

УДК 606:662.7:[546.3+504]  
МРНТИ 62.01.91  
<https://doi.org/10.31643/2018/6445.27>

Комплексное использование  
минерального сырья. № 4. 2018.  
ISSN 2616-6445 (Online), ISSN 2224-5243 (Print)

И. А. БЛАЙДА\*, Т. В. ВАСИЛЬЕВА, Л. И. СЛЮСАРЕНКО, И. Н. БАРБА, С. В. ВОДЗИНСКИЙ

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, Одесса, Украина  
\*e-mail: [iblayda@ukr.net](mailto:iblayda@ukr.net)

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТВАЛОВ УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ С ЦЕЛЬЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Received: 21 August 2018 / Peer reviewed: 18 September 2018 / Accepted: 01 October 2018

**Резюме.** В статье обсуждаются результаты по определению путей интенсификации технологических параметров процесса биовыщелачивания отвалов углеобогащения, направленных на максимальное извлечение редких металлов за минимально короткий срок путем активизации деятельности аборигенной ассоциации микроорганизмов. В работе использовали современные и классические методы исследования: атомно-абсорбционный, спектральный, метод математического планирования эксперимента, адаптированного для плана на греко-латинских квадратах и др. Для измерения окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и pH использовали потенциометрический метод и авторскую запатентованную электрохимическую ячейку. Рекомендовано проведение процесса бактериального выщелачивания германия и галлия из отвалов углеобогащения с использованием различных питательных сред и условий (по мере убывания их эффективности): питательная среда оптимального состава (ОПС), полученная методом математического планирования эксперимента; среда 9К с 44,5 г/дм<sup>3</sup> FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O при Eh=0,65 В; среда 9К с 15,0 г/дм<sup>3</sup> Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O; среда 9К с 44,5 г/дм<sup>3</sup> FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Это позволяет за 4–7 сут. биовыщелачивания извлекать из отвалов углеобогащения германий и галлий на 81,5–93,5 % и 75,5–89,5 % соответственно в зависимости от условий. Рекомендовано для повышения эффективности добавлять к ОПС бактериальный препарат, полученный на основе ассоциации штаммов *Acidithiobacillus ferrooxidans* Lv black 37 и *Acidithiobacillus ferrooxidans* Lv ted 9, изолированных из отвалов обогащения угля. Предложена технологическая схема и приведены результаты испытаний разработанной биотехнологии в укрупненном масштабе на экспериментальном стенде из трех последовательных каскадных чановых установок с использованием ОПС и бакпрепарата. Показана ее высокая эффективность и возможность получения экологически безопасных и перспективных для дальнейшего использования отвалов, а также германийсодержащих растворов, пригодных для дальнейшей переработки с целью получения концентрата редкого металла.

**Ключевые слова:** отвалы углеобогащения, аборигенная ассоциация микроорганизмов, германий, галлий, биовыщелачивание

**Введение.** Деятельность предприятий по добыче и переработке минерального сырья связана с продуцированием огромного количества выбросов, нарушающих равновесие экосистем. Особое место в этом сегменте занимают отходы от деятельности предприятий топливно-энергетического комплекса, в частности, отвалы углеобогащения. При этом их можно рассматривать как перспективное техногенное сырье со значимыми для комплексного извлечения концентрациями таких ценных металлов как германий, галлий, скандий, бериллий и др. Одним из перспективных, интенсивно развивающихся направлений переработки природного и техногенного сырья являются биотехнологические методы с участием микроорганизмов различных физиологических групп. Несмотря на то, что эти

процессы уже заняли прочную позицию в мировой практике, они способны конкурировать на сегодня с традиционными технологиями только в отраслях цветной металлургии, связанных с добычей и переработкой сульфидного (медного, уранового, цинкового, никелевого, золотосодержащего) сырья [1–4]. В литературе отсутствуют данные о разработках биотехнологических подходов к переработке техногенного сырья, в частности, отвалов углеобогащения, для извлечения редких металлов.

Предлагаемая авторами биотехнология переработки отвалов углеобогащения Львовско-Вольнского угольного бассейна Украины с попутным извлечением германия предусматривает использование полезных окислительных свойств аборигенного микробного сообщества отвалов,

которое формируется в исследуемых экосистемах под влиянием определенных техногенных и природных факторов в процессе образования, складирования и хранения. Разработке биотехнологии предшествовал комплекс исследований биологических и физико-химических свойств исходного субстрата, его аборигенного консорциума микроорганизмов, выделение и идентификация штаммов чистых культур с наиболее выраженными практически полезными свойствами, а также установление оптимальных параметров и контроля стадий технологии с использованием современных математических методов [5-7].

Целью работы являлось определение путей интенсификации технологических параметров процесса биовыщелачивания отвалов углеобогащения, направленных на максимальное извлечение из них редких металлов за минимально короткий срок.

