МРНТИ 30.17.51
DOI: https://doi.org/10.66941/3106-9037/2026/iss3pp32-50

А.Калтаев[1,2], **М. Құрмансейіт**[3]
[1]КазНУ им. аль Фараби, Алматы, Қазақстан;
[2]Институт механики и машиноведения им. У.А. Джолдасбекова, Алматы, Казахстан;
[3]КазНИТУ им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан.

РЕАКТИВНО-ТРАНСПОРТНАЯ МОДЕЛЬ БАКТЕРИАЛЬНО-ХИМИЧЕСКОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПИРИТА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ С УЧЁТОМ РОСТА И ПРИКРЕПЛЕНИЯ БАКТЕРИЙ

Калтаев Айдархан, д.ф.-м.н., проф., директор НИИ «Математика, механика и интеллектуальные технологий», КазНУ им. аль Фараби, Алматы, Казахстан;
E-mail: Aidarkhan.kaltayev@gmail.com; https://doi.org/ 0000-0003-2180-2785
Құрмансейіт Максат, PhD, руководитель НИЛ «Инженерная механика и моделировние», КазНИТУ им. К.Сатпаева, Алматы, Казахстан.
E-mail: kurmanseiit.maksat@gmail.com; https://doi.org/ 0000-0002-5334-6537

Аннотация
Разработана одномерная реактивно-транспортная модель бактериально-химического выщелачивания пирита в пористой среде. В единой постановке объединены адвективно-дисперсионный перенос ионов железа (II), железа (III) и планктонных бактерий, рост планктонной и прикреплённых бактериальных популяций, прикрепление клеток к поверхности пирита, их отрыв и отмирание, а также окислительное растворение минерала. Реакционная часть модели построена на основе литературных кинетических зависимостей, описывающих рост бактерий и превращения железа при растворении пирита. Модель включает три уравнения адвекции–дисперсии с реакционными членами и два локальных кинетических уравнения для пирита и прикреплённых бактерий. Сформулированы основные допущения, начальные и граничные условия. Проверка транспортной части по опубликованным экспериментальным данным показывает качественное согласие расчётных и экспериментальных кривых выхода. Возможности модели проиллюстрированы расчётами пространственно-временных распределений бактерий, пирита и железа (II) вдоль колонны. Предложенная модель создаёт основу для согласованного описания переноса биомассы и растворения минерала. Независимая экспериментальная проверка реакционной части и уточнение области применимости модели являются задачами дальнейших исследований.
Ключевые слова: бактериально-химическое выщелачивание; пирит; реактивный перенос; пористая среда; кинетика Моно; прикрепление бактерий; окисление железа (II).

Қалтаев[1,2] **А.**, **Құрмансейіт**[3] **М.**
[1]әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;
[2]У.А. Джолдасбеков атындағы Механики және машинатану институты, Алматы, Қазақстан;
[3]Қ.Сәтпаев атындағы ҚазҰҒЗУ, Алматы, Қазақстан.

БАКТЕРИЯЛАРДЫҢ ӨСУІ МЕН ПИРИТ БЕТІНЕ ЖАБЫСУЫН ЕСКЕРЕТІН КЕУЕКТІ ОРТАДАҒЫ ПИРИТТІ БАКТЕРИЯЛЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ШАЙМАЛАУДЫҢ РЕАКТИВТІ ТАСЫМАЛДАУ МОДЕЛІ

Қалтаев Айдархан, ф.-м.ғ.д., проф., әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің «Математика, механика және интллектуальдық технологиялар» ғылыми зерттеу институтының директоры, Алматы, Қазақстан;
E-mail: aidarkhan.kaltayev@gmail.com; https://doi.org/0000-0003-2180-2785
Құрмансейіт Мақсат, PhD, Қ.Сәтпаев атындағы ҚазҰҒЗУнің «Инженерлік механика және моделдеу» ғылыми зерттеу зертханасының жетекшісі, Алматы, Қазақстан.
E-mail: kurmanseiit.maksat@gmail.com; https://doi.org/0000-0002-5334-6537

Аннотация
Кеуекті ортадағы пиритті бактериялық-химиялық шаймалаудың бірөлшемді реактивті тасымалдау моделі әзірленді. Бірыңғай қойылымда темір(II), темір(III) иондары мен планктондық бактериялардың адвективті-дисперсиялық тасымалдануы, планктондық және бетке жабысқан бактериялық популяциялардың өсуі, жасушалардың пирит бетіне жабысуы, одан ажырауы және өлуі, сондай-ақ минералдың тотыға еруі біріктірілген. Модельдің реакциялық бөлігі бактериялардың өсуін және пириттің еруі кезіндегі темірдің түрленуін сипаттайтын әдебиетте келтірілген кинетикалық тәуелділіктер негізінде құрылған. Модель реакциялық мүшелері бар үш адвекция–дисперсия теңдеуін және пирит пен бетке жабысқан бактерияларға арналған екі жергілікті кинетикалық теңдеуді қамтиды. Негізгі жорамалдар, бастапқы және шекаралық шарттар тұжырымдалған. Модельдің тасымалдау бөлігін жарияланған эксперименттік деректер бойынша тексеру есептік және эксперименттік шығу қисықтарының сапалық тұрғыдан сәйкес келетінін көрсетеді. Модельдің мүмкіндіктері бактериялардың, пириттің және темір(II) иондарының колонна бойындағы кеңістіктік-уақыттық таралуын есептеу арқылы көрсетілген. Ұсынылған модель биомассаның тасымалдануы мен минералдың еруін өзара үйлесімді сипаттауға негіз болады. Модельдің реакциялық бөлігін тәуелсіз эксперименттік тексеру және оның қолданылу аясын нақтылау алдағы зерттеулердің міндеттері болып табылады.
Түйін сөздер: бактериялық-химиялық шаймалау; пирит; реактивті тасымалдау; кеуекті орта; Моно кинетикасы; бактериялардың жабысуы; темір(II) иондарының тотығуы.

Aidarkhan Kaltayev[1,2], **M. Kurmanseiit**[3]
[1]*al-Faraby Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;*
[2]*Dzholdasbekov Institute of Mechanics and Engineering, Almaty, Kazakhstan;*
[3]*Satpayev Kazakh National Technical University, Almaty, Kazakhstan.*

REACTIVE TRANSPORT MODEL OF BACTERIAL–CHEMICAL LEACHING OF PYRITE IN A POROUS MEDIUM ACCOUNTING FOR BACTERIAL GROWTH AND ATTACHMENT

Aidarkhan Kaltayev, Dr. of Phys.and Math. Sci., Prof. of Mechanics, Director of the Research Inst. of Math, Mech, and Intellectual Tech, al Faraby KazNU, ORCID 0000-0003-2180-2785;
E-mail: Aidarkhan.kaltayev@gmail.com
Maxat Kurmanseiit, PhD, Head of the Research Lab. "Engineering Mechanics and Modeling", KazNRTU.
E-mail: kurmanseiit.maksat@gmail.com; ORCID 0000-0002-5334-6537

Abstract. A one-dimensional reactive transport model has been developed for bacterial–chemical leaching of pyrite in a porous medium. The coupled formulation integrates the advection and dispersion of ferrous and ferric ions and planktonic bacteria, the growth of planktonic and attached bacterial populations, cell attachment to the pyrite surface, detachment and decay, and oxidative dissolution of the mineral. The reaction component is based on kinetic relationships reported in the literature that describe bacterial growth and iron transformations during pyrite dissolution. The model comprises three advection–dispersion equations with reaction terms and two local kinetic equations for pyrite and attached bacteria. The main assumptions, initial conditions, and boundary conditions are formulated. Assessment of the transport component against published experimental data shows qualitative agreement between simulated and experimental breakthrough curves. The capabilities of the model are illustrated by calculations of the spatial and temporal distributions of bacteria, pyrite, and ferrous iron along the column. The proposed model provides a basis for a consistent description of biomass transport and mineral dissolution. Independent experimental validation of the reaction component and refinement of the model's domain of applicability remain objectives for further research.
Keywords: Bacterial–chemical leaching; pyrite; reactive transport; porous medium; Monod kinetics; bacterial attachment; ferrous iron oxidation.

Введение

Бактериально-химическое выщелачивание сульфидных минералов представляет интерес для переработки бедного и труднообогатимого минерального сырья. В основе этого процесса лежит взаимодействие химического окисления минералов и жизнедеятельности микроорганизмов, обеспечивающих регенерацию окислителя. Механизмы и условия протекания таких процессов рассматриваются в работах Каравайко и др. (1989), Rawlings and Johnson (2007), Schippers et al. (2013), Watling (2015), Jones and Santini (2023).

Пирит (FeS_2) является одним из основных объектов исследований бактериально-химического выщелачивания. Его окислительное растворение ионами железа(III) сопровождается образованием ионов железа(II). Железоокисляющие бактерии, в частности Acidithiobacillus ferrooxidans и Leptospirillum ferrooxidans, используют Fe^{2+} как донор электронов и окисляют его до Fe^{3+}, обеспечивая регенерацию окислителя. Таким образом, химическое растворение пирита и бактериальное окисление железа образуют взаимосвязанную систему процессов (Singer and Stumm, 1970; Evangelou and Zhang, 1995; Rawlings and Johnson, 2007). Значение пирита определяется также его ролью как источника железа, участвующего в окислительном растворении других минералов.

