществ методом метабаркодинга; к.т.н. Бодуэн А.Я. за предоставление проб минерального сырья; сотрудникам лаборатории хемолитотрофных микроорганизмов Дюбарь А.М., Меламуду В.С., к.т.н. Муравьеву М.И., д.т.н. Фомченко Н.В., к.б.н. Панюшкиной А.Е., Елкиной Е.А., Нечаевой А.В. и Артыковой А.В. за помощь в освоении новых методов, в анализе полученных результатов и моральную поддержку. Соискатель выражает искреннюю признательность д.б.н. Т.Н. Назиной, д.б.н. Т.В. Хижняк, профессору, д.б.н. Д.А. Складневу и д.б.н. А.И. Слободкину за ценные научно-практические рекомендации при подготовке работы, а также к.б.н. Л.А. Гавировой и д.б.н. Ю.А. Николаеву за внимательное рецензирование первой версии диссертации. Наибольшую благодарность соискатель выражает своему научному руководителю к.б.н. Александру Генриховичу Булаеву за вовлеченное руководство, помощь в выборе научного пути, точные и своевременные правки, а также за понимание, моральную поддержку и доверие на всех этапах работы.

Работа выполнена в соответствии с планами лаборатории хемолитотрофных микроорганизмов ФИЦ Биотехнологии РАН, определяемыми Госзаданиями Минобрнауки РФ, частично поддержана грантом Российского научного фонда (№ 21-64-00019-П).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты и методы исследования

Объектами исследования данной работы были минеральные концентраты и образцы антропогенного сырья:

1. *Упорный золотосодержащий пирит-арсенопиритный концентрат* подвергали биоокислению в непрерывном режиме. Образец содержал 48% пирита, 13% арсенопирита, а также кварц и мусковит. В составе концентрата содержалось 26,9% сульфидного железа, 6,0% сульфидного мышьяка и 25,0% сульфидной серы. В ходе эксперимента оценивали влияние подачи диоксида углерода на динамику биоокисления при отклонении процесса от «нормальных» условий, которые были следующими: температура 40 ºС, плотность пульпы (соотношение твердой и жидкой фазы, Т : Ж) 1 : 10 и время пребывания 5 суток. Стрессовыми факторами были повышение температуры до 50 ºС, плотности пульпы до (Т : Ж) 1 : 5 и снижение времени пребывания до 3 суток.

2. *Сульфидный медно-цинковый концентрат*, который содержал 16% меди, 5,3% цинка, 1,7% мышьяка, 28% железа, 33,2% сульфидной серы, и основными минералами которого были халькопирит ($CuFeS_2$), теннантит ($Cu_{12}As_4S_{13}$), сфалерита (ZnS), пирит (FeS_2), кварц (SiO_2), подвергали биовыщелачиванию в непрерывном режиме при температурах 45 и 55 ºС в присутствии дополнительных источников углерода: диоксида углерода и мелассы. Кроме того, проводили эксперименты по биовыщелачиванию с использованием каскада реакторов при температурах 45 и 55 ºС внесением 100 мМ NaCl, в ходе которых определяли эффект CO_2 на эффективность процесса выщелачивания.

3. *Лежалые хвосты флотации*, состоящие, преимущественно, из пирита (49%) и кварца (29%) подвергали биовыщелачиванию как обособленно, так и в присутствии образца пылевой фракции измельченных печатных плат в рамках одностадийного и двухстадийного процесса биовыщелачивания.

4. Образец пылевой фракции измельченных печатных компьютерных плат, удаляемых в ходе измельчения компьютерных плат системой очистки воздуха, которые содержали Si (10%), Fe (8%), Cu (2,6%), Al (2,0%), Pb (1,7%), Zn (1,0%), Ni (0,5%), Sn (0,5%), подвергали выщелачиванию в разных условиях: в колбах Эрленмейера, в лабораторных установках химического выщелачивания раствором сульфата железа III и серной кислоты, а также в лабораторных реакторах в ходе одностадийного и двухстадийного биовыщелачивания.

Общие параметры биовыщелачивания и биоокисления в биореакторах. Эксперименты проводили лабораторных реакторах с мешалкой с рабочим объемом 1,0 – 1,5 л при постоянной скорости перемешивания 500 об/мин и аэрации 3 л/мин. В

ходе экспериментов поддерживали повышенную температуру от 35 до 50 °С за счет U-образного погружного теплообменника. Циркуляция и термостатирование воды во внутреннем контуре теплообменника осуществлялись термостатом «TW-2.03» («ELMI», Латвия). pH поддерживали в диапазоне от 1,0 до 2,0 за счет внесения концентрированной серной кислоты или карбоната кальция. В ходе экспериментов использовали модифицированную минеральную питательную среду 9K без железа (Bulaev et al., 2021; Panyushkina et al., 2021): $(NH_4)_2SO_4$ — 0,75 г/л; KCl — 0,05 г/л; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0,12 г/л; K_2HPO_4 — 0,12 г/л; H_2O — 1 л.

Физико-химические методы анализа. В ходе всех проведенных опытов анализировали параметры жидкой фазы пульпы: pH, Eh, концентрации цветных металлов и мышьяка, а также содержание Fe^{2+} и Fe^{3+}. Концентрации меди, цинка и никеля в пробах определяли посредством атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра Perkin Elmer 3100 («Perkin Elmer», США). По концентрации металлов в жидкой фазе рассчитывали степень извлечения цветных металлов в жидкую фазу. Концентрацию мышьяка в растворе определяли с помощью атомно-адсорбционного спектрометра «Квант-2мт» («КОРТЭК», Россия), согласно рекомендованной методике. pH среды измеряли с помощью pH-метра-милливольтметра pH-150МИ («Измерительная техника», Россия), окислительно-восстановительный потенциал (Eh) с помощью pH-метра-милливольтметра pH-150МА («Антех», Беларусь). Титр двухвалентного и трехвалентного железа определяли посредством трилонометрического титрования.

Химический состав твердой фазы пульпы (биокека), а также исходного сырья определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Thermo ARL Perform'x Sequential XFRF («Thermo Fisher Scientific», США). Минеральный состав определяли с помощью рентгеновских дифрактометров Rigaku Rotaflex RU-200 D/MAX-RC (Rigaku, Japan) и ДРОН-2.0 («Буревестник», Россия) с использованием Cu-Kα-излучения.

Анализ ростовых характеристик микроорганизмов. Численности клеток микроорганизмов в жидкой фазе определяли методом прямого подсчета с помощью микроскопов с фазово-контрастной приставкой Olympus CX41 («Olympus corp.», Япония) и Ampival («Carl Zeiss», Германия). По изменению наблюдаемой численности клеток определяли скорость роста микроорганизмов.

Определение состава популяций микроорганизмов. В ходе экспериментов из среды культивирования отбирали образцы биомассы для проведения анализа состава микробного сообщества методом метабаркодинга фрагментов гена 16S рРНК. Выделение ДНК проводили из биомассы, отделенной дифференциальным центрифугированием с последующей промывкой для удаления железа и снижения кислотности среды. Из полученной биомассы выделяли ДНК с помощью наборов «DNeasy PowerSoil Kit» («Qiagen», ФРГ). Для амплификации генов 16S рРНК использовали праймеры **341F_IL** и **806R_IL**, а также буфер для ПЦР и GoTag ДНК полимеразы («Promega», США). Реакцию ПЦР-амплификации проводили в термоциклере Mastercycler Personal («Eppendorf», Германия). Полученные амплификаты очищали с помощью магнитных шариков AmpureXP («Beckman Coulter

inc.», США). Секвенирование осуществляли в приборе MiSeq («Illumina», США) с использованием наборов Miseq Reagent Kit V3 («Illumina», США). Все последовательности были сгруппированы в операционные таксономические единицы (OTU) с порогом идентичности 97% с использованием программного обеспечения USEARCH v. 11. Таксономическая классификация OTU проводилась путем поиска их в базе данных последовательностей рРНК SILVA v.138 с использованием алгоритма VSEARCH v. 2.14.1.