**Экспериментальная часть.** Объектом исследования являлись отвалы, образующиеся в результате обогащения угля шахт Львовско-Волынского угольного бассейна гравитационными и флотационными методами. Пробы отбирали в июне 2014 года из поверхностного слоя отвалов со сроком накопления более 5 лет до глубины  $50 \pm 5$  см. В них присутствовала устойчивая сформированная аборигенная микробиота, представленная в основном гетеротрофными бактериями (в количестве  $(8,2 \pm 0,8) \times 10^7$  клеток/г) и ацидофильными хемолитотрофными бактериями (АХБ), как мезофильными (в количестве  $(3,7 \pm 0,7) \times 10^8$  клеток/г), так и умеренно термофильными (в количестве  $(9,4 \pm 0,5) \times 10^8$  клеток/г) [8]. Состав отвалов по основным компонентам, г/т: Ge –  $30,0 \pm 0,1$ ; Ga –  $22,4 \pm 0,1$ ; Al –  $(8,92 \pm 0,05) \cdot 10^3$ ; Fe –  $(128,3 \pm 0,1) \cdot 10^3$ ; Si –  $(104,2 \pm 0,1) \cdot 10^3$ ; Cu –  $78,90 \pm 0,05$ ; Zn –  $130,9 \pm 0,1$ ; Pb –  $57,92 \pm 0,05$ ; Ni –  $132,9 \pm 0,1$ ; S –  $(56,5 \pm 0,1) \cdot 10^3$ . Количественный анализ твердых субстратов осуществляли на атомно-эмиссионном спектрометре ЭМАС-200 CCD. Химический анализ растворов на содержание металлов осуществляли с применением метода спектроскопии атомной абсорбции на приборах ААС-1 (Германия) и С-115ПК (Selmi, Украина) [9]. Германий определяли экстракционно-фотометрическим методом на спектрофотометре DR 3900 HACH (HACH-LANGE, Германия) в виде германомолибденовой кислоты с предварительным экстракционным отделением примесей четыреххлористым углеродом [10]. Анализ на галлий осуществляли методом визуальной колориметрии с родамином С [11]. Для поддержания и измерения окислительно-восстановительного потенциала (Eh, мВ) и pH

использовали потенциометрический метод и авторскую запатентованную электрохимическую ячейку [12]. Величину pH измеряли с помощью универсального иономера ЭВ-74, а Eh – потенциостатического комплекса Пи50.1. В качестве индикаторных использовали стеклянный (для pH) и платиновый (для Eh) электроды.

Процесс биовыщелачивания проводили чановым методом при установленных оптимальных параметрах: соотношении Т:Ж=1:10, pH  $\leq 2,0$ , температуре  $30,0 \pm 2$  °С, периодическом перемешивании. В качестве выщелачивающего раствора использовали минеральный фон стандартной среды 9К состава, г/дм<sup>3</sup>:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 3,0;  $\text{MgSO}_4$  – 0,5; KCl – 0,1;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – 0,5;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  [13]. Основным источником энергии для активизации деятельности отдельных штаммов и аборигенной ассоциации АХБ отвалов служили ионы двухвалентного железа в виде соли  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией  $44,5$  г/дм<sup>3</sup>. Сравнивали окислительную активность аборигенной ассоциации отвалов, изолированного из нее штамма, идентифицированного как *Acidithiobacillus ferrooxidans* Lv red 9, а также штаммов, выделенных из других отходов ТЭК Украины и идентифицированных как *A.ferrooxidans* Lad 5, *A.ferrooxidans* Lv black 37, *A.ferrooxidans* Lad 27, *A.ferrooxidans* DTV 1. Соответствующие исследования проводили с типовым штаммом *A.ferrooxidans* ATCC 23270, выделенным из бурого угля шахт США и хранящимся в Американской коллекции типовых культур (Роквилл, штат Мертленд, США). Штаммы *A.ferrooxidans* и типовой *A.ferrooxidans* ATCC 23270, «неродные» по отношению к отвалу углеобогащения, были предварительно адаптированы к нему путем контактирования бактериальной суспензии соответствующего штамма в питательной среде 9К с субстратом при соотношении Т:Ж=1:10 в течение 72 ч. Контролем (К\*) служили стерильные субстраты с питательной средой без штаммов.

Достоверность полученных результатов оценивали по критерию Стьюдента. При определении содержания элементов в образцах относительное стандартное отклонение для трех повторяемых измерений не превышало 0,03-0,05.

**Обсуждение результатов.** Для улучшения показателей по извлечению металлов и сокращению времени процесса использовали различные приемы интенсификации – регулирование окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) в зоне реакции, варьирование состава питательных сред с использованием микроэлементов, окислителей и источников энергии, варианты аппаратурного

оформления (многостадийное, отъемно-доливное и др.).