При выщелачивании пирита фильтрационным потоком в пористой среде протекание реакций зависит не только от кинетики, но и от переноса растворённых веществ и бактерий. Планктонные бактерии перемещаются с потоком жидкости, прикрепляются к поверхности минерала и могут вновь переходить в подвижное состояние вследствие отрыва. Рост и удержание биомассы, в свою очередь, связаны с локальными концентрациями компонентов и доступностью поверхности пирита. Поэтому пространственно-временная динамика выщелачивания определяется совместным действием транспортных, микробиологических и химических процессов (Corapcioglu and Haridas, 1985; Gehrke et al., 1998; Petersen, 2010).

В литературе представлены кинетические зависимости для роста железоокисляющих бактерий, окисления Fe^{2+} и растворения пирита, а также модели переноса и удержания микроорганизмов в пористых средах (Chang and Myerson, 1982; Konishi et al., 1990; Boon and Heijnen, 1998; Ojumu et al., 2006). Эти результаты составляют основу для построения связанной модели, в которой изменение содержания пирита и динамика прикреплённой биомассы рассматриваются совместно с переносом растворённых форм железа и планктонных бактерий. При использовании литературных зависимостей необходимо явно задавать допущения модели и разграничивать проверку её транспортной и реакционной частей.

Следует подчеркнуть, что основной целью настоящей работы является разработка связанной реактивно-транспортной модели бактериально-химического выщелачивания пирита и фундаментальное исследование взаимосвязи гидродинамических, микробиологических и геохимических процессов. Представленные пространственно-временные распределения иллюстрируют поведение предложенной модели при заданных параметрах и допущениях. Для использования расчётов при выборе технологических режимов необходимы независимая экспериментальная проверка реакционной части, анализ чувствительности и оценка неопределённости прогнозов. Прямой перенос модели в промышленную практику и выбор оптимальных технологических режимов (скорости фильтрации, дозы инокулята, продолжительности процесса и технико-экономических оценок) потребуют дальнейшей комплексной экспериментальной верификации реакционной части и анализа параметрической чувствительности, что составляет предмет последующих исследований авторов.

Основной результат работы – построение связанной системы уравнений для описания перечисленных процессов на основе литературных кинетических зависимостей. Транспортная часть модели проверяется сравнением с опубликованными экспериментальными данными. Численные расчёты пространственно-временных распределений компонентов служат для демонстрации возможностей предложенной постановки.

Кинетика биохимического выщелачивания пирита и ее модели

В процессе бактериально-химического выщелачивания сульфидных минералов пирит играет ключевую роль как первичный источник ионов железа(II) (Fe^{2+}) – электрон-доноров для бактерий. Дело в том, что пирит, который не растворяется в серной кислоте, подвергается воздействию ионов железа(III) (Fe^{3+}) и окисляется до ионов железа(II) и растворяется. Роль

микроорганизмов в процессе биохимического выщелачивания в основном является промежуточной (непрямой) и заключается в окислении ионов железа(II) до ионов железа(III). Получаемые при этом ионы железа(III) снова окисляют молекулы пирита, переводя их из твердой в жидкую форму (Sand et al. 2001; Rawlings 2001, 2007; Petersen et al. 2007; Schippers et al. 2013; Abhilash and Pandey 2013).

За последние несколько десятков лет механизмы бактериального окисления пирита были тщательно изучены и результаты обсуждались и суммировались во множестве статей: (Ehrlich 1964; Singer and Stumm 1970; Murr and Berry 1976; Lundgren and Silver 1980; Jones and Kelly 1983; Eligwe 1988; Lizama and Suzuki 1989; Evangelou and Zhang 1995; Schippers et al. 1996; Boon et al. 1999; Crundwell et al. 2000; Ojumu 2006; Rawlings 2007; Petersen 2010; Choi et al. 2017 и др.). Установлено, что биохимическое окислительное растворение пирита реализуется через две основные стадии.

На первой стадии происходит окисление ионов железа(II) бактериями с получением ионов трехвалентного железа(III) по реакции

$$2\,Fe^{2+} + 0.5O_2 + 2H^+ \rightarrow A.\,ferrooxidans,\ L.\,ferrooxidans \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O, \quad (1)$$

На второй стадии происходит химическое окислительное растворение пирита ионами железа(III)

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 16H^+ + 2SO_4^{2-}, \quad (2)$$

возвращая ионы железа(II) в раствор, так как ионы железа(III) является сильным окислителем в кислых растворах и может напрямую окислять пирит и другие сульфиды.

Известно, что реакция (1) является лимитирующей стадией абиотического окисления пирита и скорость реакции (1) при pH <3 в присутствии *A. ferrooxidans* увеличивается примерно в 10^5 - 10^6 раз по сравнению с абиотическим окислением железа(II) (Singer and Stumm 1970; Jones and Kelly 1983; Eligwe 1988; Каравайко и др. 1989; Evangelou and Zhang 1995; Ehrlich 2004 и др.).

В работах Stokes (1970), Lundgren and Silver (1980), Ehrlich (1981), Lizama and Suzuki (1989) утверждается, что полное окисление пирита до сульфата трехвалентным железом по реакции (2) требует жестких условий, а в мягких условиях бактериального выщелачивания более вероятной будет реакция частичного окисления пирита до элементарной серы

$$FeS_2 + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+} + 2S^0. \quad (3)$$

В результате реакций (2) или (3) образуется дополнительное количество ионов железа Fe^{2+}, которые используются бактериями в качестве доноров электронов (источника энергии) при их окислении до Fe^{3+} по реакции (1). Таким образом, система реакций (1) – (2) или (1) – (3) является самоподдерживающейся благодаря присутствию железо- и сероокисляющих бактерий.

Присутствие бактерий *A. thiooxidans* в инокуляте, окисляя элементарную серу (S^0) по реакции

$$S^0 + 1.5\,O_2 + H_2O \rightarrow A.\,thiooxidans \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-},$$

поддерживают высокую кислотность среды, что предотвращает выпадение сульфатов железа в осадок и стабилизирует Fe^{3+} в растворе (Schippers and Sand 1999; Rawlings and Johnson 2007; Johnson and Hallberg 2003). Кроме того, с повышением концентрации серной кислоты, т.е. с увеличением ионной силы раствора, заряд поверхности бактерий становится положительным, что позволяет преодолеть энергетический барьер и предотвращать отрыв бактерий от отрицательно заряженной поверхности пирита (Bradford et al. 2013; Choi et al. 2017; Jain and Arnepalli 2020; Saldana 2023).

Следует отметить, что реакции (1), (2) и (3) не являются элементарными, поэтому их скорости не обязаны подчиняться закону действующих масс (Evangelou, 1995).

Бактерии *A.ferrooxidans, L. ferrooxidans* могут размножаться и, соответственно, выщелачивать минерал, как при непосредственном контакте с поверхностью пирита и прикреплении к ней, так и во взвешенном планктонном состоянии (Konishi и др. 1990; Tributsch 2001; Rawlings 2002**;** Gleisner et al. 2006**).**

Большинство кинетических выражений для скорости роста биомассы, сопровождающегося окислением ионов железа(II) бактериями с образованием ионов железа(III) по уравнению (1), основаны на модели роста микроорганизмов типа Моно (Liu et al. 1988; Nemati et al. (1998); Karamanev 1991; Rittmann and VanBriesen 1996; Boon et al. 1998; Ojumu et al. (2006); Petersen and Dixon 2007 и др.):

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\mu_{max}[Fe^{2+}]}{K_s + [Fe^{2+}]} X = \mu X\,, \qquad \mu = \frac{\mu_{max}[Fe^{2+}]}{K_s + [Fe^{2+}]}\,, \tag{4}$$

где X – суммарная массовая концентрация (или количество) планктонных и прикреплённых к поверхности пирита бактерий, $M_x L^{-3}$, $[Fe^{2+}]$ – массовая концентрация ионов железа(II) – электрон-донора, $M_s L^{-3}$, μ – удельная скорость роста бактерий, T^{-1}, μ_{max} – максимальная удельная скорость роста бактерий, T^{-1}, K_s – константа, равная концентрации ионов железа(II), при которой скорость роста бактерий равна половине максимальной скорости роста μ_{max}, $M_s L^{-3}$. Возможные значения констант μ и K_s приведены в Таблице 1.

По данным Chang и Myerson (1982), и Karamanev (1991), скорость роста биомассы имеет одинаковую зависимость от концентрации Fe^{2+} для планктонных и прикреплённых бактерий

$$X = X_a + X_p\,, \qquad \frac{dX}{dt} = \frac{dX_a}{dt} + \frac{dX_p}{dt},$$

$$\frac{dX_a}{dt} \sim R_a = k_a \mu X_a, \tag{5}$$

$$\frac{dX_p}{dt} \sim R_p = k_p \mu X_p, \tag{6}$$

где X_a – массовая концентрация прикрепленных (адсорбированных) к поверхности пирита бактерий, X_p – массовая концентрация взвешенных в жидкости бактерий в планктонной форме, $X_a + X_p = X$, k_a и k_p – коэффициенты скорости роста прикрепленных и взвешенных в жидкости бактерий. Вместе с тем рост биомассы прикреплённых бактерий, в отличие от свободно взвешенных, определяется также концентрацией пирита на поверхности пор и морфологией его частиц.