Результаты исследований

1. Биоокисление упорного золотосодержащего пирит-арсенопиритного концентрата в стрессовых условиях

Биоокисление золотосодержащего пирит-арсенопиритного концентрата происходит стабильно при 40 °С, плотности пульпы (Т : Ж) 1 : 10 и времени пребывания пульпы (RT) 5 суток, т.н. «нормальных» условиях. Целью эксперимента была оценка влияния подачи CO_2 при возникновении «стрессовых» условий, отрицательно сказывающихся на динамике биоокисления золотосодержащего пирит-арсенопиритного концентрата: увеличении плотности пульпы до 1 : 5, повышении температуры с 40 до 50 °С и снижении времени пребывания пульпы в биореакторе до 3 суток. Усредненные параметры жидкой фазы представлены в Таблице 1.

Таблица 1 — Параметры жидкой фазы в нормальных условиях (усредненные) и в стрессовых условиях.

Режим	**Т:Ж**	**Т, °С**	**RT, сут**	**CO_2**	**pH**	**Eh, мВ**	**Fe^{3+}, г/л**	**Fe^{2+}, г/л**	**$Fe_{сумм}$, г/л**	**$N\times10^7$, кл/мл**
Норма	1 : 10	40	5	±	0,96± 0,03	793± 11	24,1± 1,70	0,0± 0,00	24,1± 1,70	192±29
Стресс	**1 : 5**	40	5	+	0,86± 0,06	733± 10	25,20± 1,97	0,95± 0,46	26,15± 1,58	223±40
	1 : 5	40	5	–	1,09± 0,09	668± 13	15,18± 2,86	4,09± 0,96	19,26± 2,13	150±49
	1 : 10	**50**	5	+	1,09± 0,07	684± 17	10,36± 1,94	1,51± 1,35	11,87± 1,45	12±8
	1 : 10	**50**	5	–	1,30± 0,06	663± 3	2,58± 0,62	2,58± 0,62	5,15± 1,25	7±4
	1 : 10	40	**3**	+	0,98± 0,05	796± 9	21,16± 1,29	0,04± 0,09	21,20± 1,34	199±44
	1 : 10	40	**3**	–	1,27± 0,10	736± 8	6,86± 0,57	0,16± 0,19	7,02± 0,61	87±16

Отклонение условий от «нормальных» в контрольных реакторах и с подачей диоксида углерода по-разному отразились на процессах биоокисления пирит-арсенопиритного концентрата. При повышении плотности пульпы в реакторе с CO_2 процесс шел активнее, чем в контроле: pH и содержание Fe^{2+} были ниже, а Eh, Fe^{3+} и численность клеток — выше. Повышение температуры приводило к снижению

интенсивности биоокисления в обоих реакторах, но в присутствии CO_2 микроорганизмы сохраняли более высокую метаболическую активность. Сокращение времени пребывания при подаче CO_2 почти не изменило параметры по сравнению с нормой, тогда как в контроле снизились численность клеток, концентрация Fe^{3+} и Eh, а pH вырос.

Сравнение массового выхода биокека и степени окисления минералов подтверждает закономерности, выявленные по анализу параметров жидкой фазы (Таблица 2).

Таблица 2 — Параметры биокеков, полученных в нормальных и стрессовых условиях.

Т, П/П и RT	**Подача CO_2**	**Массовый выход, %**	**Степень окисления, %**	
			Арсенопирит	**Пирит**
40 °C, 1 : 10, 5 сут.	+	55,99	97,14	78,29
40 °C, 1 : 10, 5 сут.	-	56,88	96,52	70,39
40 °C, 1 : 5, 5 сут.	+	65,45	89,79	45,71
40 °C, 1 : 5, 5 сут.	-	79,40	69,93	23,45
50 °C, 1 : 10, 5 сут.	+	68,30	63,97	28,8
50 °C, 1 : 10, 5 сут.	-	81,70	58,63	26,46
40 °C, 1 : 10, 3 сут.	+	54,5	95,26	57,36
40 °C, 1 : 10, 3 сут.	-	83,50	71,77	11,24

В нормальных условиях арсенопирит окислялся во всех вариантах более чем на 96,5%. Пирит окислялся эффективнее с CO_2 (78,29% против 70,39%). Массовый выход при этом практически не различался (55,99 и 56,88%). При повышении плотности пульпы CO_2 давал значимый эффект: степень окисления арсенопирита достигала 89,79% против 69,79% в контроле, пирита — 45,71% против 23,45% (в 1,9 раза выше), что также подтверждается разницей массового выхода (65,45% и 79,40%). Повышение температуры до 50 °C угнетало процесс биоокисления в обоих реакторах, поэтому эффект CO_2 был выражен слабее. Тем не менее, степень окисления арсенопирита с CO_2 составила 63,97% против 58,63% в контроле, пирита — 28,8% против 26,46%. Массовый выход с CO_2 был ниже (68,30% против 81,70%). Наиболее выраженный эффект CO_2 проявился при сокращении времени пребывания. С CO_2 степень окисления арсенопирита и пирита составила 95,2% и 57,36% — близко к нормальным условиям. В контроле арсенопирит окислился лишь на 71,77%, а пирит — на 11,24%, что делает промышленный процесс невозможным.

Анализ микробных популяций показал, что подача диоксида углерода влияла на состав сформировавшегося микробного сообщества, что сказывалось на эффективности процесса (Рисунок 1).