При использовании для выщелачивания металлов из отвалов стандартного общеизвестного подхода - питательной среды 9К с Fe(II) в качестве источника энергии - окислителем выступает так называемое «биологическое» железо (III), спродуцированное с помощью бактерий из железа двухвалентного по реакции [2, 3]:



В связи с этим была проведена серия экспериментов по использованию в качестве

добавки к питательной среде 9К в качестве окислителя железа (III) в виде соли  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией 15,0 г/дм<sup>3</sup>. Поскольку скорость микробного окисления двухвалентного железа ниже, чем скорость восстановления трехвалентного, это может позитивно повлиять на показатели процесса, в частности, сократить его продолжительность [14]. На рисунке 1 приведены результаты по извлечению ценных (германий, галлий) и основного порообразующего металла – алюминия – из исследуемых отвалов выделенными штаммами, типовым штаммом и аборигенной ассоциацией на среде 9К в присутствии железа (II) и железа (III) в течение пяти суток контактирования.

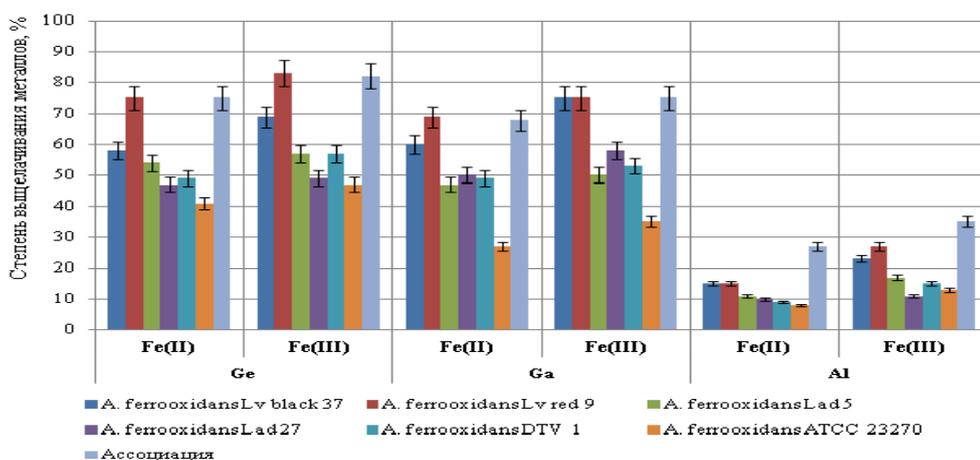


Рисунок 1 – Извлечение германия, галлия и алюминия из отвалов углеобогащения выделенными штаммами *A. ferrooxidans*, типовым *A. ferrooxidans* ATCC 23270 и аборигенной ассоциацией в присутствии железа (II) и железа (III) за пять суток контактирования

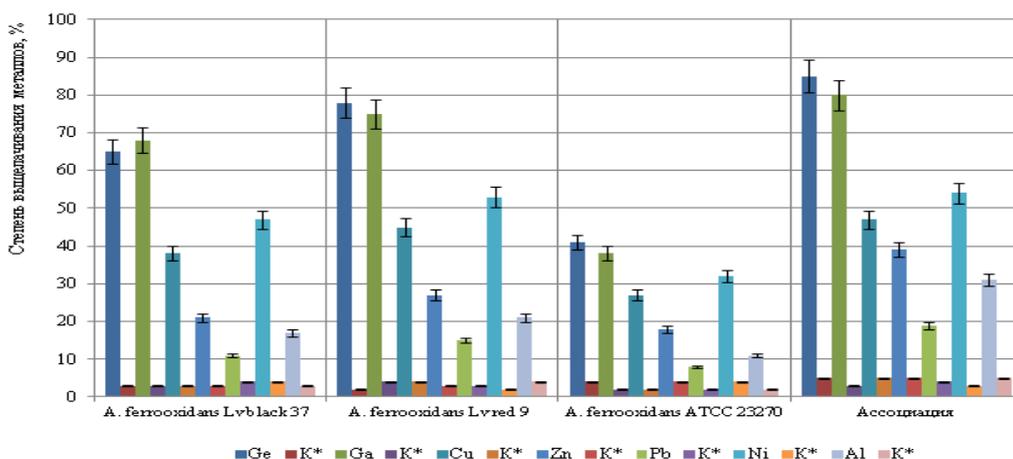


Рисунок 2 – Извлечение металлов из отвалов углеобогащения штаммами *A. ferrooxidans* Lv black 37, *A. ferrooxidans* Lv red 9, типовым *A. ferrooxidans* ATCC 23270 и аборигенной ассоциацией за семь суток контактирования