Многими авторами на основе наблюдений принимается, что скорость роста адсорбированных к поверхности бактерий пропорциональна доступной площади поверхности пирита, не занятой бактериями (Gannon et al. 1991; Kargi 1984; Konishi et al. 1990; Tan et al. 1994; Gharabaghi et al. 2015; Bai et al. 2016; Sang et al. 2023; Saldaña 2023)

$$dX_a/dt \sim R_a = k_a\, \mu X_a (X_S - X_a)/X_S\,, \tag{7}$$

где k_a – константа адсорбции, X_S – максимальная способность бактерий прикреплению к поверхности. Удельная скорость роста адсорбированных бактерий μ_A была оценена и составила 2,5 сут$^{-1}$ для всех экспериментальных исследований (Konishi et al. 1990).

Аналогично, скорость роста бактерий в жидкой фазе пропорциональна числу взвешенных в жидкости клеток на объемную долю жидкости в пористой среде – пористости φ

$$dX_p/dt \sim R_p = \mu_p X_p\, \varphi\,.$$

Если при окислении пирита осадки железа не образуются, тогда по реакции (1) скорость окисления ионов железа(II) равна чистой скорости образования ионов железа(III)

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = \frac{d[Fe^{3+}]}{dt}\,. \tag{8}$$

Имея в виду, что часть потребляемой бактериями энергии (в виде электронов в результате окисления ионов железа(II)) идёт на рост клеток, а часть энергии расходуется на поддержание их жизнедеятельности (дыхание, транспорт ионов, репарация ДНК и т.д.), Пиртом (Pirt 1982) предложено стехиометрическое соотношение между потреблением ионов железа(II) и ростом бактерий

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = \frac{1}{Y_{X/S}}\frac{dX}{dt} + m_S X, \tag{9}$$

где $Y_{X/S}$– коэффициент выхода биомассы на массу потребленного $[Fe^{2+}]$ – стехиометрическое соотношение между массой использованных ионов двухвалентного железа и массой образовавшимися бактериями (mol X / mol Fe^{2+}), m_S – количество ионов железа(II), необходимое в единицу времени для поддержания 1 моля бактерий. Согласно Пирту, значения $Y_{X/S}$ и m_S являются константами для данного бактериального штамма, растущего на определённом субстрате. Экспериментально определенные значения констант $Y_{X/S}$ и m_S приведены в Таблице 1.

В экспериментальной работе (Boon 1996; M. Boon and Heijnen 1998; Van Scherpenzeel et al. 1998) было обнаружено, что скорость химического окисления пирита бактериями *L. ferrooxidans* увеличивается с увеличением соотношения концентраций трехвалентного и двухвалентного железа и удельная скорость пирита достигает максимума при высоких (>15000) значениях $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$. Утверждается, что эмпирическое кинетическое уравнение

$$\frac{1}{[FeS_2]}\frac{d[FeS_2]}{dt} = \nu_{FeS_2} = -\frac{\nu_{FeS_2}^{\max}}{1+\frac{B[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}} = -\frac{\nu_{FeS_2}^{\max}\,[Fe^{3+}]}{[Fe^{3+}]+B[Fe^{2+}]} \qquad (10)$$

адекватно описывает кинетику химического окисления пирита трехвалентным железом при B=2200, $\nu_{FeS_2}^{\max} = 6.7 \text{ x } 10^{-3}\ h^{-1}$.

Авторами работы Chang and Myerson (1982**)** было обнаружено, что скорость бактериального выщелачивания увеличивается с увеличением площади поверхности пирита, концентрации Fe^{2+} на входе и уменьшается с увеличением скорости разбавления.

По-видимому, ингибирование ионом железа не является столь значимым фактором, как предполагалось ранее, и что контроль скорости процесса со стороны доступности иона железа имеет большее значение (Ojumu et al. 2006).

С повышением концентрации серной кислоты и увеличением ионной силы раствора заряд поверхности становится положительной, что предотвращает отрыв бактерий от отрицательно заряженной поверхности пирита.

Концентрация трехвалентного железа Fe^{3+} ниже 8 г/л практически не влияет на скорость окисления двухвалентного железа Fe^{2+} прикрепленными и свободно взвешенными клетками T. ferrooxidans (Nikolov and Karamanev 1984; Karamanev and Nikolov 1988);

Значения $Y_{X/S}$ для бактерий *Leptospirillum ferrooxidans* (в непрерывном реакторе) лежат пределах (0.0059 - 0.0074) ммоль C (углерод)/ммоль Fe^{2+}, коэффициент поддержания жизнедеятельности бактерий m_S – в пределах 0.7970 ммоль Fe^{2+}/(ммоль $C \cdot$ ч).

$$\frac{dX}{dt} = -Y_{X/S}\frac{d[Fe^{2+}]}{dt}, \qquad (11)$$

где$Y_{X/S}$ =– коэффициент выхода биомассы на массу $[Fe^{2+}]$ (Van Scherpenzeel et al. 1998; A. Rashidi et al., 2012; 2014)

$$Y_{X/S} = 2.25 \text{ x } 10^{\,9}\text{cells}/(\text{g} - Fe^{2+}) . \qquad (12)$$

Железоокисляющие бактерии имеют плотность близкую к плотности воды, поэтому обладают нейтральной плавучестью и, как правило, не оседают. Гравитационное осаждение играет значительную роль только в захвате относительно крупных частиц (>5мкр).

Одним из ключевых этапов биовыщелачивания является прикрепление бактерий к поверхности минералов**,** с образованием биоплёнок. Как показали многочисленные исследования, клетки *Acidithiobacillus ferrooxidans* и родственных видов преимущественно прикрепляются к отрицательно заряженным участкам сульфидных минералов (например, трещинам, дислокациям, границам зёрен), используя внеклеточные полисахариды (EPS), содержащие комплексированные ионы Fe^{3+}, которые обеспечивают электростатическое взаимодействие с минералом [Gehrke et al. (1998); Rohwerder et al. (2003); Vera et al. (2013)].

Прикрепление бактерий к поверхности пирита имеет важное значение. Согласно данным [Gehrke et al. (1998); Vera et al. (2013)], до 80–90% клеток адсорбируется в течение первых суток, при этом покрытие поверхности может достигать 20–45%. Процесс прикрепления описывается кинетикой второго порядка с константой k_a, а десорбция — константой k_d (~10^{-3}–10^{-2} c^{-1}) [Eligwe (1988); Boon & Heijnen (1998)]. Удержание клеток усиливается в дефектах поверхности пирита и зонах дислокаций. Концентрация инокулята *A. Ferrooxidans* в 10^7–10^8 клеток/мл является оптимальным при прикреплении к поверхности [Dziurla et al. (1998)]. Прикрепление зависит от заряда и энергии поверхности: пирит имеет низкую поверхностную энергию по сравнению с органической матрицей угля [Bagdigian & Myerson (1986)].

Скорость роста адсорбированных к поверхности пор бактерий можно предположить пропорциональной произведению числа адсорбированных клеток на долю твердой поверхности, не занятой клетками (Konishi et al,1990). В работе [Myerson and Kline (1984)] отмечается, что *T. ferrooxidans* необратимо адсорбируется на частицах угля, и скорость адсорбции можно смоделировать с помощью необратимой реакцией второго порядка вида:

$$dX_p/dt = -kX_pS,$$

где $S = A_t/V$, A_t общая площадь твердой поверхности в реакторе (м^2), k – константа.

По измерениям в работе [Eligwe (1988); Boon & Heijnen (1998)] коэффициент десорбции бактерий k_d имеет порядок 10^{-3}–10^{-2} с$^{-1}$, увеличивается при усилении касательного напряжения потока и при высоких $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$.

Анализ других источников также показывает, что скорость прикрепления взвешенных бактерий подчиняется кинетике первого порядка по концентрации этих частиц, т.е.

$$k_c\phi X_p,$$

где k_c есть коэффициент прикрепления взвешенных бактерий, ϕ – пористость среды **[**Herzig et al. (1970); Corapcioglu and Haridas (1984); S. Taylor and P. Jaffe (1990)];

– скорость отрыва (удаления) прикрепленных бактерий от поверхности сдвиговыми силами жидкости определяется как

$$k_d(\phi_{X_a})^h X_a,$$

где k_d – константа десорбции (отрыва), зависящая от X_p и модуля скорости фильтрационного потока $u = |\vec{u}|$, увеличивается при усилении касательного напряжения потока и при высоких $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$; h – эмпирическая константа; ϕ_{X_a} – объемная доля биопленки [Corapcioglu и Haridas (1984); Eligwe (1988); Boon & Heijnen (1998)];

– скорость прикрепления бактерий к твердой поверхности, которая зависит от количества взвешенных бактерий в жидкости и площади поверхности, доступной для прикрепления, выражается как [Kargi (1984); Corapcioglu & Haridas (1985); Zysset (1994)]

$$dX_a/dt \sim k_aX_p(X_s - X_a)/X_s,$$

где k_a - скорость прикрепления, X_s - концентрация насыщения прикрепляемых бактерий (максимально возможное количество прикрепляемых бактерий). Доля покрытия поверхности пирита биоплёнкой коррелирует с потерей проницаемости.