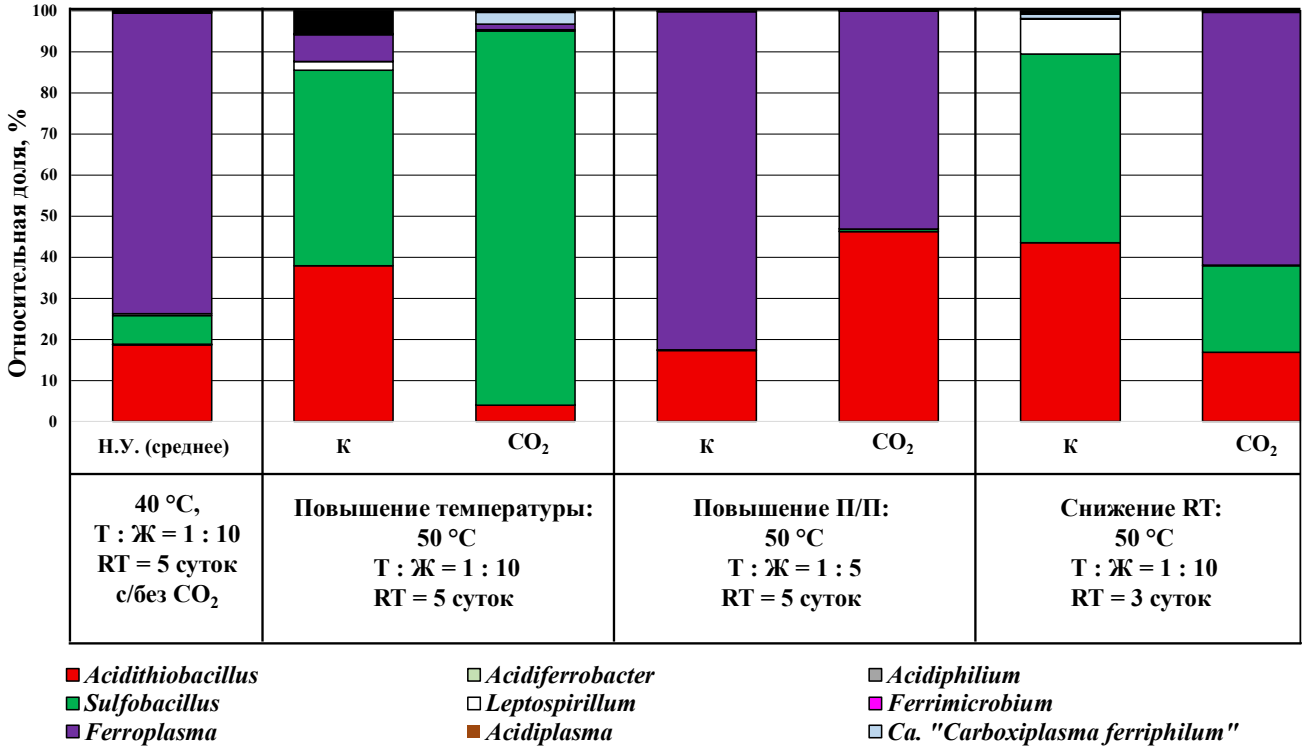


Рисунок 1 — Сводная диаграмма популяций ацидофильных микроорганизмов, сформировавшихся в ходе непрерывного процесса биоокисления в «нормальных» и «стрессовых» условиях при подаче CO_2.

В «нормальных условиях» как в контрольных, так и с подачей CO_2 реакторах преобладали бактерии рода *Acidithiobacillus* и археи рода *Ferroplasma*. Бактерии рода *Sulfobacillus* также обнаруживали в популяциях при «нормальных условиях» во всех реакторах. Доля других групп микроорганизмов составляла менее 1%.

Те же группы прокариот преобладали при увеличении плотности пульпы и уменьшении времени пребывания пульпы в реакторах с подачей диоксида углерода, но наблюдались количественные изменения состава популяции. В контрольном реакторе при повышении плотности пульпы практически элиминировались бактерии рода *Sulfobacillus*, а в сообществе преобладали археи рода *Ferroplasma*. При повышении скорости протока в контрольном реакторе наблюдали обратный эффект: сообщество, в котором *Ferroplasma* занимали доминирующую роль, были вытеснены *Sulfobacillus* и *Acidithiobacillus*. Также значимую роль в сообществе составили автотрофные железоокисляющие бактерии рода *Leptospirillum*. Повышение температуры значительно изменило состав микробной популяции. Общее количество клеток уменьшилось в 15 – 20 раз. Бактерии рода *Sulfobacillus* преобладали в обоих реакторах, как с подачей CO_2, так и без нее. Были обнаружены бактерии рода *Leptospirillum*, а также археи рода *Ferroplasma*, *Cuniculiplasma* и некультивируемые археи «*Ca*. Carboxiplasma ferriphilum».

Таким образом, практическая значимость и новизна результатов, полученных в настоящей работе, заключаются в следующем:

1. Применение дополнительной подачи диоксида углерода позволяет снизить негативный эффект повышения плотности пульпы и сокращения времени ее

пребывания в биореакторе с 5 до 3 суток. Это обеспечивает рост продуктивности процессов биоокисления соответственно. Показатели жидкой фазы при нагреве до 50 °С указывает на то, что введение диоксида углерода обеспечивает более высокую стабильность системы по сравнению с контрольным образцом.

2. Анализ структуры микробных популяций, сформировавшихся после изменения условий культивирования, выявил закономерности, согласующиеся с известными данными о свойствах исследуемых микроорганизмов. Стабильное биоокисление арсенопирита и умеренное снижение интенсивности выщелачивания пирита при возникновении стрессовых факторов соответствует сохранению качественного состава сообщества ацидофилов, полученного при «нормальных» условиях. В то же время существенное падение скорости биоокисления сульфидных минералов при повышении температуры и увеличении скорости протока сопровождается значительной перестройкой структуры микробного сообщества.

2. Биоокисление полиметаллического мышьяк-содержащего сульфидного концентрата

В ходе первого эксперимента оценивали влияние дополнительных источников углерода (мелассы и CO_2) на процесс биоокисления сульфидных минералов полиметаллического мышьяк-содержащего концентрата при плотности пульпы (Т : Ж) 1 : 10 при постоянной аэрации с расходом 5 л/мин и времени пребывания пульпы в реакторе 10 суток. CO_2 подавали в опытный биореактор с расходом 0,01 л/мин. Мелассу вносили во второй опытный реактор до общей концентрации 0,02% масс. Реактор без дополнительных источников углерода принимали за контроль. При температуре 45 °С эффект источников углерода был незначительным, тогда как при 55 °С подача CO_2 приводила к увеличению концентрации ионов железа и численности клеток. Повышение температуры приводило к снижению окислительной активности микроорганизмов, что подтверждалось более низкой численностью клеток, низкими концентрациями ионов железа и Eh (Таблица 3).

Таблица 3 — Параметры жидкой фазы в ходе выщелачивания в непрерывном режиме. Цитировано с изменениями по Bulaev et al., 2024a.

Температура, °С	**Источник углерода**	**pH**	**Eh**	**Fe^{3+} г/л**	**Fe^{2+} г/л**	**N×10^7, кл/мл**
45	Контроль	1,20± 0,03	825± 14	16,39± 1,09	0,00± 0,00	101,2±20,9
	CO_2	1,10± 0,05	840± 12	19,52± 0,87	0,00± 0,00	142,6±26,5
	Меласса	1,18± 0,04	833± 12	17,29± 0,76	0,00± 0,00	105,3±17,8
55	Контроль	1,78± 0,17	601± 3	2,39± 1,52	7,04± 1,17	0,9±0,1
	CO_2	1,60± 0,15	730± 14	8,24± 0,68	0,63± 0,51	7,3±2,1
	Меласса	2,01± 0,28	631± 13	4,14± 1,61	4,47± 1,83	0,9±0,2

Последующие эксперименты осуществляли в цепи из двух реакторов. В первом реакторе температура составляла 45 °С, во втором реакторе температура составляла 55 °С, время удержания в обоих реакторах — по 4 суток. Остальные условия, относительно первого эксперимента (аэрация, перемешивание, рабочий объем и т.д.), оставляли без изменений. Исследовали эффект подачи диоксида углерода на процесс биовыщелачивания. Для этого в каждый из двух реакторов цепи подавали диоксид углерода с расходом 0,01 л/мин, а вторую цепь реакторов использовали в качестве контроля. Определение влияния хлорида натрия (100 мМ) на выщелачивание металлов проводили в 3 режимах: в первом режиме в пульпу не вносили хлорид натрия, во втором режиме – в пульпу второго реактора цепи вносили хлорид натрия, в третьем режиме – хлорида натрия вносили в оба реактора цепи. Параметры жидкой фазы пульпы в цепи реакторов представлены в Таблицах 4 и 5.

Таблица 4 — Изменение параметров жидкой фазы в трех режимах в цепи реакторов при подаче диоксида углерода.