Основным полученным результатом, как и ожидалось, оказалось сокращение времени контактирования: с использованием железа (III) показатели по извлечению металлов из отвалов через пять суток соответствовали или даже незначительно превосходили показатели, достигнутые с использованием железа (II) в течение семи суток выщелачивания (рисунок 2). При этом следует учитывать меньшую концентрацию вносимого железа (III) по сравнению с железом (II), что является важным с точки зрения расхода реагентов, а также состава растворов после биовыщелачивания: железо является нежелательной макропримесью при сорбционном и экстракционном способах извлечения галлия и германия из полученных коллективных растворов. Следует отметить, что максимальную эффективность в отношении извлечения металлов проявляют аборигенная ассоциация микроорганизмов и «родной» штамм *A. ferrooxidans* Lv red 9, выделенный из отвалов углеобогащения с длительным (более 5 лет) сроком хранения.

Большое влияние на извлечение металлов из исходного сырья оказывает состав питательной среды, а именно, наличие источников фосфора и азота, необходимых для прироста биомассы аборигенной ассоциации и входящих в нее представителей микроорганизмов различных таксономических групп, а также наличие источников энергии для увеличения их активности. Поэтому определение оптимального состава питательной среды является важным вопросом с точки зрения интенсификации любого микробиологического процесса. Для этих целей широко используются математические методы. В наших исследованиях целевым параметром оптимизации было выбрано увеличение степени извлечения ценного металла германия в раствор за максимально короткий период времени. Для того, чтобы оптимизировать исследуемый биотехнологический процесс относительно этого параметра с учетом всех

возможных вариантов влияния факторов при минимальном количестве экспериментов, был использован метод математического планирования эксперимента, адаптированного для плана на греко-латинских квадратах, расчеты в котором основываются на дисперсионном анализе [15]. Формальное планирование эксперимента по определению состава оптимальной питательной среды (ОПС) проводили с четырьмя действующими факторами (компонентами питательной среды) на четырех уровнях (концентраций) в течение семи суток. В качестве четырех факторов – компонентов питательной среды, были выбраны стандартные при культивировании микроорганизмов различных таксономических групп источники фосфора и азота: А -  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; В –  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ; С –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; а также D – источники энергии/окислители ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  либо  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) [13, 16]. Уровни факторов приведены в таблице 1. В качестве дополнительных компонентов использовали следующие соли в концентрации, г/дм<sup>3</sup>: KCl - 1,0;  $\text{MgSO}_4$  - 0,5;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - 0,9; поскольку они также являются стандартными добавками при развитии различных микроорганизмов [13, 16].

Бактериальное выщелачивание металлов из отвалов обогащения угля проводили, как было описано ранее: при стационарном культивировании чановым методом; Т:Ж=1:10;  $\text{pH} \leq 2,0$ ; температура  $30,0 \pm 0,5$  °С в течение 7 сут. Все расчеты были выполнены в программе Excel. По результатам экспериментов был проведен анализ значимости уровня фактора на основании множественного рангового критерия Дункана для каждого дня эксперимента, проверки однородности дисперсий с помощью критерия Кохрена, а также значимости факторов по критерию Фишера. Значение критерия Фишера принимали как значимое на уровне 95,0 % ( $p=0,05$ ). Интерпретацию полученных результатов проводили как с математической, так и с биологической точек зрения.

Таблица 1 – Уровни факторов (г/дм<sup>3</sup>), которые использовали в дисперсионном анализе, адаптированном для плана на греко-латинских квадратах

Факторы	Концентрации компонентов факторов (г/дм <sup>3</sup> )			
	Уровень 1	Уровень 2	Уровень 3	Уровень 4
А - $\text{KH}_2\text{PO}_4$	0,0	1,0	2,0	3,0
В - $\text{K}_2\text{HPO}_4$	0,0	0,5	1,0	1,5
С - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,0	2,0	3,0	5,0
D – источники энергии/окислители	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 44,0	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 15,0	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5,0	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 30,0

В результате рекомендуемая комбинация факторов и их уровней A2B1C2D3 соответствовала составу ОПС, г/дм<sup>3</sup>: КН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub> – 1,0; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 2,0; КСl – 0,1; MgSO<sub>4</sub> – 0,5; NH<sub>4</sub>Cl – 0,5; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,0. Полученный новый состав ОПС позволил достичь извлечения германия из отвалов углеобогащения в раствор на 93,5% за четверо суток, чего невозможно было получить раньше. При этом биовыщелачивание протекает в результате запуска и активизации деятельности аборигенной мезофильной ассоциации ацидофильных хемолитотрофных бактерий. Показано, что их численность на рекомендованной ОПС за четверо суток достигает 10<sup>8</sup> кл/мл при соотношении Т:Ж=1:10.