Количество прикреплённых клеток и скорость их адгезии также зависят:

- от плотности инокулята,
- от природы поверхности (заряд, дефекты),
- от состава EPS бактерий (и содержания Fe^{3+} в них),
- от условий среды (pH, концентрации железа, время контакта).

Транспорт химических компонент и бактерий в пористой среде

Микробиологическую миграцию через пористые среды можно описать с помощью адвективно-дисперсионного уравнения с сорбцией (обратимой или необратимой), которое можно записать аналогично тому, что приведено в ссылке (Harvey, 1991),

Конвективный и дисперсионный перенос химических компонент и бактерий в пористых средах, вызванный фильтрацией несжимаемой жидкости, определяется потоком со скоростью, вычисляемой из закона Дарси

$$\vec{u} = \phi\vec{v} = -k/(\rho v)\,\nabla p,$$

и закона сохранения массы несжимаемой жидкости.

$$\nabla \cdot \vec{u} = \nabla \cdot (\vec{v}\,\phi) = 0\,,$$

где $\vec{u} = \vec{v}\phi$ – средняя скорость фильтрации жидкости в пористой среде (скорость Дарси) [m·sec^{-1}], $\vec{v}$ – средняя скорость жидкости в порах, ϕ – пористость среды $(0 < \phi \leq 1)$, k – коэффициент проницаемости, ν – кинематическая вязкость жидкости, ρ – плотность жидкости. В случае одномерного движения несжимамой жидкости в цилиндрической трубы, заполненного пористым материалом, содержащим пирит (Рис.1), которое является целью данного исследования, скорость потока будет постоянной величиной и равна $v = |\vec{v}| - const$. Считается, что необходимые бактериям концентраций кислорода и углекислого газа в воде достаточны в той мере, что они не являются лимитирующим процесс бактериального выщелачивания, поэтому их перенос и массообмен не рассматривается.

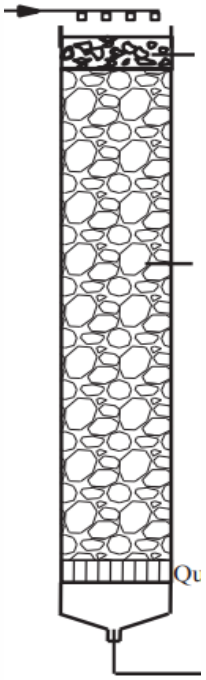


Рисунок 1 – Расчетная схема одномерной фильтрационной колонны с пористой средой.

Математическая модель биохимического выщелачивания пирита в пористой среде

Предполагается, что 1) осаждение бактерий незначительно из-за близости плотности бактерий к плотности воды; 2) в отсутствие макроскопического градиента концентрации субстрата вклад хемотаксиса в плотность бактериального потока, как ожидается, будет незначительным.

Следует отметить, что реакции (1), (2) и (3) не являются элементарными, поэтому их скорости не обязаны подчиняться закону действующих масс (Evangelou, 1995).

В дальнейшем для удобства записи вводится обозначения для пирита, ионов железа (II) и железа (III) в следующем виде:

$$P = [FeS_2]\,, \quad S = [Fe^{2+}]\,, \quad F = [Fe^{3+}].$$

Надо заметить, что как переносимые фильтрационным потоком ионы железа Fe^{2+}, Fe^{3+} и бактерий в планктонной форме X_p, так и неподвижные относительно пористой среды пирит и прикрепленные к поверхности пирита бактерий X_a являются функциями времени t и продольной по трубе координаты x. При этом величины P и X_a зависят от продольной координаты как от параметра.

Принимая во внимание изложенные выше описания кинетики биохимического выщелачивания (уравнения 4-12), роста бактерий, их адсорбции поверхностями пор и десорбции, гидродинамических параметров транспорта бактерий в пористой среде, математическая модель бактериально-химического выщелачивания пирита включает 3 уравнения в частных производных типа «адвекция–диффузия–реакция» для подвижных компонентов (F, S, X_p) в жидкой фазе (уравнения 13, 14 и 16) и 2 обыкновенных дифференциальных уравнений (15) и (17) кинетики для твердой фазы (P) и прикрепленных к поверхности бактерий (X_a):

1. Уравнение баланса окислителя Fe^{3+} (F) в жидкой фазе

$$\frac{\partial F}{\partial t} + u\frac{\partial F}{\partial x} = D_L\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} - 2\frac{1-\phi}{\phi}\frac{\nu_P^{\mathrm{m}} F}{F+BS}P + 2\frac{1}{Y_{X/S}}\frac{\mu_{\mathrm{m}} S}{K_s + S}\left(X_p + \frac{1-\phi}{\phi}X_a\right). \qquad (13)$$

Левая часть уравнения (13) описывает локальное изменение концентрации ионов железа(III) и их адвективный перенос. Первый член в правой части описывает дисперсионный перенос окислителя в пористой среде, второй – скорость его расходования при растворении пирита в соответствии с кинетической зависимостью (3) (Boon и Heijnen [25]), а последний – скорость образования ионов железа(III) в результате окисления ионов железа(II) планктонными и прикрепленными бактериями.

2. Уравнение баланса восстановителя Fe^{2+} (S) в жидкой фазе

$$\frac{\partial S}{\partial t} + u\frac{\partial S}{\partial x} = D_L\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + 3\frac{1-\phi}{\phi}\frac{\nu_P^{\mathrm{m}} F}{F+BS}P - 2\cdot\frac{1}{Y_{X/S}}\frac{\mu_{\mathrm{m}} S}{K_s + S}\left(X_p + \frac{1-\phi}{\phi}X_a\right). \qquad (14)$$

Транспортные члены уравнения (14) аналогичны соответствующим членам уравнения (13). Реакционные члены описывают образование Fe^{2+} при растворении пирита и его расходование при бактериальном окислении до Fe^{3+} соответственно

3. Уравнение кинетики растворения твердого пирита FeS_2 (P)

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\nu_P^{\mathrm{m}} F}{F + B \cdot S} P \,. \qquad (15)$$

Уравнение (15) описывает уменьшение содержания твёрдого пирита вследствие его окислительного растворения ионами железа(III). Скорость процесса определяется текущим содержанием пирита и соотношением концентраций Fe^{3+} и Fe^{2+} в соответствии с кинетической зависимостью Boon и Heijnen [25]. Перенос пирита отсутствует, поскольку он неподвижен относительно пористой матрицы.

4. Уравнение переноса и динамики планктонных бактерий (X_p)

$$\frac{\partial X_p}{\partial t} + u\frac{\partial X_p}{\partial x} = D_L \frac{\partial^2 X_p}{\partial x^2} + \mu_p X_p - k_a X_p \left(1 - \frac{X_a}{X_S}\right) + \frac{1-\phi}{\phi} k_c X_a - k_d X_p \,, \qquad (16)$$

Левая часть уравнения (16) описывает локальное изменение концентрации планктонных бактерий и их адвективный перенос. Члены правой части последовательно учитывают дисперсию, рост популяции, прикрепление клеток к твёрдой поверхности, поступление бактерий вследствие отрыва и отмирание. Множитель $1 - X_a/X_S$ характеризует динамическое ограничение прикрепления по мере заполнения доступной поверхности, коэффициент $(1-\phi)/\phi$ обеспечивает пересчёт потока отрыва с объёма твёрдой фазы на объём жидкости.

5. Уравнение роста, сорбции и отрыва прикрепленных бактерий (X_a)

$$\frac{\partial X_a}{\partial t} = \mu_a X_a \left(1 - \frac{X_a}{X_S}\right) + \frac{\phi}{1-\phi} k_a X_p \left(1 - \frac{X_a}{X_S}\right) - k_c X_a - k_d X_a \,. \qquad (17)$$

Уравнение (17) описывает локальное изменение концентрации прикреплённой бактериальной популяции. Члены правой части учитывают рост бактерий с ограничением по доступной поверхности, прикрепление планктонных клеток, отрыв и отмирание. Коэффициент $(1-\phi)/\phi$ обеспечивает пересчёт скрости прикрепления с объёма жидкости на объём твёрдой фазы. Множитель пористости $(1-\phi)/\phi$ предполагает, что X_p задан на единицу объёма жидкости, а X_a и X_S – на единицу объёма твёрдой фазы. В этих уравнениях $\mu_p X_p$ – скорость размножения взвешенных в жидкости бактерий (бактерий в планктонной форме), $k_a X_p(1 - X_a/X_S)$ – скорость прикрепления взвешенных в жидкости бактерий к твёрдой поверхности пирита вследствие фильтрации, хемотаксиса и/или адсорбции, $((1-\phi)/\phi)k_c X_a$– скорость увеличения планктонных бактерий за счет отсоединенных от поверхности бактерий, $k_d X_p$– скорость отмирания бактерий в планктонной форме, $\mu_a X_a\,(1 - X_a/X_S)$ – скорость размножения прикрепленных к поверхности пор бактерий, $k_c X_a$– скорость, с которой сдвиговые силы жидкости отделяют бактерий от поверхности, $k_d X_a$– скорость отмирания прикрепленных к поверхности пор бактерий.

.

