

УДК 606:579.6:662.7

**УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ
МЕЗОФИЛЬНОЙ АССОЦИАЦИЕЙ АЦИДОФИЛЬНЫХ
ХЕМОЛИТОТРОФНЫХ БАКТЕРИЙ**

**И.А. БЛАЙДА, О.И. ДЖАМБЕК, Т.В. ВАСИЛЬЕВА,
С.В. ВОДЗИНСКИЙ, Л.И. СЛЮСАРЕНКО**

Биотехнологический научно-учебный центр

Одесского национального университета имени И.И.Мечникова

В статье приведены результаты усовершенствования стандартных параметров процесса бактериального выщелачивания металлов, которые позволяют сократить срок проведения технологического процесса и повысить эффективность извлечения германия и других полезных компонентов. Для этого был проведен минералогический и химический анализы породных отвалов; установлен состав и выщелачивающий потенциал основных групп микроорганизмов породных отвалов. Бактериальное выщелачивание проводили с мезофильной ассоциацией ацидофильных хемолитотрофных бактерий, которые отличаются высоким уровнем выщелачивающей активности. Определение оптимальных параметров биотехнологического процесса проводили при использовании стандартной среды 9К с двухвалентным железом в качестве источника энергии, в частности при постоянных повышенных значениях окислительно-восстановительного потенциала на уровне 0,650 В, с трехвалентным железом в качестве окислителя, а также с оптимизированной питательной средой (ОПС), состав которой был определен на основании эксперимента с использованием дисперсионного анализа. Полученные результаты свидетельствуют, что в отличие от стандартных условий, использование трехвалентного железа, ОПС и высоких значений окислительно-

восстановительного потенциала позволяют сократить срок процесса выщелачивания, повысить степень извлечения германия и других металлов от 2 до 5 раз. Кроме того преимуществом проведения выщелачивания с ОПС является отсутствие ионов железа, которые являются примесью и мешают при дальнейшем сорбционном извлечении германия из полиметаллических растворов для получения германиевого концентрата. Таким образом, определены оптимальные параметры процесса бактериального выщелачивания металлов, которые позволяют их использовать в зависимости от условий и необходимости получения целевых металлов из породных отвалов.

Ключевые слова: породные отвалы, мезофильная ассоциация ацидофильных хемолитотрофных бактерий, выщелачивающие растворы, окислительно-восстановительный потенциал.

Вступ. Основная проблема топливно-энергетического комплекса (ТЭК) Украины заключается во все нарастающих количествах отходов добычи и переработки природного топлива – отвалов после обогащения углей, золошлаков и золоуносов после сжигания углей. Эти отходы накапливаются в больших количествах, занимают плодородные земли, аккумулируются в почвах и грунтовых водах, что создает угрозу природной среде [1, 2]. Ярким примером техногенных отходов ТЭК являются породные отвалы центральной обогатительной фабрики (ЦОФ) «Червоноградская» ПАТ «Львовская угольная компания» Львовско-Волынского угольного бассейна (ЛВУБ). ЦОФ обогащает уголь шахт ЛВУБ гравитационным и флотационным методами, является самой большой обогатительной фабрикой в Европе. В результате обогащения угля образуются твердые отходы в количестве 1,8 тыс т/год; эти отходы отнесены к 4 классу опасности [3, 4]. При этом техногенные отходы предприятий ТЭК являются нетрадиционными источниками ценных компонентов, так как в их состав входят редкие металлы, в частности, германий [5]. Однако извлечение металлов из породных отвалов традиционными пиро- и гидрометаллургическими методами экономически невыгодно и экологически

неэффективно [6]. Для решения вопроса об извлечении металлов из породных отвалов необходимы современные технологии, которые позволят одновременно решить несколько задач: получить ценные компоненты из отходов и снизить их негативное биологическое действие на окружающую среду. Одним из современных подходов к решению этой проблемы является применение биогеотехнологических методов, основанных на использовании микроорганизмов различных таксономических групп. Для успешного применения бактериального выщелачивания важно знать состав и окислительную активность природной микробиоты. В природных сульфидных рудах и техногенных отходах доминируют аборигенные сообщества ацидофильных хемолитотрофных бактерий, которые играют ведущую роль в окислении серо- и железосодержащих соединений [7, 8]. В то же время разнообразие, количественное соотношение различных групп микроорганизмов и их способность выщелачивать металлы из техногенных отходов остается одной из нерешенных задач.