Окислительно - восстановительный потенциал бактериальной жидкости является одним из физико-химических параметров, который может влиять на активность микробных культур. Главными факторами, которые определяют значение ОВП в зоне реакции, являются показатели рН, концентрация потенциалобразующих веществ и содержание кислорода. В условиях наших экспериментов при постоянстве количества кислорода в воздушном объеме биореактора и поддержании рН≤2,0 изменение ОВП было связано с концентрацией Fe<sup>+2</sup> и Fe<sup>+3</sup>, т.е. равновесием Fe<sup>2+</sup> ↔ Fe<sup>3+</sup>. Экспериментальным путем было установлено, что Eh раствора соли двухвалентного железа в виде FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O с концентрацией 44,5 г/дм<sup>3</sup> соответствует 0,25 В, а раствора соли трехвалентного железа в виде Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O с концентрацией 15,0 г/дм<sup>3</sup> - 0,65 В.

Известно, что уровень перехода металлов в раствор из твердой фазы тем выше, чем больше значение Eh: наиболее эффективное извлечения металлов происходит в интервале значений Eh от 0,58 до 0,75 В при использовании двухвалентного железа в виде соли FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O с концентрацией 44,5 г/дм<sup>3</sup> [13, 16]. Для того чтобы максимально использовать потенциал собственной мезофильной ассоциации АХБ, провели серию экспериментов по бактериальному выщелачиванию металлов из отвалов обогащения угля при различных условиях выщелачивания с использованием:

1 – среды 9К и железа (II) в виде FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O с концентрацией 44,5 г/дм<sup>3</sup> без наложения потенциала;

2 – среды 9К и железа (III) в виде Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O с концентрацией 15,0 г/дм<sup>3</sup> без наложения потенциала;

3 – среды 9К и железа (II) в виде FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O с концентрацией 44,5 г/дм<sup>3</sup> с наложенным потенциалом;

4 – ОПС, полученной методом математического планирования эксперимента.

Выщелачивание без наложения потенциала проводили, как описывалось ранее. Эксперименты с наложенным потенциалом проводили в авторской электрохимической ячейке при постоянном поддержании Eh на уровне 0,65 В. Процесс вели в течение четырех суток, как это было рекомендовано при оптимизации математическими методами, соотношение фаз поддерживали Т:Ж=1:10. Результаты приведены на рисунке 3.