Начальные и граничные условия

В начальный момент в твердой части пористой среды имеется заданное распределение концентрации пирита $P^0(x)$. С момента времени $t=0$ до момента $t = t_0$ с верхней части трубы подается раствор, содержащий ионы железа (III) и железоокисляющие бактерий. Соответственно, начальные и граничные условия имеют следующий вид:

при $t=0$: $P = P^0(x)$, $F = F^0(x)=0$, $S = S^0(x)=0$, $X_p = X_p^0(x)=0$, $X_a = X_a^0(x)=0$, (18)

при $x=0$: $F = F_0(t) = \begin{pmatrix} F_{in}, & t \le t_0 \\ 0, & t > t_0 \end{pmatrix}$, $S = S^0(t)=0$, $X_p = X_p^0(t) = \begin{pmatrix} X_{in}, & t \le t_0 \\ 0, & t > t_0 \end{pmatrix}$, (19)

при $x=L$: $\partial F/\partial x = \partial S/\partial x = \partial X_p/\partial x = 0$. (20)

Уравнения (13)-(17) с начальными и граничными условиями (18), (20) являются нелинейными и решаются численными методами.

Физико-химические и кинетические параметры модели

Ниже в Таблице 1 приведены использованные в расчетах типичные физико-химические и кинетические параметры биохимического выщелачивания пирита железоокисляющими

бактериями. Приведённые в таблице значения характеризуют диапазоны параметров, опубликованные для различных субстратов и экспериментальных условий. Литературные диапазоны приведены для сопоставления; базовые значения, принятые в расчётах, указаны отдельно. Данные для других микроорганизмов и пористых материалов используются как ориентир при рассмотрении механизмов переноса и удержания бактерий.

Таблица 1 – Физико-химические и кинетические параметры биохимического выщелачивания пирита железоокисляющими бактериями.

Параметр	Символ	Размерность	Базовое знач	Диапазон	Источник
Макс. скорость роста бактерий	μ_{m}	с$^{-1}$ (ч$^{-1}$)	$2.78\cdot10^{-5}$ (0.10 ч$^{-1}$)	0.08–0.38 ч$^{-1}$	Konishi (1990), Boon (1998)
Константа полунасыщения Моно	K_s	моль/м^3 (г/л)	12.7 (0.71 г/л)	0.1–8.0 г/л	Liu (1988), Karamanev (1991)
Стехиометрический выход биомассы	$Y_{X/S}$	клеток/моль Fe^{2+}	$1.25\cdot10^{11}$	$0.2–3.5\cdot10^{11}$	Pirt (1982), Rashidi (2012)
Затраты на поддержание (Pirt)	m_S	моль Fe^{2+}/(моль С·с)	$2.2\cdot10^{-4}$	$1.0–5.0\cdot10^{-4}$	Pirt (1982), Boon (1996)
Константа скорости адсорбции	k_a	с$^{-1}$ (ч$^{-1}$)	$6.94\cdot10^{-5}$ (0.25 ч$^{-1}$)	10^{-5}–10^{-3} с$^{-1}$	Zysset (1994), Clement (1997)
Константа скорости отрыва (десорбция)	k_c	с$^{-1}$ (ч$^{-1}$)	$1.00\cdot10^{-5}$ (0.036 ч$^{-1}$)	10^{-6}–10^{-4} с$^{-1}$	Eligwe (1988), Bai (2016)
Предельная емкость поверхности	X_S	клеток/м^{3}пор	$1.0\cdot10^{14}$ (10^8 кл/мл)	10^{13}–10^{15}	Konishi (1990), Zysset (1994)
Скорость отмирания клеток	k_d	с$^{-1}$ (ч$^{-1}$)	$2.78\cdot10^{-7}$ (0.001 ч$^{-1}$)	10^{-7}–10^{-6} с$^{-1}$	Corapcioglu (1984), Zysset (1994)
Константа растворения пирита	v_P^{m}	с$^{-1}$ (ч$^{-1}$)	$1.86\cdot10^{-6}$ ($6.7\cdot10^{-3}$ ч$^{-1}$)	$4.8–7.7\cdot10^{-3}$ ч$^{-1}$	Boon and Heijnen (1998)
Коэффициент ингибирования Fe^{2+}	B	безразмерный	2200	1500–2500	Boon and Heijnen (1998)
Пористость скелета среды	ϕ	безразмерный	0.29 (пирит) / 0.35–0.40	0.20–0.45	Kurmanseiit et al. (2022) (2022)
Плотность твердого скелета	ρ_s	кг/м^3	1700	1600–2700	Kurmanseiit et al. (2022) (2022)

Плотность порового раствора	ρ_l	кг/м^3	1015	1000–1030	Kurmanseiit et al. (2022) (2022)
Скорость фильтрации в порах	u	м/с (м/сут)	$9.14 \cdot 10^{-6}$ (0.79 м/сут)	0.1–3.0 м/сут	Kurmanseiit et al. (2022) (2022)
Коэффициент продольной дисперсии	D_L	см^2/с (см^2/час)	0.75(тест Ahfir)/ 0.771(тест Hornberger)		Ahfir et al.,2017 Hornberger et al., 1992
Продольная дисперсивность	α_L	м (см)	0.0022 (0.22 см)	0.001–0.05 м	Hornberger (1992), Ahfir (2016)
Начальная концентрация пирита	P^0	моль/л тверд.	0.274 (1.98 мас.%)	0.5–5.0 мас.%	Kurmanseiit et al. (2022) (2022)
Входная концентрация Fe^{3+}	F_{in}	моль/л (г/л)	0.00895 (0.5 г/л)	0.1–5.0 г/л	Petersen (2007), Govender (2017)

Геометрические параметры и гидродинамические условия тестов

Численные расчеты разделены на две группы: валидационные гидродинамические тесты и базовый расчет связанного выщелачивания пирита.

1. Валидационный тест переноса взвешенных частиц (Ahfir et al., 2016, 2017):

• Длина колонны: L = 0.20 м (диаметр 0.05 м); пористость песка: φ = 0.40;

• Скорость Дарси: V = 0.42 см/с; линейная скорость фильтрации в порах: u = V/φ = 1.05 см/с;

• Коэффициент продольной дисперсии: D_L= 0.75 см^2/с;

• Режим подачи: инжекция суспензии с C_{in}= 0.04 г/л в течение t_{in}= 1.2 ч с последующей промывкой чистой водой.

2. Валидационный тест бактериального переноса (Hornberger et al., 1992):

• Длина колонны: L = 0.14 м; радиус колонны: r = 0.024 м (площадь S = 18.1 см^2);

• Объемный расход: Q = 88 см^3/ч; пористость: φ = 0.347;

• Скорость Дарси: V = 1.216 см/ч; поровая скорость: u = U/φ = 3.505 см/ч (0.974 см/мин);

• Дисперсивность: α_L = 0.22 см; D_L= α_L·v = 0.771 см^2/ч;

• Режим инжекции: подача импульса бактерий с X_p= $1.0 \cdot 10^{12}$ клеток/л (10^9 кл/мл) в течение t_{in}= 81.7 с, после чего подается стерильный раствор; параметры сорбции: k_a= 0.40 ч$^{-1}$, k_c= 0.40 ч$^{-1}$, X_s = $1.0 \cdot 10^7$ клеток/мл.

3. Базовый связанный расчет биовыщелачивания пирита:

• Длина области: L = 1.0 м; пористость: φ = 0.29; плотность скелета: ρ_s= 1700 кг/м^3; плотность раствора: ρ_l = 1015 кг/м^3;

• Поровая скорость: u = 0.79 м/сут; коэффициент продольной дисперсии: D_L = 0.0003·u = $2.37 \cdot 10^{-4}$ м^2/сут;

• Начальное содержание пирита: 2.0 мас.% (P_0= 0.274 моль FeS_2 на 1 л твердой фазы).

Численный метод решения истемы уравнений (13)-(17) с начальными и граничными условиями (18)-(20)

Система уравнений (13)–(17) решается численно методом конечных разностей высокого разрешения с операторным расщеплением по процессам.

В уравнениях переносов конвективный перенос аппроксимируется по монотонизированной TVD-схеме с ограничителем Minmod, подавляющей численную дисперсию, а диффузионно-дисперсионный член – центральными разностями второго порядка.
Обыновенные дифференциальные уравнения решаются методои Рунге-Кутта.
Шаг по времени Δt выбирается адаптивно из условия устойчивости CFL.
Начальные условия при t = 0: колонка заполнена рудой, в поровом растворе отсутствуют ионы железа и бактерии (18).
На входе задается условие Данквертса/Дирихле с импульсом подачи длительностью t_0 (19), на выходе– мягкое условие Неймана (20).
Анализ сеточной сходимости на сетках 200, 400 и 1000 узлов показал совпадение решений с точностью до 0.38%.