Целью работы было определение химического и микробиологического состава отходов флотационного обогащения углей на ЦОФ «Червоноградская», а также разработка и усовершенствование метода бактериального выщелачивания металлов.

Материалы и методы. Исследования проводили с отвалами обогащения углей ЦОФ «Червоноградская» ЛВУБ. Количественный анализ твердых субстратов осуществляли на атомно-эмиссионном спектрометре ЭМАС-200 ССД. Химический анализ выщелачивающих растворов на содержание металлов определяли методом спектроскопии атомной абсорбции на приборах ААС-1 и С-115ПК Selmi [9]. Для измерения окислительно-восстановительного потенциала (Eh, мВ) и рН использовали электрохимическую ячейку [10]. Измерения проводили при помощи рН-метра InoLab. Граница основной абсолютной ошибки не превышала $\pm 0,05$ (для рН) и ± 5 мВ (для Eh).

Количественный и качественный состав специфического микробного сообщества породных отвалов ЦОФ ЛВУБ определяли методами

накопительных культур на стандартных питательных средах. Гетеротрофные бактерии выделяли на среде Горбенко, силикатные бактерии – на среде А-27, нейтрофильные тионовые – на среде Бейеринка, сульфатредуцирующие с использованием сред 815, 866 и 195, мезофильные ацидофильные хемолитотрофные бактерии выделяли на средах 9К и 882, умеренно термофильные – на среде 9К* [11-13].

Бактериальное выщелачивание проводили чановым методом в стационарных условиях при температуре $32,0 \pm 0,5$ °С, $\text{pH} \leq 2,0$, соотношении твердой фазы (субстрата) и жидкой (выщелачивающего раствора) Т:Ж=1:10 в течение трех суток; эти параметры были постоянными для всех вариантов опытов. К переменным параметрам проведения бактериального выщелачивания отнесены: стандартные условия с использованием среды 9К и двухвалентного железа в концентрации $44,5$ г/дм³ (оптимальная для извлечения металлов); использование среды 9К и трехвалентного железа в концентрации $15,0$ г/дм³ (оптимальна для роста бактерий); использование оптимизированной среды, полученной путем математического моделирования (состав ОПС, г/дм³: KH_2PO_4 – 1,0, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 2,0, KCl – 0,1, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,5, NH_4Cl – 0,5, тиосульфат – $5,0$ г/дм³); использование среды 9К и двухвалентного железа в концентрации $44,5$ г/дм³ в электрохимической ячейке при высоком наложенном Eh (0,650 В). Сконструированная электрохимическая ячейка имела общий объем 30,0 мл, что не позволяло проводить выщелачивания дольше, чем трое суток [14].

Статистическую обработку полученных результатов проводили стандартными методами; достоверность полученных результатов оценивали по критерию Стьюдента.

Результаты и их обсуждение. Комплексный минералогический и химический анализы породных отвалов свидетельствуют о том, что они состоят из фаз SiO_2 (56,0 %), Al_2O_3 (23,7 %), Fe_2SO_4 (10,18 %), FeS (до 1,0 %), которые формируют достаточно стойкие алюмосиликаты, сульфидные и оксидные структуры. Содержание основных металлов в породных отвалах, их

промышленные и предельно-допустимые концентрации (по валовой форме) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание металлов в породных отвалах ЦОФ «Червоноградская»

Элемент	Класс опасности	ПДК для почв, мг/кг	Промышленные концентрации, мг/кг	Обнаруженные концентрации, мг/кг
Медь	2	33,0	45,0-60,0	89,1
Цинк	1	55,0	65,0-70,0	62,1
Марганец	3	$1,5 \cdot 10^3$	$850,0-10^3$	$44,5 \cdot 10^3$
Свинец	1	32,0	18,0-22,0	66,4
Никель	2	20,0	80,0-120,0	79,5
Кадмий	1	0,5	45,0-55,0	3,6
Железо	-	$3,7 \cdot 10^3$	$(1,5-2,0) \cdot 10^3$	$73,9 \cdot 10^3$
Галлий	-	данных нет	10,0-15,0	12,1
Германий	-	данных нет	5,0-7,0	25,8

Полученные результаты позволяют считать исследуемые техногенные отходы сложным минеральным сырьем, содержащим значительное количество токсичных металлов, в разы превышающее их ПДК, что подтверждает их экологическую опасность. Содержание ценных компонентов в отходах, в том числе редких металлов – германия и галлия – выше их промышленных концентраций. Полученные данные позволяют отнести исследуемое минеральное сырье к нетрадиционным источникам ценных компонентов.