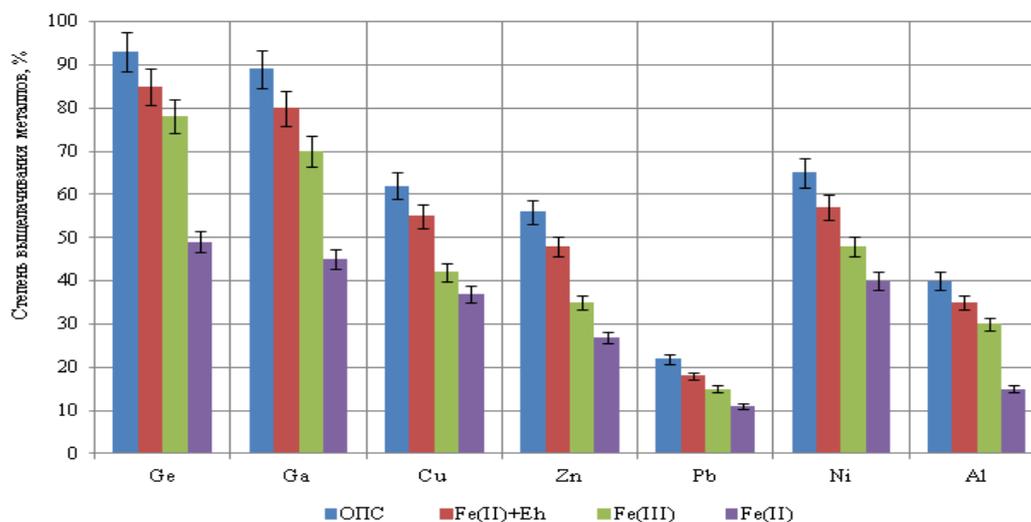


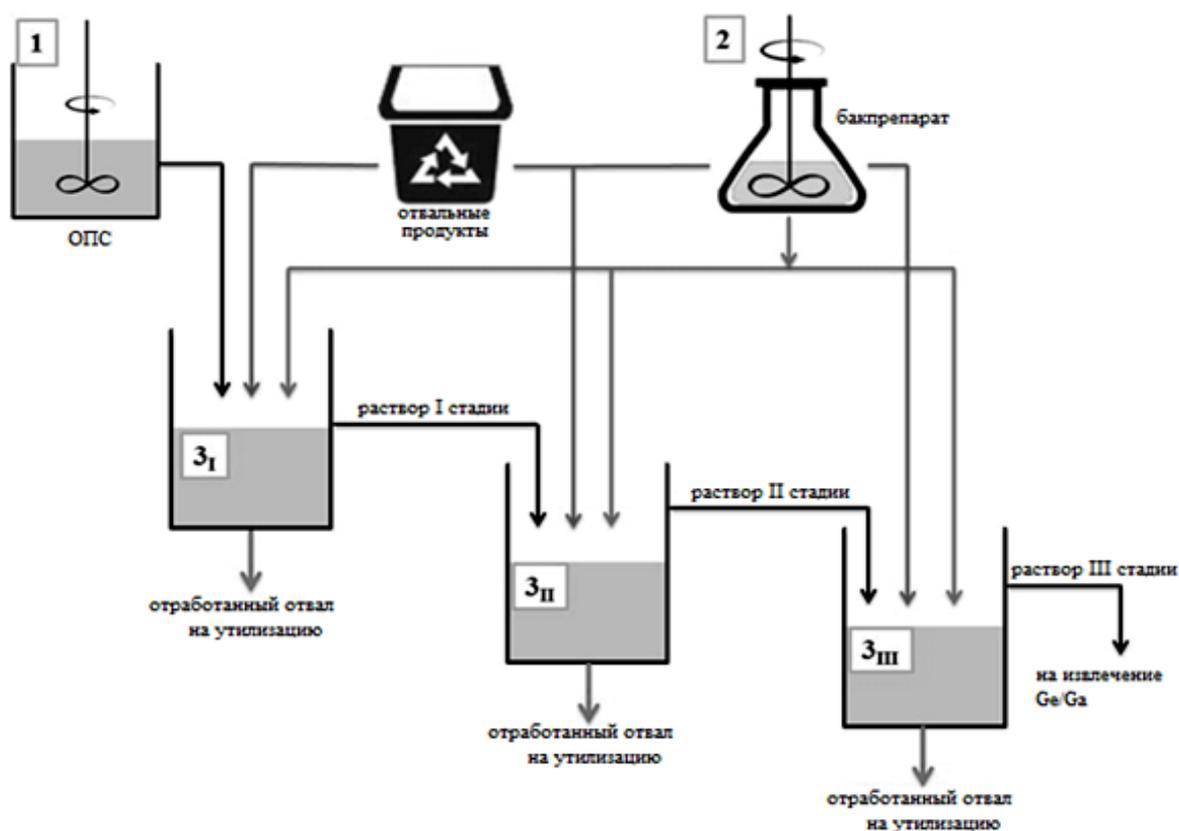
Рисунок 3 – Степень извлечения металлов из отвалов обогащения углей мезофильной ассоциацией АХБ при различных условиях выщелачивания за четверо суток контактирования

Приведенные данные позволяют рекомендовать проведение процесса бактериального выщелачивания германия из отвалов углеобогащения с использованием различных питательных сред и условий (по мере убывания их эффективности): ОПС; среда 9К з 44,5 г/дм<sup>3</sup> FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O при Eh=0,65 В; среда 9К з 15,0 г/дм<sup>3</sup> Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O; среда 9К з 44,5 г/дм<sup>3</sup> FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O без наложенного потенциала. Преимуществом проведения выщелачивания с ОПС, в состав которой в качестве источника энергии входит тиосульфат, является отсутствие вносимых ионов железа - нежелательной примеси при дальнейшем сорбционном извлечении германия из полученных коллективных растворов на стадии получения германиевого концентрата.

Принципиальная технологическая схема переработки отвалов обогащения угля представлена на рисунок 4. Она прошла апробацию в укрупненном масштабе на

экспериментальном стенде, на котором был смоделирован цикл биологического выщелачивания отвалов углеобогащения на трех последовательных каскадных чановых установках. Результаты по осуществлению процесса с использованием только ОПС для запуска и активизации деятельности аборигенной мезофильной ассоциации АХБ полностью соответствовали полученным в лабораторных условиях. Однако использование оптимальной питательной среды и бактериального препарата, полученного на основе ассоциации штаммов *A.ferrooxidans* Lv black 37 и *A.ferrooxidans* Lv red 9, изолированных из отвалов обогащения угля, позволило провести процесс с максимальной эффективностью.

Бакпрепарат представлял собой жидкость желто-лимонного цвета с концентрацией жизнеспособных клеток бактерий  $(223,6 \pm 3,79) \times 10^8$  КУО/см<sup>3</sup> и оптической плотностью  $0,95 \pm 0,05$ .