Режим	**Реактор**	**Температура, °С**	**CO_2**	**NaCl**	**pH**	**Eh, мВ**	**Fe^{3+}, г/л**	**Fe^{2+}, г/л**	**$N\times10^7$, кл/мл**
1	1	45	+	–	1,43± 0,05	649± 252	9,12± 1,70	0,06± 0,16	66± 10
	2	55	+	–	1,27± 0,02	720± 7	12,6± 2,15	0,72± 0,57	83± 33
2	1	45	+	–	1,41± 0,16	756± 8	8,47± 0,62	0,14± 0,16	108± 27
	2	55	+	+	1,27± 0,03	685± 7	6,83± 1,36	2,66± 0,73	135± 17
3	1	45	+	+	1,52± 0,11	726± 5	3,05± 1,26	0,18± 0,18	111± 1
	2	55	+	+	1,39± 0,10	652± 11	2,43± 0,95	2,03± 0,91	102± 32

Таблица 5 — Изменение параметров жидкой фазы в трех режимах в контрольной цепи реакторов

Режим	**Реактор**	**Температура, °С**	**CO_2**	**NaCl**	**pH**	**Eh, мВ**	**Fe^{3+}, г/л**	**Fe^{2+}, г/л**	**$N\times10^7$, кл/мл**
1	1	45	–	–	1,41± 0,03	740± 32	9,28± 0,95	0,00± 0,00	56± 9
	2	55	–	–	1,29± 0,03	760± 7	10,52± 1,33	1,14± 0,64	90± 35
2	1	45	–	–	1,46± 0,06	751± 7	7,79± 1,24	0,14± 0,19	92± 12
	2	55	–	+	1,32± 0,05	672± 8	5,19± 1,04	3,09± 0,68	109± 12
3	1	45	–	+	1,65± 0,11	719± 3	2,66± 0,75	0,12± 0,11	128± 20
	2	55	–	+	1,72± 0,18	603± 1	1,09± 0,45	3,79± 0,37	67± 7

В режиме 1 (без добавления NaCl) значения параметров жидкой фазы в реакторах с подачей углекислого газа и без него были сходными. Значения этих параметров свидетельствовали об окислении минералов медно-цинкового концентрата и высвобождении ионов Fe, Cu и Zn в жидкую фазу. В режиме 2 при внесении NaCl в реакторы с рабочей температурой 55℃ обнаружили различия между параметрами жидкой фазы в реакторах с подачей CO_2 и без него. Так, содержание ионов Fe, Cu и Zn было выше в реакторах с подачей углекислого газа. Стоит отметить, что наиболее высокие концентрации ионов металлов наблюдали в реакторе с рабочей температурой 55℃ и с подачей углекислого газа. В режиме 3 с добавлением хлорида натрия во все реакторы наблюдали снижение интенсивности биоокисления, о чем говорило снижение Eh и концентрации ионов металлов в жидкой фазе во всех реакторах. При этом снижение этих параметров было частично нивелировано в реакторах с добавлением углекислого газа.

Извлечение меди и цинка зависело от температуры и источника углерода в обеих сериях эксперимента (Таблица 6).

Таблица 6 — Сводная таблица с результатами биовыщелачивания меди и цинка из полиметаллического концентрата.

Условия биовыщелачивания	Ист. углерода	Извл. Cu, %	Извл. Zn, %
45 °C, RT=10 сут	К	27,31±3,13	53,21±6,23
45 °C, RT=10 сут	CO_2	**28,06±1,25**	**63,96±4,15**
45 °C, RT=10 сут	Меласса	25,06±1,69	53,96±3,21
55 °C, RT=10 сут	К	43,13±5,56	58,30±8,11
55 °C, RT=10 сут	CO_2	36,00±1,44	**91,32±3,77**
55 °C, RT=10 сут	Меласса	**52,19±3,50**	57,55±4,91
Каскад, режим 1	CO_2	32,14±4,99	67,98±10,62
Каскад, режим 2	CO_2	**41,61±2,93**	**84,26±5,07**
Каскад, режим 3	CO_2	36,54±6,26	77,19±11,43
Каскад, режим 1	К	31,41±6,32	69,57±13,16
Каскад, режим 2	К	36,12±1,73	78,71±4,21
Каскад, режим 3	К	34,13±2,78	64,52±3,11

В первой серии экспериментов при 45 °C добавление CO_2 увеличило извлечение цинка до 64 % (в контроле 53 %), а меди — незначительно (28,06 % против 27,31 %). Во всех реакторах при 55 °C наблюдалась низкая активность окисления Fe^{2+} и падение численности микроорганизмов, что указывает на дестабилизацию процесса (Таблица 3). Однако, извлечение металлов было выше: максимальное извлечение меди (52,19%) достигнуто с мелассой, а цинка (91,32%) — с CO_2. Наибольшее извлечение меди и цинка в ходе второй серии эксперимента достигалось во втором режиме (добавление 100 мМ хлорида натрия во второй реактор с температурой 55 °C) с подачей диоксида углерода и составило 41,61% и 84,26% соответственно.

Состав микробных популяций зависел от температуры и источника углерода (Рисунок 2).