Проведенные микробиологические исследования позволили обнаружить в породных отвалах широкое разнообразие природной микробиоты (рис. 1).

В породных отвалах обнаружены гетеротрофные споро- и неспорообразующие бактерии. Среди спорообразующих выявлены так называемые силикатные бактерии, которые разрушают кварц, алюмосиликаты, силикаты. Результаты микробиологических исследований коррелируют с данными химического анализа, согласно которым в породных отвалах обнаружено 56,0 % SiO₂. В литературе имеются единичные упоминания о способности силикатных бактерий разрушать соединения силикатов и

алюмосиликатов в природных рудах [15]; экспериментальных данных о разрушении силикатными бактериями разных групп силикатов в техногенных отходах практически нет. Однако исследования, проведенные авторами, показали возможность участия силикатных бактерий в разрушении породных отвалов [16]. В составе микробиоценоза породных отвалов впервые обнаружены нейтрофильные тионовые и сульфатредуцирующие бактерии; об их способности выщелачивать металлы данных нет.

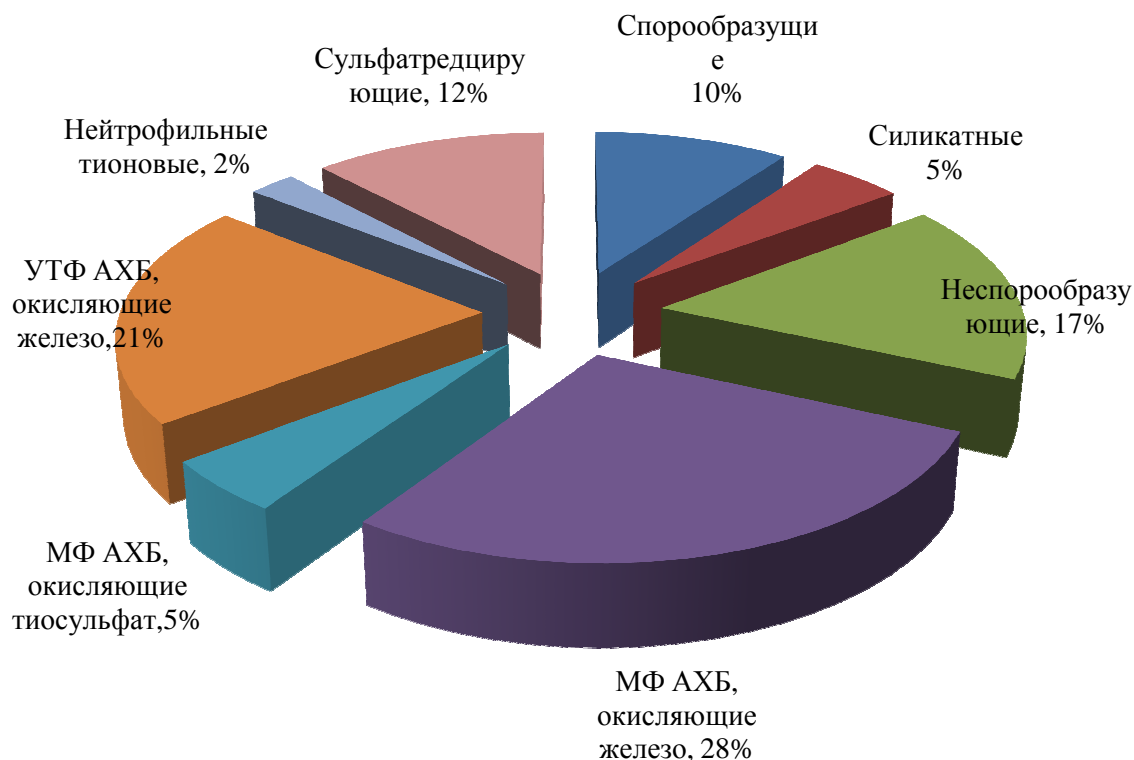


Рис. 1. Состав микробной ассоциации породных отвалов ЦОФ «Червоноградская»