- 1 - реактор с мешалкой для приготовления раствора ОПС для выщелачивания;  
 2 - термостатированный реактор с мешалкой для приготовления бактериального препарата (ферментер);  
 3I, 3II, 3III - каскад трех последовательных термостатированных биореакторов

Рисунок 4 – Технологическая схема переработки отвалов углеобогащения путем трехстадийного биовыщелачивания

Биореакторы 3<sub>I</sub>, 3<sub>II</sub>, 3<sub>III</sub> представляли собой эмалированные цилиндрические емкости, обогреваемые острым паром, диаметром 8 дм и высотой 12 дм. Средняя фракция исходного отвального продукта с размером частиц 5-7 мм и плотностью 1,5 кг/дм<sup>3</sup>, химический состав которого соответствовал данным таблицы 6, загружался в биореакторы 3<sub>I</sub>, 3<sub>II</sub>, 3<sub>III</sub> в количестве 20 кг (что обеспечивало высоту слоя 0,25-0,30 дм). Сюда же на первой стадии процесса в реактор 3<sub>I</sub> подавали 194 дм<sup>3</sup> раствора для выщелачивания оптимального состава (ОПС), приготовленного заранее в реакторе 1 и 6 дм<sup>3</sup> бактериального препарата (общий объем выщелачивающего раствора составлял 200 дм<sup>3</sup>). На следующих стадиях 2 и 3 в реакторах 3<sub>II</sub> и 3<sub>III</sub> в качестве раствора для выщелачивания поступали растворы предыдущих стадий (соответственно раствор стадии 1 и раствор стадии 2) с доведением до 200 дм<sup>3</sup> раствором из реактора 1. Раствор для выщелачивания с бакпрепаратом объемом 200 дм<sup>3</sup> образовывал слой над субстратом высотой 4 дм. Это обеспечивало соотношение Т:Ж=1:10 и оптимальную площадь контакта субстрата с раствором. Бакпрепарат в количестве 6 дм<sup>3</sup> (что соответствовало 3 об. %), заранее приготовленный в ферментере 2, подавали в биореакторы 3<sub>II</sub> и 3<sub>III</sub> на всех последующих стадиях процесса. Процесс на каждой из стадий вели при температуре 30,0±2,0 °С на протяжении семи дней. Раствор после 3-й стадии направляли на дальнейшие операции по выделению целевого металла, в данном случае, германия. Субстраты после первого

трехстадийного цикла биовыщелачивания по своему составу не достигали соответствия ПДК для почв, поэтому их подмешивали к основному отвальному продукту и направляли на второй цикл выщелачивания при тех же самых условиях. После двух циклов обработки содержание тяжелых металлов в субстратах значительно снижалось, что позволяло отправлять их на безопасное хранение и утилизацию. Раствор III-й стадии второго цикла добавляли к раствору для выщелачивания в реактор 1 в количестве не более 30 об. % на следующих стадиях. Все эти операции циклирования позволили получить максимально концентрированный по германию раствор и максимально обезвреженный техногенный субстрат.

Контроль за процессом осуществляли по изменению основных параметров: рН, Eh, количество микробных клеток в 1мл, концентрации металлов в растворе, плотность пульпы. В таблице 2 приведены результаты испытаний разработанной биотехнологии.

Состав полученного раствора (мг/дм<sup>3</sup>: Ge - до 3,05; Cu - 6,12; Ni - 7,32; Zn - 12,65; Pb - 3,98; Cd - 0,28; Mn - 564,1; Al - 6,92·10<sup>3</sup>; рН=1,7-2,4) позволяет направлять его на дальнейшую переработку методом ионного обмена для получения германиевого концентрата.

Исследование отработанных по разработанной биотехнологии отвалов подтвердило значительное снижение в них концентраций тяжелых металлов, что делает их экологически безопасными и перспективными для дальнейшего использования.

Таблица 2 – Концентрация металлов в растворах (мг/дм<sup>3</sup>) после биовыщелачивания отвалов углеобогащения при проведении испытаний разработанной биотехнологии на экспериментальном стенде

Продукт	Ge	Zn	Pb	Cu	Ni	Cd	Mn	Al, г/дм <sup>3</sup>
Р-рI ст. (цикл 1)	0,78±0,02	5,12±0,05	0,36±0,01	1,92±0,02	1,45±0,02	0,07±0,01	330,0±5,0	2,75±0,05
Р-рII ст. (цикл 1)	1,81±0,03	9,34±0,07	2,92±0,03	4,51±0,03	4,59±0,03	0,13±0,01	473,2±5,0	4,38±0,05
Р-рIII ст. (цикл 1)	3,05±0,05	12,65±0,10	3,98±0,03	6,12±0,05	7,32±0,05	0,28±0,02	564,1±5,0	6,92±0,08
Р-рI ст. (цикл 2)	0,54±0,02	3,12±0,05	0,32±0,01	0,78±0,01	1,15±0,02	0,09±0,01	276,4±5,0	1,34±0,05
Р-рII ст. (цикл 2)	0,98±0,02	5,45±0,05	1,15±0,02	1,15±0,02	2,34±0,03	0,12±0,01	356,5±5,0	4,15±0,05
Р-рIII ст. (цикл 2)	1,36±0,03	7,14±0,06	1,98±0,02	2,34±0,02	3,02±0,03	0,21±0,02	408,2±5,0	5,17±0,06

Следует отметить, что в процессе биовыщелачивания исследуемых субстратов за счет окислительной деятельности микроорганизмов аборигенной ассоциации происходит разрушение кристаллической структуры отвальных продуктов до мелкодисперсного состояния (рисунок 5), что делает обработанные субстраты удобными с точки зрения дальнейшего использования в качестве насыпного материала, для рекультивации земли и т.д. без предварительного измельчения.