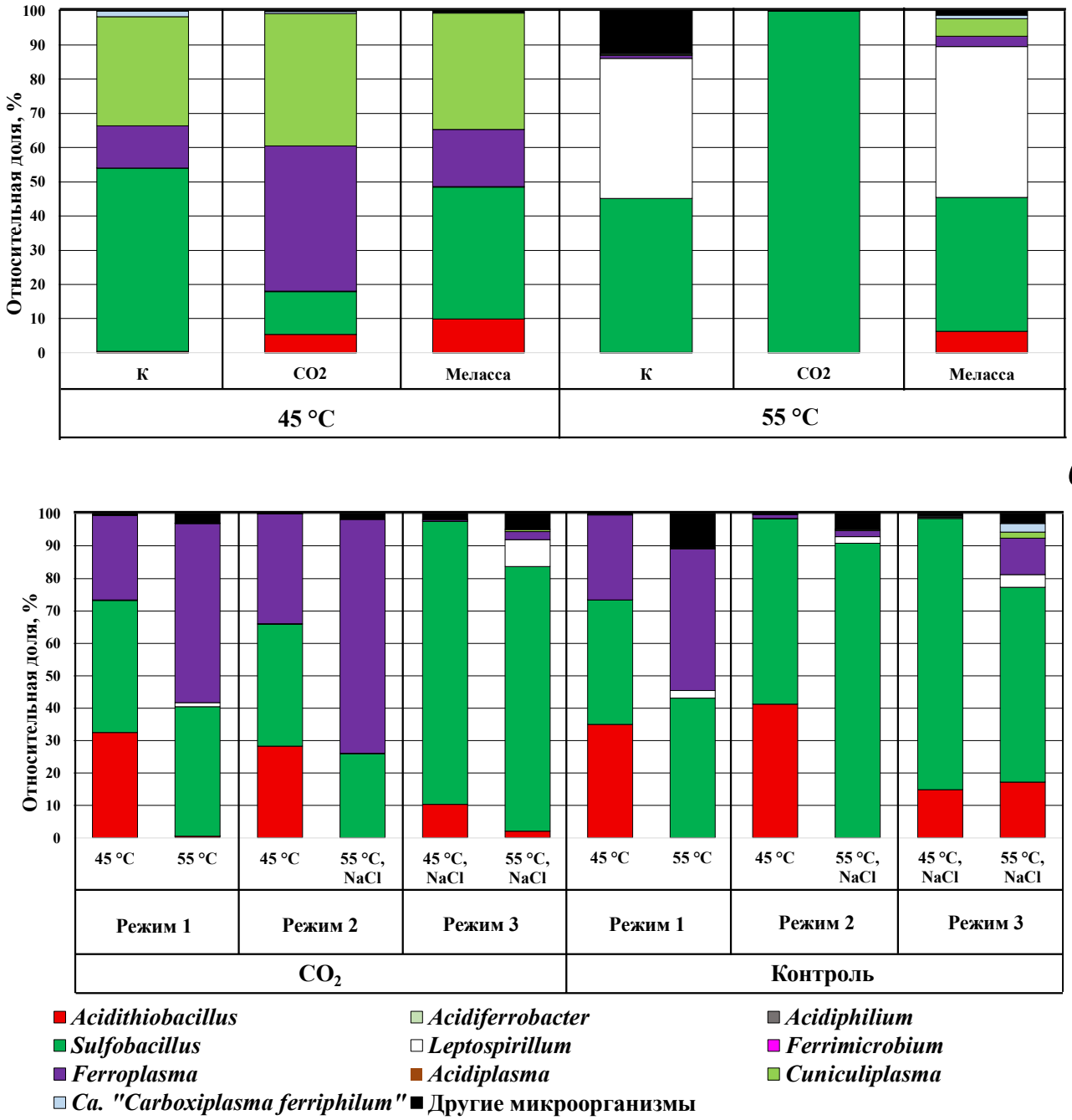


Рисунок 2 — Состав популяций микроорганизмов при биоокислении полиметаллического концентрата в первой серии (**а**) и во второй серии экспериментов (**б**).

В ходе первого эксперимента (Рисунок 2а) При 45 °C во всех вариантах преобладали археи *Ferroplasma* и *Cuniculiplasma*, а также бактерии *Acidithiobacillus* и *Sulfobacillus*; доля *Acidithiobacillus* была на порядок выше при добавлении CO_2 или мелассы, чем в контроле. При повышении температуры до 55 °C доля *Ferroplasma* и *Cuniculiplasma* снижалась, а *Sulfobacillus* возрастала, достигая 99,9% в реакторе с CO_2.

В контрольном реакторе и при использовании мелассы при 55 °С заметную долю составляли *Leptospirillum*. В микробных популяциях реакторов при использовании каскада реакторов (Рисунок 2б) преобладали микроорганизмы р. *Sulfobacillus, Acidithiobacillus* и *Ferroplasma*. При последовательном добавлении хлорид-иона их соотношение изменялось. В режиме 1 без добавления хлорида в реакторах с рабочей температурой 45 ℃ были представлены все 3 группы, а в реакторах с температурой 55 ℃ доминировали *Sulfobacillus* и *Ferroplasma.* В режиме 2 при внесении хлорида в реактор с рабочей температурой 55 ℃ добавление углекислого газа способствовало увеличению численности умеренно термофильных *Ferroplasma,* в реакторах с температурой 45 и 55 ℃, в контрольных преобладали представители умеренно-термофильных *Sulfobacillus*, что совпадает с наблюдениями, полученными в первом эксперименте.

Таким образом, в данной работе при исследовании процесса биовыщелачивания мышьяксодержащего полиметаллического концентрата, содержащего халькопирит, теннантит и сфалерит, при температурах 45 и 55 °С и с использованием разных источников углерода было показано, что применение разных источников углерода и повышение температуры позволяет интенсифицировать процесс биовыщелачивания меди и цинка. При 45 °С подача диоксида углерода позволила извлечь 28,1±1,3% меди и 64,0±4,2% цинка с доминированием архей *Ferroplasma* и *Cuniculiplasma* в сообществе. При повышении температуры до 55 °С во всех реакторах степень извлечения меди и цинка увеличилась, при этом максимальное извлечение меди достигалось в реакторе с подачей мелассы (52,2±3,5), а цинка — в реакторе с подачей CO_2 (91,3±3,8). Наибольшая численность клеток микроорганизмов и степень выщелачивания наблюдались в реакторе с подачей диоксида углерода, в популяции микроорганизмов которого доминировали бактерии р. *Sulfobacillus*.

3. Биовыщелачивание отходов переработки печатных плат и пиритных хвостов флотации

В предварительных экспериментах оценивали скорость роста микроорганизмов и окисления Fe^{2+} в присутствии измельченных печатных плат. Внесение плат значительно ингибировало как рост, так и окисление двухвалентного железа при концентрации 2 г/л и более. Это могло быть связано как с тяжелыми металлами в составе плат (свинец, кадмий, медь, олово), проявляющими токсичность при совместном присутствии, так и с токсичными соединениями пластиковых компонентов, например антипиренами.

В связи с этим работа была продолжена в двух направлениях: химическое выщелачивание растворами серной кислоты и сульфата железа (III) и биовыщелачивание с адаптацией ацидофильной культуры к печатным платам. Химическое выщелачивание оказалось эффективным при плотности пульпы печатных плат 5%, температуре 50 °С, стартовом титре трехвалентного железа не ниже 10 г/л и поддержании pH в диапазоне 1,0 – 2,0. Полученные данные были использованы в эксперименте по двухстадийной совместной переработке измельченных печатных плат и хвостов выщелачивания.

Эксперименты по длительной адаптации ацидофильной культуры в жидких средах (9K и 9KS) в колбах Эрленмейера при культивировании в присутствии измельченных плат не позволили достичь значимого результата — рост микроорганизмов подавлялся при незначительном их содержании (от 1 до 4 г/л) в среде. Поэтому дальнейшие эксперименты проводили с использованием дополнительного компонента — пиритных хвостов флотации, которые могли бы служить как субстратом, так и поверхностью для колонизации и образования биопленок, повышая выживаемость микроорганизмов (Bellenberg et al., 2014; Li et al., 2016; Yang et al., 2015; Zhang et al., 2014).

Одностадийное биовыщелачивание хвостов флотации и образца измельченных печатных плат.

Эксперимент проводили в две стадии: на первой стадии исследовали динамику параметров жидкой фазы в ходе трех параллельных запусков реакторов. В экспериментальный реактор добавляли 5 г/л измельченных печатных плат, а второй — без добавления плат — использовали в качестве контроля. В течение первой стадии эксперимента были получены периоды изменения основных параметров выщелачивания от первого к третьему запуску в экспериментальном реакторе, а данные контроля были усреднены за 3 запуска (Таблица 7):

Таблица 7 — Обобщенные результаты одностадийного совместного биовыщелачивания печатных плат и пиритных хвостов в периодическом режиме. Цитировано с изменениями по Kolosoff et al., 2026.

Запуск	Период достижения pH (1,20), сут	Период достижения Eh (800 мВ), сут	Время полного окисления Fe^{2+}, сут	Лаг-фаза, сут
1	29	24	24	24
2	20	15	12	12
3	13	10	10	10
Контроль (ср.)	11,3±1,15	10±1,52	9±3,0	7±1,0

Динамика изменений параметров жидкой фазы в экспериментальном реакторе менялась от первого к третьему циклу, приближаясь к результатам, полученным в контрольном реакторе.

Динамика извлечения меди и никеля не показала явной зависимости от параметров выщелачивания в периодическом режиме. Извлечение меди и никеля происходило с похожей динамикой, характеризующейся быстрым повышением концентрации в течение первых 30 минут. Извлечение меди во всех запусках превышало 70% к концу периодического процесса, при этом не наблюдалось существенных различий в общей динамике извлечения. Извлечение никеля протекало с сопоставимой кинетикой во всех трех циклах, при этом конечные показатели извлечения немного различались и составили 50,0% (1 цикл), 44,0% (2 цикл) и 53,6% (3 цикл).