Численный перевес в составе исследуемого микробиоценоза принадлежит АХБ, мезофильным и умеренно термофильным, способным окислять железо и тиосульфат. Согласно полученным результатам, эти бактерии могут быть представителями родов *Acidithiobacillus*, *Lehtospirillum* и *Sulfobacillus*.

Развитие накопительных культур различных групп микроорганизмов сопровождалось переходом металлов из твердой фазы в раствор, что подтверждено данными химического анализа. Сравнение полученных

результатов свидетельствует о том, что наиболее эффективной является мезофильная ассоциация АХБ, окисляющая железо.

В связи с этим определение оптимальных параметров выщелачивания металлов из породных отвалов ЦОФ проводили с данной группой бактерий, входящей в состав собственной микробиоты исследуемых техногенных отходов. Полученные результаты представлены на рис. 2.

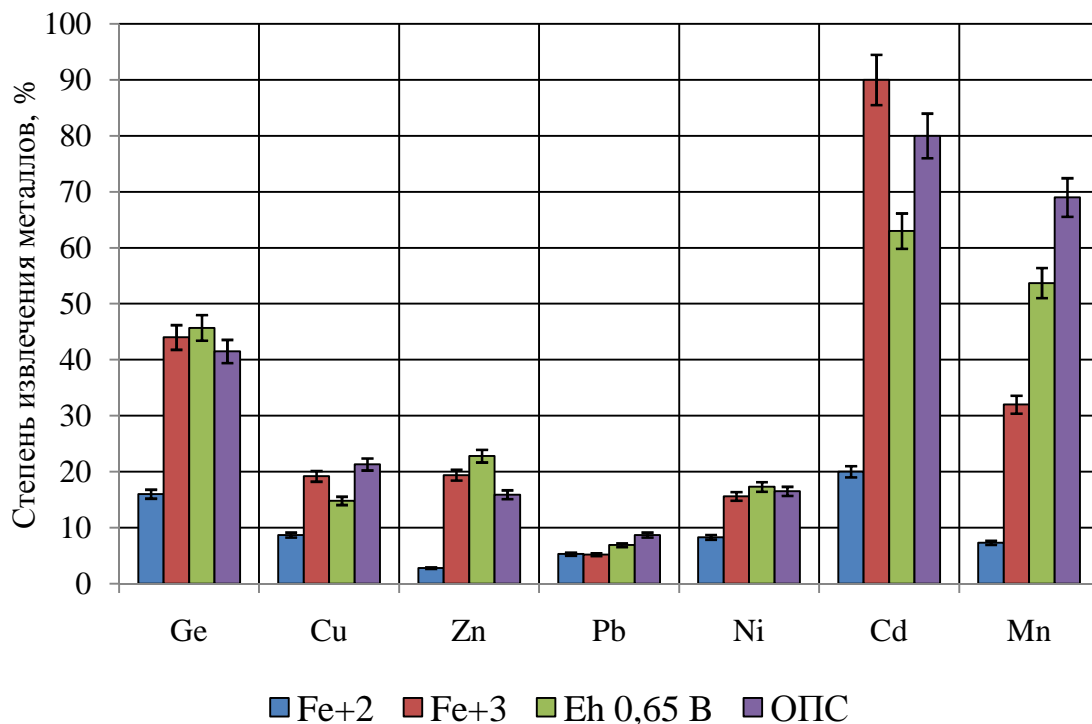


Рис. 2. Степень извлечения металлов из породных отвалов ассоциацией мезофильных АХБ при различных условиях выщелачивания

В стандартных условиях выщелачивание металлов из сульфидных руд проводят на среде 9К с двухвалентным железом [17]. Однако извлечение металлов из такого сложного минерального сырья как породные отвалы в стандартных условиях не достаточно эффективно (рис. 2). К одному из методических подходов оптимизации биотехнологического процесса выщелачивания металлов относится использование сильного окислителя, которым является трехвалентное железо. В условиях нашего эксперимента добавление $Fe_2(SO_4)_3$ к минеральному фону среды 9К приводило к возрастанию

степени извлечения металлов в 2,0–5,0 раз. Повышение эффективности выщелачивания металлов в присутствии трехвалентного железа можно объяснить тем, что скорость микробного окисления двухвалентного железа ниже, чем скорость восстановления трехвалентного [18].