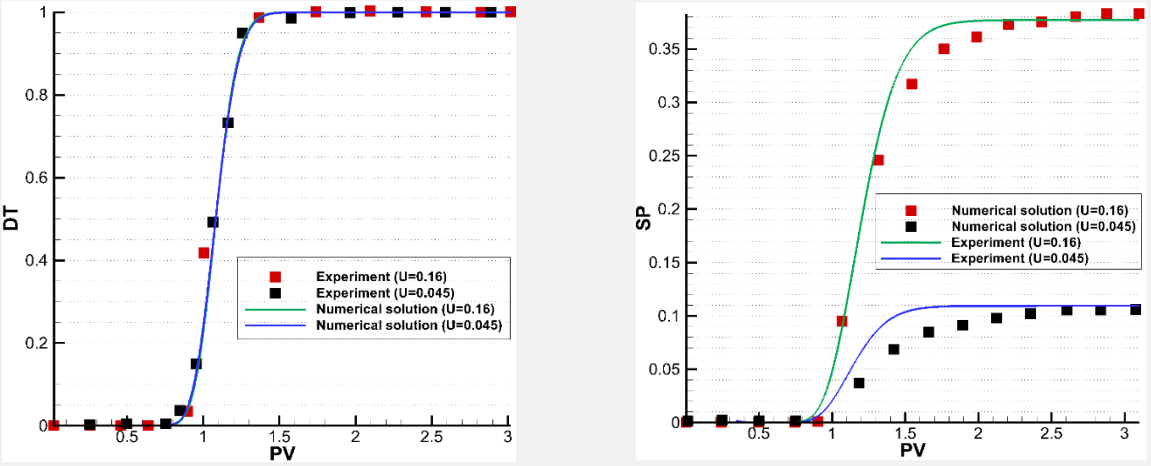
Критерии адекватности численной модели

Адекватность разработанной реактивно-транспортной модели подтверждается соблюдением следующих обязательных критериев:
1) Физический материальный баланс: относительная невязка массы по всем компонентам не превышает 1.0%;
2) Строгая неотрицательность концентраций ионов железа и ограниченность плотности прикрепленных бактерий;
3) Статистические метрики точности согласия с экспериментом: коэффициент детерминации ≥ 0.90, нормированная ошибка ≤ 10%, индекс эффективности Нэша-Сатклиффа ≥ 0.85;
4) Динамическое совпадение времени первого прорыва концентрации веществ на выходе из реактора с пиковой разницей ≤ 8% ;
5) Сеточная сходимость решения: расчетный индекс сеточной сходимости Ричардсона ≤ 1.5% при измельчении сетки от 200 до 1000 узлов.

Тестирование и валидация моделей, результаты численного решения

Тестирование и валидация разработанной физико-биохимической, математической и численной моделей биохимического выщелачивания пирита проведено на результатах известных экспериментальных работ [Nasre-Dine Ahfir et al (2016); Hornberger G.M. (1992)].

На Рисунке 2 a) и b) приведены изменения со временем концентраций трассера (химический элемент) и взвешенных суспензий на выходе из трубы и сравнения их с экспериментальными данными [Nasre-Dine Ahfir et al, (2016)]. Как и ожидалось, концентрация трассера, который не прилипает к поверхности, остается неизменной. Вместе с тем происходит прикрепление больше 60% суспензий к твердым поверхностям пор. Как видно, разработанная модель вполне удовлетворительно описывает скорости прикрепления взвешенных суспензий к поверхности в зависимости от скорости потока.



a b

Рис.2. Изменения со временем концентраций трассера a) и взвешенных суспензии b) на выходе из трубы. Экспериментальные данные взяты из [Nasre-Dine Ahfir et al. (2016)].

На Рисунке 3 a) и b) приведены результаты численного решения изменения со временем концентраций бактерий на выходе из трубы и сравнения их с экспериментальными данными [Hornberger G.M. (1992)]. Так же как в предыдущем случае, результаты моделирования находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Далее проведены численные исследования биохимического выщелачивания пирита с учетом всех процессов, описанных в пункте 1.3.

Ниже на Рисунке 4 показано влияние наличия пирита и ионов железа (III) (Fe^{3+}) на распределение планктонных бактерий вдоль колонны.

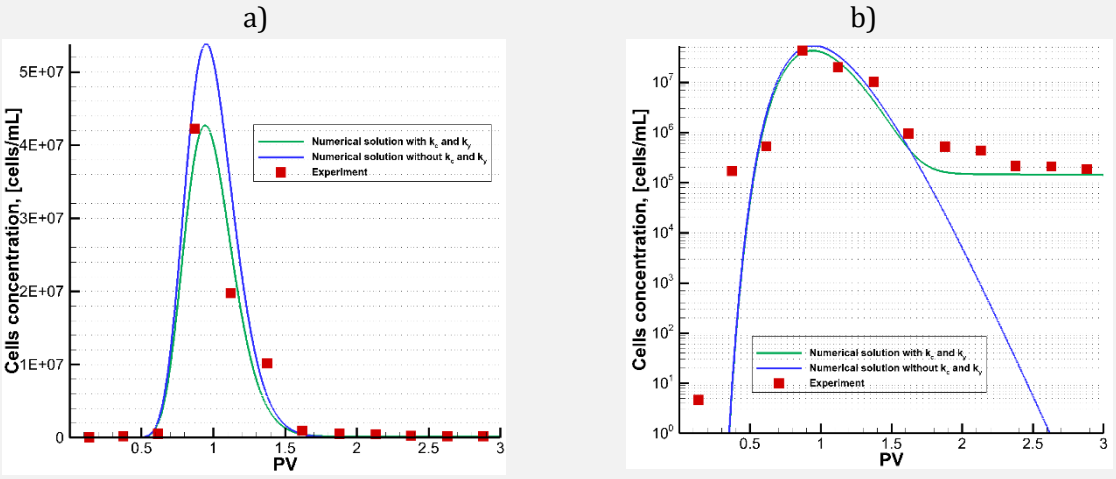


Рисунок 3. Кривые изменения со временем концентрации свободных бактерий на выходе из трубы: a) – в обычных координатах, b) – в логарифмических координатах. Экспериментальные данные взяты из работы [Hornberger G.M. (1992)].

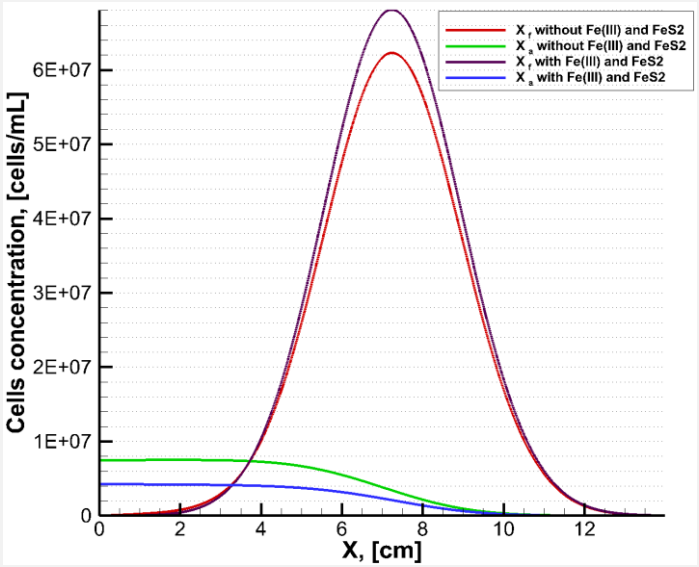
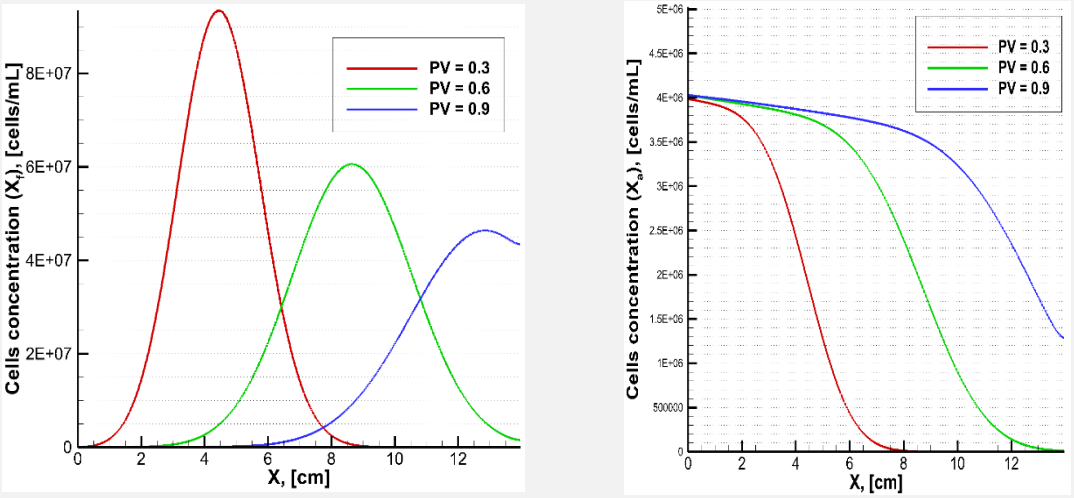


Рисунок 4. Влияние наличия пирита и ионов железа (III) (Fe^{3+}) на распределение планктонных бактерий вдоль колонны.