После третьего цикла периодического выщелачивания эксперимент продолжили в непрерывном режиме. Концентрацию измельченных печатных плат в

среде повышали, чтобы показать эффект влияния концентрации плат на эффективность биологического выщелачивания. Во время эксперимента в непрерывном режиме жидкая фаза контрольного реактора поступала в экспериментальный, формируя таким образом каскад из двух реакторов. Скорость протока в каждом из реакторов составляла 0,2 сут$^{-1}$. При увеличении плотности пульпы плат параметры выщелачивания в экспериментальном реакторе снижались (Таблица 8).

Таблица 8 — Обобщенные результаты одностадийного совместного биовыщелачивания печатных плат и пиритных хвостов в периодическом режиме: К — контрольный реактор, Э — экспериментальный. Цитировано с изменениями по Kolosoff et al., 2026.

Сод. плат, г/л	**Реактор**	**pH**	**Eh, мВ**	**Fe^{3+}, г/л**	**Fe^{2+}, г/л**	**N×10^7, кл/мл**	**Cu извл, %**	**Ni извл, %**
5	**К**	1,24±0,1	851±58	10,13±0,3	0±0	201±107	88,95±6,68	48,53±4,31
	Э	1,16±0,06	874±11	16,17±3,3	0±0	178±29		
5 – 12	**К**	1,23±0,06	854±52	10,81±0,4	0±0	247±61	83,51±5,91	37,62±6,54
	Э	1,16±0,05	863±28	18,23±1,0	0±0	161±50		
12 – 35,5	**К**	1,22±0,08	837±33	8,18±2,3	0±0	132±65	58,39±3,77	27,06±1,62
	Э	1,39±0,18	672±26	6,97±3,32	5,24±1,45	17±11		

В качестве пороговой плотности пульпы определили значение в 12 г/л, при которой не наблюдалось значительного снижения эффективности выщелачивания. Увеличение концентрации измельченных плат отрицательно сказалось на скорости выщелачивания меди и никеля. Извлечение меди оставалось относительно высоким, превышая 80% до 22-го дня эксперимента, что соответствовало наблюдаемым значениям Eh, pH и концентрации трехвалентного железа. Дальнейшее повышение концентрации плат привело к снижению извлечения меди. При концентрации плат в диапазоне 28,0 – 35,5 г/л извлечение меди составляло 55 – 60%. Выход никеля также ступенчато снижался с увеличением плотности пульпы печатных плат. Среднее извлечение никеля на первом этапе составило 48,53%, на втором этапе снизилось до 37,62% и, наконец, снизилось до 27,06% на третьем этапе.

Общая численность клеток микроорганизмов в экспериментальном реакторе соответствовала динамике основных параметров процесса биоокисления. Во время первой и второй стадий общее количество клеток было сопоставимо с таковым в контрольном реакторе, оставаясь в диапазоне 150 – 250×10^7 клеток/л на первой стадии и 100 – 200×10^7 клеток/л на второй стадии. Последующее увеличение концентрации измельченных печатных плат на третьем этапе соответствовало резкому снижению

численности клеток микроорганизмов, которая составила $7{,}37\times10^7$ кл/мл в конце эксперимента.

В периодическом режиме микробное сообщество было представлено археями *Ferroplasma* и бактериями *Leptospirillum* и *Acidithiobacillus*, с минорной долей *Sulfobacillus*. Добавление пылевой фракции печатных плат (PCB) привело к формированию различных сообществ в контрольном и экспериментальном реакторах. В экспериментальном реакторе доминирование *Leptospirillum* и *Acidithiobacillus* сохранялось на протяжении всех трех циклов; доля *Ferroplasma* снизилась до 0,35 – 0,62%. В контрольном реакторе, напротив, относительная представленность *Ferroplasma* уменьшалась от первого к третьему циклу, а *Leptospirillum*, *Acidithiobacillus* и *Sulfobacillus* увеличивалась. В непрерывном режиме состав сообществ в контрольном и экспериментальном реакторах также различался (Рисунок 3).

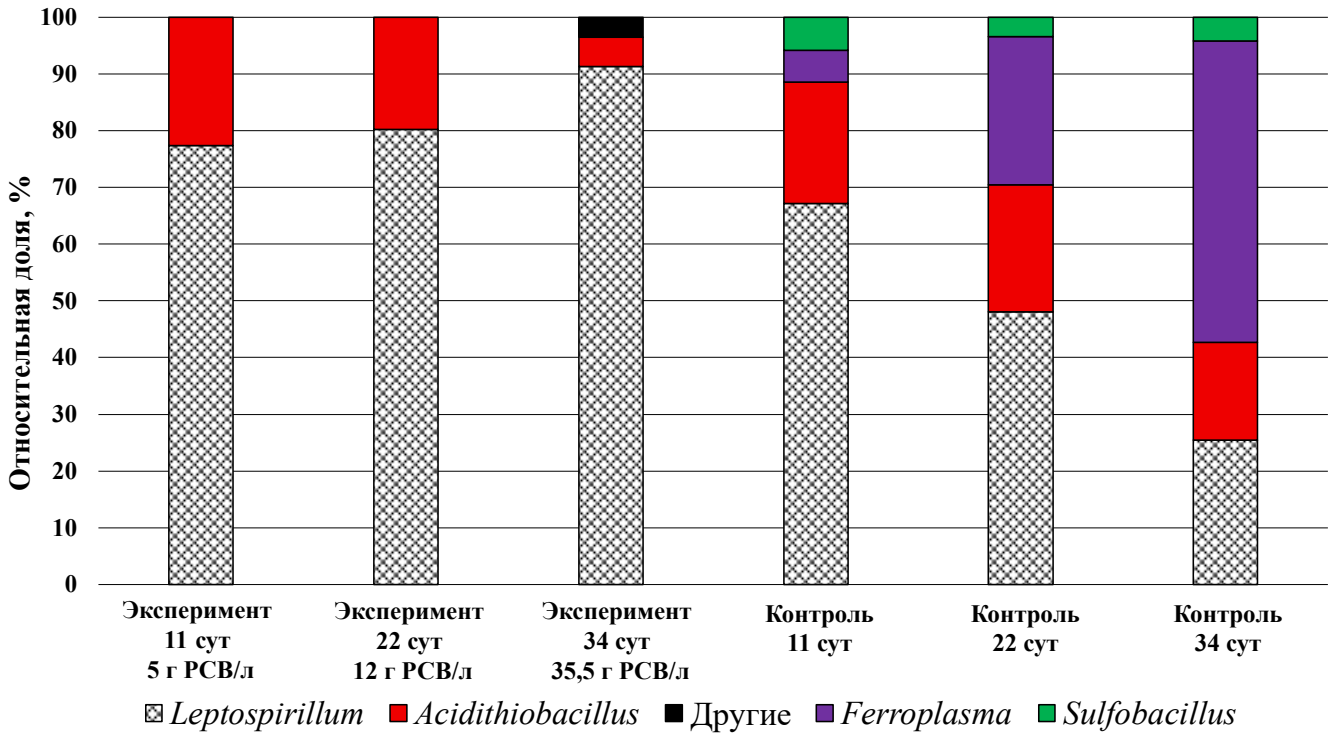


Рисунок 3 — Состав популяций микроорганизмов в ходе непрерывного одностадийного биовыщелачивания измельченных плат и пиритных хвостов флотации. Цитировано с изменениями по Kolosoff et al., 2026.