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) бактериальной жидкости является одним из физико-химических параметров, который может влиять на активность микробных культур. Главными факторами, которые определяют значение ОВП, являются показатели pH, концентрация потенциалобразующих веществ (в нашем случае – ионы железа) и содержание кислорода. В условиях наших экспериментов количество кислорода ограничивалась его содержанием в выщелачивающем растворе и в воздушном объеме биореактора, во всех экспериментах $\text{pH} \leq 2,0$. Поэтому изменение ОВП в наших опытах связано с концентрацией Fe^{+2} или Fe^{+3} , т.е. равновесием $\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+3}$. Экспериментальным путем установлено, что Eh раствора химического двухвалентного железа в концентрации 44,5 г/дм³ соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ соответствует 0,25 В, а раствора химического трехвалентного железа в концентрации 15,0 г/дм³ соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,65 В [19].

Известно, что уровень перехода металлов в раствор из твердой фазы тем выше, чем больше значение Eh. Так, по данным Каравайко Г. И., наиболее эффективное извлечения металлов происходит в интервале значений Eh от 0,58 до 0,75 В при использовании двухвалентного железа и концентрации 44,5 г/дм³ [12]. Поэтому в следующей серии экспериментов бактериальное выщелачивание металлов из породных отвалов проводили в разработанной и запатентованной двухкамерной трехэлектродной электрохимической ячейке при постоянном поддержании Eh на уровне 0,65 В [16]. Переход металлов в раствор был выше, чем в стандартных условиях и незначительно отличался от результатов, полученных при использовании трехвалентного железа. Можно предположить разрушение кристаллической решетки породных отвалов под влиянием высоких значений Eh, что способствует повышению степени извлечения металлов. Теоретически допустимо, что при увеличении срока

выщелачивания более трех суток степень извлечения металлов будет возрастать.

Результаты, которые получили при использовании ОПС свидетельствуют о повышении степени извлечения металлов по сравнению со стандартными условиями. При этом показатели перехода металлов в раствор сопоставимы с результатами, полученными при использовании трехвалентного железа и проведением биотехнологического процесса с высоким Eh. К преимуществам использования ОПС можно отнести сокращение времени выщелачивания, а также возможность избежать использования соединений железа, которые значительно снижают эффективность дальнейшего сорбционного извлечения германия из полученных коллективных полиметаллических растворов.