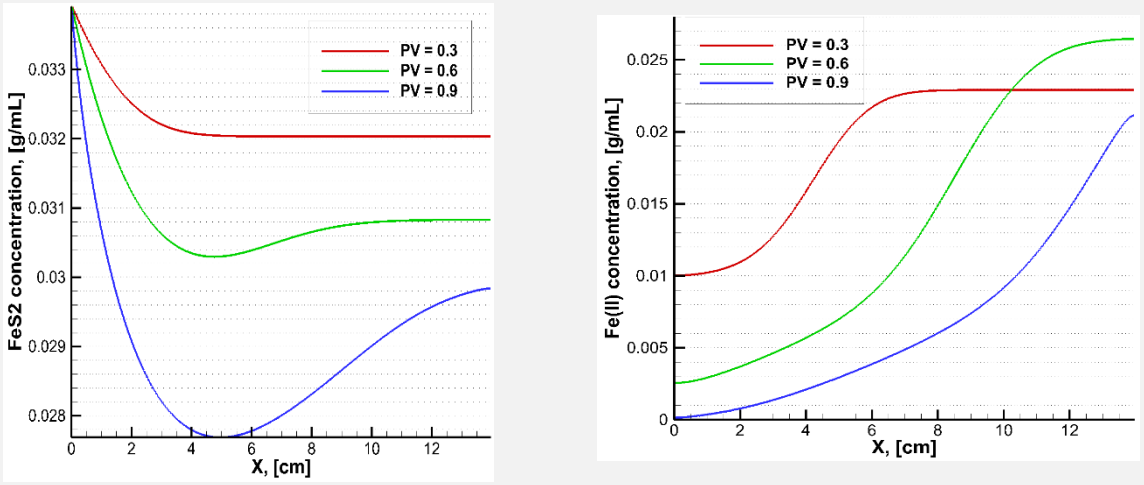
На Рисунке 5 а) и б) приведены распределения концентраций планктонных и прикрепленных бактерий вдоль колонны.

На Рисунке 6 приведены концентрации пирита а) и железа (II) б) вдоль колонны в разные моменты времени.



a) b)

Рисунок 5. Концентрации планктонных а) и прикрепленных б) бактерий вдоль колонны в разные моменты времени.



a) b)

Рисунок 6. Концентрации пирита а) и железа (II) б) вдоль колонны в разные моменты времени.

Таблица 2 – Сопоставление моделей реактивного переноса в биогидрометаллургии

Критерий сравнения	Предложенная модель	Govender et al. (2017)	Petersen & Dixon (2007)	Ahfir et al. (2016, 2017)	Hornberger et al. (1992)
Геометрия и гидродинамика	1D пористая среда, поток Дарси u, линейная скорость в порах $u = v/\varphi$	1D куча, скор. ор. 2 л/(м^2·ч), своб + застойная зона	1D/2D куча, двойная пористость (каналы + агрегаты)	1D колонна, чистый поток несжимаемой жидкости	1D песчаная колонка, равномерный фильтрационный поток
Переносимые фазы	Fe^{3+}, Fe^{2+}, планктонные бактерии X_p	Fe^{3+}, Fe^{2+}, план+ заст. бактерии	Fe^{3+}, Fe^{2+}, O2, растворенные металлы	Взвешенные микрочастицы / трассер	Свободные клетки бактерий (E. coli)

Неподвижные фазы	Твердый пирит FeS_2 (P), прикрепленные бактерии X_a	Халькопирит (руда), прикр. бактерии	Твердые сульфиды (сжимающееся ядро), биопленка	Осажденные частицы на поверхности зерен	Адсорбированные клетки на песке
Механизм сорбции и отрыва	Кинетика с насыщением емкости $(1 - X_a/X_s)$, сдвиговый отрыв $k_c X_a$	Линейный градиент (C_PLS - C_ore) с постоянным и k_{att}, k_{det}	Квазиравновесная изотерма сорбции или биопленка	Коллоидная фильтрация, отрыв от сдвига потока	Обратимая сорбция 1-го порядка k_{att}, k_{det}
Кинетика биоокисления железа	Моно по Fe^{2+} + уравнение Пирта (m_S) для планк. и прикр. бактерий	Михаэлис-Ментен по отношению Fe^{3+}/Fe^{2+}	Моно по Fe^{2+} с температурной аррениусовской зависимостью	Отсутствует (нет биохимических реакций)	Отсутствует (нет биохимических реакций)
Кинетика минерала	Бун-Хейнен (1998) для пирита FeS_2 с ингибированием Fe^{2+}	Модель популяционного баланса для $CuFeS_2$	Модель сжимающегося ядра	Отсутствует	Отсутствует

Таблица 2 показывает различия рассматриваемых подходов по составу компонентов, кинетическим зависимостям и описанию удержания бактерий. В предложенной модели для пиритсодержащей пористой среды совместно рассматриваются перенос растворённых форм железа и планктонных бактерий, динамика прикреплённой биомассы и растворение пирита. Множитель $(1 - X_{a/}X_s)$ учитывает ограничение роста и прикрепления по мере заполнения доступной поверхности. Эта особенность характеризует принятую постановку. Количественное сравнение с альтернативными моделями при одинаковых условиях составляет задачу дальнейших исследований.

Заключение

На основе анализа литературных данных разработана одномерная реактивно-транспортная модель бактериально-химического выщелачивания пирита в пористой среде. В единой постановке объединены кинетические зависимости, описывающие рост планктонных и прикреплённых бактерий, прикрепление клеток к поверхности пирита, их отрыв и отмирание, бактериальное окисление железа(II) и окислительное растворение пирита ионами железа(III). Модель связывает эти процессы с адвективно-дисперсионным переносом растворённых форм железа и планктонных бактерий фильтрационным потоком.

Основной результат исследования заключается в построении связанной математической модели, позволяющей совместно описывать перенос компонентов, динамику бактериальных популяций и растворение минерала. Модель включает три уравнения адвекции–дисперсии с реакционными членами для ионов железа(II), железа(III) и планктонных бактерий и два локальных кинетических уравнения для пирита и прикреплённой биомассы. Раздельное описание подвижных и неподвижных компонентов позволяет учитывать взаимосвязь переноса бактерий, их удержания на поверхности минерала и реакционных превращений.

Транспортная часть модели проверена сравнением с опубликованными экспериментальными данными по переносу трассера, взвешенных частиц и бактерий. Получено качественное согласие расчётных и экспериментальных кривых выхода в рассмотренных

условиях. Возможности связанной модели проиллюстрированы численными расчётами пространственно-временных распределений бактериальных популяций, пирита и железа(II) вдоль колонны. Независимая экспериментальная проверка реакционной части остаётся задачей дальнейших исследований.

Железоокисляющие бактерии *A. ferrooxidans* и *L. ferrooxidans* получают энергию при окислении Fe^{2+} до Fe^{3+}, обеспечивая регенерацию окислителя, участвующего в растворении пирита. Поэтому предложенная модель может служить основой для исследования образования и переноса железа(III) в пиритсодержащей пористой среде. Дальнейшее развитие этого подхода представляет интерес для моделирования выщелачивания других сульфидных минералов и окислительного растворения уранинита. Такое применение потребует включения соответствующих реакций, определения кинетических параметров и проверки модели для конкретных минеральных систем.

Перспективы дальнейших исследований

Дальнейшие исследования будут направлены на уточнение параметров и области применимости предложенной модели. Приоритетной задачей является независимая экспериментальная проверка реакционной части по данным о растворении пирита, изменении концентраций железа(II) и железа(III), а также динамике планктонной и прикреплённой биомассы. При отсутствии комплексных экспериментальных данных целесообразна поэтапная проверка отдельных кинетических зависимостей в условиях, соответствующих их экспериментальному определению.

Важным направлением является анализ чувствительности модели к параметрам роста, прикрепления, отрыва и отмирания бактерий и кинетики растворения пирита. Такой анализ позволит определить параметры, наиболее существенно влияющие на расчётные результаты, оценить неопределённость прогнозов и установить приоритеты последующих экспериментальных измерений.

Развитие модели предполагает учёт переноса и потребления кислорода, изменения кислотности, превращений серосодержащих компонентов и образования вторичных осадков. При существенном изменении структуры пористой среды потребуется связать растворение пирита и накопление биомассы с изменением доступной реакционной поверхности, пористости и проницаемости.

После проверки модели и уточнения её параметров возможно исследование режимов подачи раствора и инокулята, переход к пространственно неоднородным постановкам и адаптация подхода к другим минеральным системам.

Информация о финансировании. Исследования проводились в рамках базового финансирования фундаментальных исследований МНВО Республики Казахстан «Разработка и развитие интеллектуальных методов решения фундаментальных задач механики, динамики и управления в машиностроении, робототехнике, сенсорных и дорожных системах», номер гранта: BR31715767.

Литература

1 Johnson DB. Biomining – biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and -waste materials// Curr Opin Biotechnol – 2014. – 30, 24–31.

2 Vera, M., Schippers, A., Hedrich, S., Sand. W. Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of microbial metal sulfde oxidation// Part A. Applied Microbiology and Biotechnology – 2022. – 106, 6933–6952, doi.org/10.1007/s00253-022-12168-7

3 Jones, S. and Santini, J. M. Review Article. Mechanisms of bioleaching: iron and sulfur oxidation by acidophilic microorganisms // Essays in Biochemistry – 2023.– 67, 685–699.

4 Murr L.E., Berry V.K. Direct Observations of Selective Attachment of Bacteria on Low-Grade Sulfide Ores and Other Mineral Surfaces // Hydrometallurgy, 2. – 1976. – 11-24, doi.org/10.1016/0304-386X(76)90010-4

5 Rohwerder, T., Sand, W. Chapter 2. Mechanisms and Biochemical Fundamentals of Bacterial Metal Sulfide Oxidation// Microbial Processing of Metal Sulfides, Springer, (edited by E. Donati and W. Sand) – 2007. – 35-58.