В экспериментальном реакторе по-прежнему преобладали *Leptospirillum* и *Acidithiobacillus*. *Sulfobacillus* и *Ferroplasma*, постоянно поступавшие из контрольного реактора, практически не обнаруживались в популяции микроорганизмов экспериментального реактора. В контрольном реакторе относительная численность *Ferroplasma* возросла с 5,6% до 53,2%, а *Leptospirillum* пропорционально снизилась; *Sulfobacillus* и *Acidithiobacillus* присутствовали на уровне 3,3 – 5,8% и 17,2 – 22,4% соответственно. Общая численность клеток в

контрольном реакторе снижалась (с 100 – 350×10^7 до 71 – 72×10^7 кл/мл) одновременно с падением концентрации Fe^{3+}. Отсутствие *Ferroplasma* и *Sulfobacillus* в экспериментальном реакторе при их постоянном поступлении из контрольного указывает на быструю гибель этих микроорганизмов в присутствии печатных плат.

Исследование показало успешную адаптацию ацидофильного сообщества к материалам печатных плат (PCB) при совместном биовыщелачивании с хвостами флотации: в периодическом режиме лаг-фаза сократилась с 24 до 10 суток. В непрерывном каскадном режиме при плотности пульпы PCB 1,2% достигалось стабильное извлечение меди выше 80% и никеля 35 – 38%, однако увеличение концентрации PCB до 35,5 г/л снижало эффективность биовыщелачивания. В обоих режимах наблюдались значительные изменения состава сообщества: относительная численность *Ferroplasma* отрицательно коррелировала с присутствием плат (−0,77 в периодическом и −0,72 в непрерывном режиме), *Sulfobacillus* — аналогично (−0,30 и −0,95), несмотря на постоянное поступление этих микроорганизмов из контрольного реактора. Это может указывает на причину снижения активности микроорганизмов в одностадийных процессах за счет ингибирования роста миксо- и гетеротрофных ацидофилов и позволяет по-новому подойти к созданию искусственных сообществ с адаптированными ацидофилами-миксотрофами для биовыщелачивания плат.

Двухстадийное биовыщелачивание хвостов флотации и образца измельченных печатных плат.

В ходе эксперимента по двухстадийному выщелачиванию меди, никеля и цинка из печатных плат оценивали эффект от использования биокека, полученного при окислении пиритных хвостов флотации, в качестве биозагрузки. Исследовали эффективность химического выщелачивания раствором сульфата железа (III) и окисленным раствором выщелачивания в рецикле, а также скорость окисления Fe^{2+} в растворах после одного цикла химического выщелачивания и после 3 циклов с повторным использованием биоокисленного раствора.

Инициирующей стадией двухстадийного процесса было химическое выщелачивание цветных металлов из измельченных печатных плат. Его проводили при плотности пульпы 5%, времени выщелачивания 72 ч, температуре 50 °C и поддержании pH в диапазоне 1,3 – 1,7 добавлением серной кислоты. Эффективность выщелачивания меди и никеля несколько различалась при использовании растворов трехвалентного железа химического и биогенного происхождения (Таблица 9). Выщелачивание меди зависело от концентрации Fe^{3+} и Eh, которые были выше в биогенном (реокисленном) растворе. Извлечение цинка и никеля было относительно низким, но стабильно выше на 4 – 6,5% при использовании биогенного раствора.

Динамика биологического окисления Fe^{2+} характеризовалась длительным периодом адаптации. При окислении однократно использованного раствора $Fe_2(SO_4)_3$ лаг-фаза составляла 3 – 4 суток, а полное окисление занимало в среднем 8 суток. При окислении раствора, использованного в химическом выщелачивании 2 – 3 раза в

рецикле, период без окисления составлял 9 – 10 дней, а полное окисление — до 13 суток. При этом увеличение числа циклов не ухудшало динамику окисления.

Таблица 9 —Извлечение меди, цинка и никеля растворами трехвалентного железа химического и биогенного происхождения в двухстадийном процессе.

Раствор Fe^{3+}	Извлечение		
	Cu, %	Zn, %	Ni, %
Химический	77,67±5,14	49,84±3,23	29,28±4,28
Биогенный	89,23±5,14	53,99±3,52	35,73±3,92

В реакторе с возвратом твердой фазы pH, Eh и концентрации Fe^{2+}/Fe^{3+} изменялись сходным образом, что и в реакторе без возврата. Лаг-фаза на первой стадии была дольше (около 6 суток), на второй — в среднем 9 суток; полное окисление занимало 8 и 11 суток соответственно. Влияние твердой фазы в среде биоокисления оценивали отдельно: существенных различий в динамике параметров между системами с возвратом и без возврата твердой фазы не выявлено, как и значимых изменений состава сообщества. В обоих реакторах основную долю составляли железоокисляющие бактерии *Leptospirillum* (87,0±9,8% и 90,2±5,7%) и *Acidithiobacillus* (12,4±9,9% и 8,4±5,9%).

Таким образом, принципиально показана возможность переработки измельченных печатных плат при более высокой плотности пульпы (5%), чем при одностадийном процессе, где эффективность выщелачивания снижалась уже при содержании плат в пульпе выше 1,2%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования биоокисления двух образцов сульфидных концентратов было определено влияние источников углерода, таких как CO_2 и меласса, на эффективность технологического процесса. В ходе биовыщелачивания мышьяксодержащего полиметаллического медно-цинкового концентрата, содержащего халькопирит, теннантит и сфалерит, было показано, что применение разных источников углерода и повышение температуры позволяет интенсифицировать процесс биовыщелачивания меди и цинка. При этом сопоставление полученных результатов с результатами предыдущих работ показывает, что такие эффекты могут определяться различной долей сульфидных минералов в концентрате. Наблюдаемый эффект исследованных факторов во многом определяется их воздействием на микробную популяцию, которая осуществляет процесс биовыщелачивания, так как при изменении условий процесса наблюдались изменения в составе сообщества микроорганизмов биореакторов.

В ходе биоокисления золотосодержащего пирит-арсенопиритного концентрата подача CO_2 позволила снизить негативное влияние повышения плотности пульпы и снижения времени пребывания пульпы на биоокисление сульфидного концентрата,

сохраняя близкую к референтным эффективность биоокисления арсенопирита. При повышении температуры с 40 до 50 °С подача диоксида углерода также позволила добиться более высоких показателей, чем в контроле, однако, недостаточных для стабильного поддержания процесса биоокисления. Анализ микробных популяций, сформировавшихся после изменения условий биоокисления, выявил закономерности, которые соответствуют известным представлениям о свойствах микроорганизмов. В частности, показано, что в популяциях реакторов, в которых биоокисление арсенопирита происходит интенсивно (степень окисления арсенопирита составляет 89,78 – 97,14%), преобладают железоокисляющие археи р. *Ferroplasma*, а также железо- и сероокисляющие бактерии р. *Sulfobacillus* и р. *Acidithiobacillus*, и, в целом, сохраняется состав сообщества относительно референтных условий. В реакторах, в которых интенсивность биоокисления значительно снижалась (степень окисления арсенопирита снижалась до 58,63 – 71,77%), относительные доли микроорганизмов в сообществе значительно изменялись.