Приведенные данные позволяют рекомендовать (в зависимости от условий и необходимости получения целевых металлов) проведение процесса бактериального выщелачивания металлов из породных отвалов с использованием различных питательных сред и источников энергии: ОПС с тиосульфатом; среда 9К з 15,0 г/дм³ Fe₂(SO₄)₃·7H₂O; среда 9К з 44,5 г/дм³ FeSO₄·7H₂O с наложенным постоянным потенциалом Eh=0,65 В. С помощью авторской запатентованной двухкамерной трехэлектродной электрохимической ячейки установлена возможность проведения процесса биовыщелачивания с наложенным повышенным постоянным потенциалом Eh = 0,65 В. Это позволяет за трое суток достичь извлечения германия более чем на 90 %. Преимуществом проведения выщелачивания с ОПС является отсутствие ионов железа, которые являются примесью и мешают при дальнейшем сорбционном извлечении германия из полиметаллических растворов для получения германиевого концентрата.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Язиков Е. И. Эколого-геохимическая характеристика отходов горнодобывающего предприятия, их токсичности и воздействия на почвы / Е. И. Язиков, С. В. Азарова // Горный журнал. – 2003. – № 11. – С. 61–64.
2. Комплексная оценка отходов углеобогащения с точки зрения их фитотоксичности, возможности вторичной переработки и детоксикации / Блайда И.А., Баранов В.И., Васильева Т.В. и др. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2012. – № 2. – С. 37–43.
3. Методика встановлення і використання екологічних нормативів якості поверхневих вод суші та естуарій в Україні / Романенко В.Д., Жукинський В.М., Оксіук О.П. та ін. – К.: Мін-во екології та природ. ресурс. України, 2001. – 48 с.
4. Сторожук В. М. Промислова екологія / Сторожук В. М., Батлук В. А., Назарук М. М. – Львів: Укр. академія друкарства, 2005. – 547 с.
5. Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. К. А. Большакова – М.: Высшая школа, 1976. – Т. 1. – 368 с.; Т. 2. – 360 с.
6. Целыковский Ю.К. Экологические и экономические аспекты утилизации золошлаков ТЭС / Ю.К. Целыковский // Энергия. – 2006. – № 4. – С. 27–34.
7. Состав бактериальных сообществ в отвалах сульфидных никелевых руд / Вайнштейн М. Б., Вацурина А. В., Соколови С. Л. др. // Микробиология. – 2011. – Т.80., № 4. – С. 560–567.
8. Разнообразие сообществ ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов в природных и техногенных экосистемах / Т.Ф. Кондратьева, Т.А. Пивоварова, И.А. Цаплина и др. // Микробиология. – 2012. – Т. 81, № 1. – С. 3–27.
9. Хавезов И. Атомно-абсорбционный анализ / И. Хавезов, Д. Цалев. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
10. Пат. 104788 UA. Спосіб виготовлення двокамерної триелектродної електрохімічної комірки // Джамбек О.А., Джамбек О.І., Блайда І.А., Іваниця В.О., Васильєва Т.В. Бюл. № 4. Заявл. 05.05.2015. Опубл. 25.02.2016.

11. Герхард Ф. Методы общей бактериологии. Т. 2. / Герхард Ф. – М.: Мир, 1984. – 265 с.
12. Каравайко Г. И. Практическое руководство по биогeотeхнологии металлов / Г. И. Каравайко. – М.: АН СССР, 1989. – 371 с.
13. Современная микробиология. Прокариоты / под ред. Й. Ленгелера, Г. Дрекса, Г. Шлегеля. Перевод с англ. / под ред. А.И. Нетрусова. – М.: Мир, 2005. – Т. 2. – С. 178–180.
14. Электрохимическое исследование окислительно-восстановительных процессов, протекающих при химическом выщелачивании металлов / [Джамбек А.А., Джамбек О.И., Блайда И.А и др.] // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, Вип. 1 (45). – С. 39–43.
15. Александров В.Г., Зак Г.А. Бактерии, разрушающие алюмосиликаты (Силикатные бактерии) // Микробиология. – 1950. – Т. 19, №2. – С. 97–108.
16. Пат. 104268 UA, МПК С22В 15/00, С22В 3/18. Спосіб двостадійного біовилуговування галію і германію / Блайда І.А., Васильєва Т.В., Семенов К.І., Баранов В.І., Іваниця В.О. Бюл. № 2. Заявл. 02.06.2015. Опубл. 25.01.2016.
17. Кузякина Т. И. Биотехнология извлечения металлов из сульфидных руд / Кузякина Т. И., Хайнасова Т. С., Левенец О. О. // Вестник наук о Земле. – 2008. – Т. 60, Вып. 12. – С. 76–85.
18. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature / [Rodriguez Y., Ballester A., Blazquez M.L. et al.] // Hydrometallurgy. – 2003. – V. 71. – P. 37–46.
19. Определение рН и окислительно-восстановительного потенциала для процессов химического и бактериального выщелачивания / [Джамбек А. А., Джамбек О. И., Блайда И. А., Васильева Т. В.] // Тез. доп. ХІХ Української конф. з неорганічної хімії. – Одеса, 2014. – С. 159.

**ВДОСКОНАЛЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ
ВИЛУГОВУВАННЯ МЕТАЛІВ ІЗ ТЕХНОГЕННИХ ВІДХОДІВ
МЕЗОФІЛЬНОЮ АСОЦІАЦІЄЮ АЦИДОФІЛЬНИХ ХЕМОЛІТОТРОФНИХ
БАКТЕРІЙ**

**І. А. БЛАЙДА, О. І. ДЖАМБЕК, Т. В. ВАСИЛЬЄВА,
С. В. ВОДЗИНСЬКИЙ, Л. І. СЛЮСАРЕНКО**

*Біотехнологічний науково-навчальний центр
Одеського національного університету імені І.І. Мечникова*

В статті наведені результати удосконалення стандартних параметрів процесу бактеріального вилугування металів, які дозволяють скоротити термін проведення технологічного процесу та підвищити ефективність вилучення германію та інших корисних компонентів. Для цього було здійснено мінералогічний і хімічний аналізи породних відвалів; встановлено склад і вилуговуючий потенціал основних груп мікроорганізмів породних відвалів. Бактеріальне вилугування проводили з мезофільною асоціацією ацидофільних хемолітотрофних бактерій, які відрізняються високим рівнем вилуговуючого потенціалу. Визначення оптимальних параметрів біотехнологічного процесу проводили при використанні стандартного середовища 9К з двовалентним залізом у якості джерела енергії, зокрема при постійних підвищених значеннях окислювально-відновлювального потенціалу на рівні 0,650 В, з тривалентним залізом у якості окиснювача, а також з оптимізованим поживним середовищем (ОПС), склад якого було визначено на підставі експерименту з використанням дисперсійного аналізу. Результати, які отримано, свідчать, що на відзнаку від стандартних умов, використання тривалентного заліза, ОПС та високих значень окислювально-відновлювального потенціалу дозволяють скоротити термін процесу вилугування, підвищити ступень вилучення германію та інших металів від 2 до 5 разів. Крім того перевагою проведення вилугування з ОПС є відсутність іонів заліза, які є домішкою і заважають

при подальшому сорбційному вилученні германію з поліметалевих розчинів для отримання германієвого концентрату. Таким чином, визначені оптимальні параметри процесу бактеріального вилуговування металів, що дозволяють їх використовувати в залежності від умов і потреб отримання цільових металів з породних відвалів.

Ключові слова: породні відвали, мезофільна асоціація ацидофільних хемолітотрофних бактерій, вилуговуючі розчини, окислювально-відновлювальний потенціал.

IMPROVEMENT OF METALS LEACHING OPTIMAL PARAMETERS FROM TECHNOGENIC WASTE DUMPS WITH USING MESOPHILIC ASSOCIATION OF ACIDOPHILIC CHEMOLITHOTROPHIC BACTERIA

***I. A. BLAYDA, O. I. DZHAMBЕК, T. V. VASYLIEVA, S. V. VODZINSKII,
L. I. SLIUSARENKO***

*Biotechnological Research and Training Centre of
I.I. Mechnikov Odessa National University, Ukraine*

The results of improving the standard parameters of the process of bacterial leaching of metals, which allow to shorten the term of carrying out technological process and increase the efficiency of the extraction of germanium and other useful components are provided in article. To achieve the goal the mineralogical and chemical analysis of waste dumps have been made and the composition and leaching potential of the main groups of microorganisms of waste dumps were established also. Bacterial leaching was carried out using the mesophilic association of acidophilic chemolithotrophic bacteria, which are characterized by a high level of leaching activity. To determine the optimal parameters of the biotechnological process were compared results obtained with used: standard 9K medium with ferrous iron as an energy source; at constant elevated values of the oxidation-reduction potential at the level of 0.650 V; with ferric iron as an oxidizing agent, and using an

optimized nutrient medium (OPM), the composition of which has been determined on the basis of mathematical optimization. The obtained results showed, that the using of ferric iron, OPM and elevated values the oxidation-reduction potential allow to shorten the term of leaching process and increase the recovery of germanium and other metals by 2 to 5 times. Moreover, the advantage of leaching with OPM is the absence of iron ions, which are an impurity and interfere with further sorption recovery of germanium from polymetallic solutions to produce germanium concentrate. Thus, optimum process parameters of bacterial leaching of metals, allows using them depending on the conditions and needs receiving of the targets metals from waste dumps.

Key words: *waste dumps, mesophilic association of acidophilic chemolithotrophic bacteria, leaching solutions, oxidation-reduction potential.*