6 Gehrke, T., Telegdi, J., Thierry, D., & Sand, W. Mechanisms of bacterial attachment to mineral surfaces // Applied and Environmental Microbiology – 1998. – 64(1), 274–279.

7 Rohwerder, T., Gehrke, T., Kinzler, K., & Sand, W. Bioleaching review part A: progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation // Applied and Environmental Microbiology – 2003. – 63, 239–248.

8 Vera M., Schippers A., Sand W. Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sufide oxidation // Part A. Appl Microbiol Biotechnol – 2013. – 97, 7529-7541, doi.org/10.1007/s00253-013-4954-2.

9 Eligwe, C. Microbial desulphurization of coal // FUEL – 1988. – 67, 451-458.

10 Ehrlich H. Past, present and future of biohydrometallurgy // Hydrometallurgy. – 2001. – 59. 127–134, doi.org/10.1016/S1572-4409(99)80002-9.

11 Каравайко Г.И., Росси Дж., Агате А., Грудев С., Авакян З.А., Биогеотехнология металлов// М.: Центр международных проектов ГКНТ – 1989. –375с.

12 Watling, H. R. Review of biohydrometallurgical metals extraction from polymetallic mineral resources //*Minerals* –2015. –5, 1–60.

13 Jones, C. and Kelly, D. Growth of *Thiobacillus ferrooxidans* on Ferrous Iron in Chemostat Culture: Influence of Product and Substrate Inhibition // *J. Chem. Tech. Biotechnol* – 1983. – 33B, 241-261.

14 Singer, P. C., & Stumm, W. Acidic mine drainage: the rate-determining step // Science – 1970. – 165, 325–327.

15 Lizama H. M., Suzuki I. Bacterial leaching of a sulfide ore by Thiobacillus ferrooxidans and Thiobacillus thiooxidans part II: Column leaching studies // Hydrometallurgy – 1989. – 22, N3, 301–310. https://doi.org/10.1016/0304-386x(89)90027-3

16 Evangelou & Zhang. A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention // Critical Reviews in Environmental Science and Technology –1995. – 25, 141–199.

17 Boon M., Brasser H.J., Hansford G.S., Heijnen J.J. Comparison of the oxidation kinetics of different pyrites in the presence of Thiobacillus ferrooxidans or Leptospirillum ferrooxidans // Hydrometallurgy – 1999 –53, 57–72. doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00037-7

18 Ehrlich, H.L. Review. Beginnings of rational bioleaching and highlights in the development of biohydrometallurgy: A brief history // The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection – 2004 – 4, No.2, 1303-0868, pp. 102-112

19 Ojumu, T., Petersen, J., Searby, G., Hansford, G. A review of rate equations proposed for microbial ferrous-iron oxidation with a view to application to heap bioleaching // Hydrometallurgy – 2006. – 83, 21–28. doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.033

20 Rawlings D. Relevance of Cell Physiology and Genetic Adaptability of Biomining Microorganisms to Industrial Processes // Biomining – 2007. – 177-198.

21 Petersen J. Modelling of bioleach processes: Connection between science and engineering // Hydrometallurgy –2010 –104, 404–409, doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.02.023

22 Liu, M., Branion, R., Duncan, D. The Effects of Ferrous Iron, Dissolved Oxygen, and Inert Solids Concentrations on the Growth of *Thiobacillus Ferrooxidans* // The Canadian Journal of Chemical Engineering – 1988 – *66,* 445-451.

23 Karamanev, D. Model of the biofilm structure of *Thiobacillus ferrooxidans* // Journal of Biotech – 1991. – 20, 5 1-64.

24 Rittmann, B. and VanBriesen, J. Microbiological processes in reactive modeling // Reactive Transport in Porous Media. – 1996. – 311-334. hdoi.org/10.1515/9781501509797-01

25 Boon M., Heijnen J.J. Chemical oxidation kinetics of pyrite in bioleaching processes // Hydrometallurgy –1998. – 48, 27–41. doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00072-8J.

26 Petersen J., Dixon D. Modeling and Optimization of Heap Bioleach Processes // Biomining. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag – 2007. – 153-176. https://doi.org/10.1007/978-3-540-34911-2_8

27 Chang Y.C., Myerson A.S. Growth models of the continuous bacterial leaching of iron pyrite byThiobacillus ferrooxidans // Biotechnology and Bioengineering – 1982. – 24, NO4, 889–902. https://doi.org/10.1002/bit.260240411

28 B. Pesic and D. J. Oliver. An Electrochemical Method of Measuring the Oxidation Rate of Ferrous to Ferric Iron with Oxygen in the Presence of Thiobacillus ferrooxidans // Biotechnology and Bioengineering – 1989 – 33, 428-439.

29 Konishi Y., Asai S., Katoh H. Bacterial dissolution of pyrite by Thiobacillus ferrooxidans // Bioprocess Engineering. – 1990.– 5, 231–237. https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)80207-SPirt (1982

30 Rashidi T.H., Auld J, Mohammadian A.K. A behavioral housing search model: Two-stage hazard-based and multinomial logit approach to choice-set formation and location selection // Transportation Research Part A: Policy and Practice. – 2012. – 46, 1097–1107

31 A. Rashidi, J. Safdari, R. Roosta-Azad, S. Zokaei-Kadijani. 2012. Modeling of uranium bioleaching by Acidithiobacillus ferrooxidans. Annals of Nuclear Energy 43 (2012) 13–18. 10.1016/j.anucene.2011.12.020

32 Corapcioglu M., Haridas A. Microbial transport in soils and groundwater: A numerical model // Advances in Water Resources. – 1985. – 8, 188-200. https://doi.org/10.1016/0309-1708(85)90063-6

33 Chang, M.M., Chung, F.T-H., Bryant, R.S., Gao, H.W. and Burchfield, T.E., Modeling and Laboratory Investigation of Microbial Transport Phenomena in Porous Media//*SPE* – 1991 – 22845, 299-308.

34 Zysset, A. et al. Modeling of reactive ground water transport Governed by biodegradation // Water Resources Research – 1994. – 30, NO. 8, 2423-2434.

35 Molchanov Sh., Gendel Yu., Ioslvich I., Lahav O. Improved Experimental and Computational Methodology for Determining the Kinetic Equation and the Extant Kinetic Constants of Fe(II) Oxidation by Acidithiobacillus ferrooxidans // Applied and Environmental Microbiology. – 2007. –73, NO 6, 1742–1752. https://doi.org/10.1128/AEM.01521-06

36 Dziurla, M. A., Achouak, W., Lam, B.-T., Heulin, T., and Berthelin, J.,] Enzyme-linked immunofiltration assay to estimate attachment of thiobacilli to pyrite // Applied and Environmental Microbiology – 1998. – 64, 2937–2942.

37 Bagdigian, R. Myerson, A. The Adsorption of Thiobadus ferrooxidans on Coal Surfaces // Biotechnology and Bioengineering – 1986. – 28, 467-479.

38 Myerson, A. and Kline, P. Continuous Bacterial Coal Desulfurization Employing Thiobacillus Ferrooxidans // Biotechnology and Bioengineering – 1984. – 26, 092-099.

39 Herzig, P., Leclerc, D., Le Goff, P. Flow of Suspensions through Porous Media - Application to deep filtration. Industrial and Engineering Chemistry// In: Flow Through Porous Media, Am. Chem. Soc., Washington, D.C. – 1970. – pp. 129-157.

40 Taylor, S.and Jaffe, P. Substrate and Biomass Transport in a Porous Medium// Water Resources Research –1990. – 26, NO. 9, 2181-2194.

41 Corapcioglu, M., Haridas, A. Transport and Fate of Microorganisms in Porous Media: A Theoretical Investigation// Journal of Hydrology, –1984. – 72, 149–169.

42 Kargi F., Weissman J.G. Kinetic parameter estimation in microbial desulfurization of coal // Biotechnology and Bioengineering. – 1987. –30. NO9, 1063–1066. doi.org/10.1002/bit.260300909

43 Clement, T., Skeen, R., Jennings, D., Petersen, J. Microbial growth and transport in porous media under denitrification conditions: experiment, ts and simulations // Journal of Contaminant Hydrology – 1997. – 24, 269-285.

44 Ahfir N.-D., Hammadi A., Alem A., Wang H., Le Bras G., Ouahbi T. Porous media grain size distribution and hydrodynamic forces effects on transport and deposition of suspended particles //

Journal of Environmental Sciences. – T. 53. – 2017. – C. 161–172. http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2016.01.032

45 Hornberger G.M., Mills A.L., Herman J. Bacterial transport in porous media: Evaluation of a model using laboratory observations // Water Resour. Res. – 1992. – T. 28. – C. 915-938. https://doi.org/10.1029/91WR02980

46 Govender E., Kotsiopoulos A., Bryan C.G., Harrison S.T.L. Modelling microbial transport in simulated low-grade heap bioleaching systems: the hydrodynamic dispersion model, Chemical Engineering Science (2017), doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2017.07.008

47 Kurmanseiit, M. B., Tungatarova, M. S., Kaltayev, A., & Royer, J.-J. Reactive Transport Modeling during Uranium In Situ Leaching (ISL): The Effects of Ore Composition on Mining Recovery // Minerals – 2022. – Vol. 12, No. 11. – 1340. https://doi.org/10.3390/min12111340