Эксперименты, направленные на разработку биогидрометаллургических подходов для биовыщелачивания отхода измельчения печатных плат, показали необходимость предварительной адаптации сообщества микроорганизмов к материалам плат. Предложен технологический подход с использованием хвостов флотации, содержащих пирит, для повышения эффективности биовыщелачивания. Показано, что сообщество ацидофильных микроорганизмов претерпевает значительные изменения в присутствии измельченных печатных плат, которые угнетали рост архей *Ferroplasma*, что сказалось на общей эффективности процесса.

Исследован процесс двухстадийного выщелачивания печатных плат, предполагающий разделение химического процесса выщелачивания и биологического окисления двухвалентного железа в растворе выщелачивания. Данный подход позволил добиться большей продуктивности процесса в периодическом режиме, чем при одностадийном биовыщелачивании, и позволил эффективно извлекать медь при содержании в пульпе 50 г/л отходов измельчения печатных плат, в то время как при одностадийном процессе наблюдалось снижение эффективности извлечения при 12 г/л.

Таким образом, при выполнении работы были предложены и оценены биогидрометаллургические подходы переработки природного сырья (мышьяксодержащего полиметаллического медно-цинкового концентрата и упорного золотосодержащего пирит-арсенопиритного концентрата) с применением углекислого газа в качестве дополнительного источника углерода. Также были разработаны подходы переработки антропогенного сырья (хвостов флотации и измельченных печатных плат), которые позволяют интегрировать данный процесс в существующие технологические схемы переработки сульфидных руд и концентратов.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что подача диоксида углерода снижает негативное влияние отклонений технологических параметров на биоокисление пирит-арсенопиритного концентрата. При увеличении плотности пульпы до 1 : 5 подача CO_2 приводит к увеличению биоокисления пирита в 2 раза, арсенопирита — в 1,3 раза; при увеличении температуры до 50 °С — в 1,1 раза. Впервые было показано, что барботаж CO_2 также позволяет сократить время пребывания концентрата с 5 до 3 суток и обеспечивает более высокие показатели биоокисления относительно контроля по пириту в 5,2 раза, по арсенопириту — в 1,3 раза.

2. Применение дополнительных источников углерода (CO_2 и мелассы) обеспечивает стабильное биовыщелачивание медно-цинкового концентрата при повышенной температуре (55 °С). При повышении температуры до 55 °С подача диоксида углерода позволяет повысить извлечение цинка в 1,6 раза, а использование мелассы увеличивает извлечение меди в 1,2 раза относительно контроля. В условиях двухстадийного выщелачивания дополнительный барботаж диоксидом углерода обеспечивает повышение извлечения меди и цинка в 1,2 и 1,1 раза по сравнению с контрольным процессом без подачи CO_2.

3. Изменение температуры и содержания пульпы в реакторах и применение дополнительных источников углерода приводит к качественным и количественным изменениям микробных популяций, а также к изменению общей численности микроорганизмов в реакторах биоокисления пирит-арсенопиритного и медно-цинкового концентратов.

4. Впервые количественно охарактеризовано негативное влияние отходов печатных плат на ростовые и окислительные характеристики железоокисляющих ацидофильных микроорганизмов. Установлено, что внесение в пульпу пылевой фракции измельчения плат в концентрации всего 2 г/л приводит к ингибированию роста и метаболической активности ацидофилов.

5. Впервые показана возможность адаптации ацидофильного консорциума в условиях совместного одностадийного выщелачивания пиритсодержащих хвостов флотации и отходов печатных плат ацидофильным консорциумом. Разработанный подход позволил адаптировать ацидофильные микроорганизмы к присутствию до 12 г/л пылевой фракции плат в среде, обеспечив извлечение 80% меди и 38% никеля.

6. Установлено, что двухстадийная схема (разделение биологического окисления железа и химического выщелачивания) наиболее перспективна для масштабирования переработки печатных плат. Она позволяет интенсифицировать извлечение металлов при плотности пульпы 50 г/л. Схема обеспечивает извлечение 89% меди, 54% цинка и 36% никеля и создание замкнутого оборотного цикла технологических растворов.

Список работ, опубликованных по материалам диссертации

Экспериментальные статьи

1. Bulaev A.G., Artykova A.V., Elkina Y.A., **Kolosov A.V.**, Nechaeva A.V., Beletski A.V., Kadnikov V.V., Melamud V.S., Mardanov A.V. Bioleaching of copper-zinc concentrate at different temperatures // Microbiology. – 2024. – V. 93. – №. 6. – P. 826-836.
2. Bulaev A., Artykova A., Diubar A., **Kolosoff A.**, Melamud V., Kolganova T., Beletsky A., Mardanov A. Biooxidation of a pyrite-arsenopyrite concentrate under stressful conditions // Microorganisms. – 2024. – V. 12. – №. 12. – art. 2463.
3. Diubar A.M., Artykova A.V., **Kolosov A.V.**, Beletski A.V., Kadnikov V.V., Melamud V.S., Mardanov A.V., Bulaev A.G. Biooxidation of a refractory gold-bearing concentrate at decreased retention time // Microbiology. – 2024. – V. 93. – № S1. – P. S121-S125.
4. **Kolosoff A.**, Melamud V., Bulaev A. Co-bioleaching of pyrite flotation tailings and crushed printed circuit boards // Molecules. – 2026. – V. 31. – №. 6. – art. 985.

Тезисы конференций

1. **Колосов А.В.** Переработка электронного лома (печатных плат) биотехнологическими методами. Сборник тезисов отчетной конференции аспирантов Федерального исследовательского центра «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук / ФИЦ Биотехнологии РАН – Москва, 19–21 июня 2023 г., М: Ваш формат, 2023. С. 127–129.
2. **Колосов А.В.** Определение оптимальных параметров одностадийного и двухстадийного выщелачивания отходов переработки электроники. Сборник тезисов отчетной конференции аспирантов Федерального исследовательского центра «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук / ФИЦ Биотехнологии РАН – Москва, 18–20 июня 2024 г., М: Ваш формат, 2024. С. 101–107.
3. **Колосов А.В.**, Меламуд В.С., Булаев А.Г. Переработка электронных отходов посредством двухстадийного биогидрометаллургического процесса. Сборник тезисов XXXVII зимней молодежной научной школы «Перспективные направления физико-химической биологии и биотехнологии» / Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН – Москва, 2025 г., С. 100.
4. Дюбарь А.М., Булаев А.Г., Артыкова А.В., Елкина Ю.А., **Колосов А.В.**, Меламуд В.С., Нечаева А.В., Марданов А.В. Исследование микробных популяций при биоокислении упорного пирит-арсенопиритного концентрата в неблагоприятных условиях. Сборник тезисов XXXVII зимней молодежной научной школы «Перспективные направления физико-химической биологии и биотехнологии» / Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН – Москва, 2025 г., С. 97.
5. Дюбарь А.М., Артыкова А.В., Елкина Ю.А., **Колосов А.В.**, Меламуд В.С., Нечаева А.В., Марданов А.В., Булаев А.Г. Исследование микробных популяций реакторов биоокисления упорного золотосодержащего концентрата. Сборник тезисов III Международной конференции «Геномика, метагеномика и молекулярная биология микроорганизмов» / Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы – Москва, РУДН, 2024. С. 17–19.
6. **Колосов А.В.**, Дюбарь А.М., Булаев А.Г. Практические подходы переработки антропогенных отходов обогащения сульфидных руд и электронных отходов. Рациональное природопользование: наука, практика, образование : материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 80-летию со дня рождения д-ра геогр. наук, профессора А.В. Евсеева – Москва, МГУ, 5–6 февраля 2026 г., М: Издательство Московского университета, 2026. С. 410–413.