а



б

Рисунок 5 – Внешний вид отвала углеобогащения: исходного (а); после биовыщелачивания при оптимальных параметрах (б)

**Выводы.** Проведенные исследования по определению путей интенсификации технологических параметров процесса биовыщелачивания отвалов углеобогащения, направленных на максимальное извлечение из них редких металлов за минимально короткий срок путем активизации деятельности аборигенной мезофильной ассоциации, позволили рекомендовать использование различных питательных сред и условий (по мере убывания их эффективности):

- питательная среда оптимального состава, г/дм<sup>3</sup>:  $\text{K}_2\text{PO}_4$  – 1,0;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 2,0;  $\text{KCl}$  – 0,1;  $\text{MgSO}_4$  – 0,5;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 0,5;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – 5,0. Обеспечивала извлечение германия и галлия из

отвалов в раствор на 93,5 и 89,5 % соответственно за четверо суток;

- среда 9К з 44,5 г/дм<sup>3</sup>  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  при наложенном потенциале  $E_h=0,65$  В. Обеспечивала извлечение германия и галлия из отвалов в раствор на 85,5 и 80,0 % соответственно за четверо суток;

- среда 9К з 15,0 г/дм<sup>3</sup>  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Обеспечивала извлечение германия и галлия из отвалов в раствор на 81,5 и 75,5 % соответственно за пять суток;

- среда 9К з 44,5 г/дм<sup>3</sup>  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  без наложенного потенциала. Обеспечивала извлечение германия и галлия из отвалов в раствор на 84,5 и 79,5 % соответственно за семь суток.

Добавление к оптимальной питательной среде бактериального препарата, полученного на основе ассоциации выделенных из микробной ассоциации отвалов штаммов *A.ferrooxidans* Lv black 37 и *A.ferrooxidans* Lv red 9 в количестве 3 об. %, позволило провести процесс с еще большей эффективностью, что имело важное значение при «переносе» технологии в укрупненные масштабы.

Проведенные испытания разработанной биотехнологии переработки отвалов углеобогащения в укрупненном масштабе на экспериментальном стенде из трех последовательных каскадных чановых установок с использованием ОПС и бакпрепарата подтвердили ее высокую эффективность и возможность получения экологически безопасных и перспективных для дальнейшего использования отвалов, а также германийсодержащих растворов, пригодных для дальнейшей переработки с целью получения концентрата редкого металла.

Таким образом, продемонстрирована реальная возможность применения современных микробных технологий для переработки не только природных руд и минералов, а и промышленных отходов, являющихся техногенным сырьем.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Толстов Е. А., Латышев В. Е., Лильбок Л. А. Возможности применения биогеотехнологии при выщелачивании бедных и упорных руд // Горный журнал. – 2003. – № 8. – С. 63 – 65.

2 Bosecker K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms // FEMS Microbiol. Rev. – 1997. – № 20. – P. 591–604. doi:10.1111/j.1574-6976.1997.tb00340.x

3 Brierley J.A. Expanding role of microbiology in

metallurgical processes // *Mining Engineering*. – 2000. – V. 52, – № 1. – P. 49 – 53.

4 Jingwei Wang, Jianfeng Bai, Jinqiu Xu, Bo Liang. Bioleaching of metals from printed wire boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* and their mixture // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 172, N 2-3. – P. 1100-1105. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.102

5 Blayda I., Vasyleva T., Slyusarenko L., Abisheva Z., Ivanytsia V. The germanium extraction from industrial wastes by microbiological methods // XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC 2012). – New Delhi, India, Sept. 24-28, 2012. – P. 550-558.

6 Блайда И.А., Васильева Т.И., Баранов В.И. Использование биогидрометаллургических технологий в решении проблем утилизации техногенных отходов с получением ценных металлов // Комплексное использование минерального сырья. – 2015. – №3. – С. 75-82.

7 Блайда И.А., Васильева Т.В., Джамбек О.И., Слюсаренко Л.И., Барба И.Н. Особенности физико-химических и биологических свойств отвалов углеобогащения в зависимости от времени накопления // Комплексное использование минерального сырья. – 2017. – №3. – С. 59-70.

8 Блайда И.А. Состав и активность бактериального сообщества отходов углеобогащения // *Biotechnologia Acta*. – 2014. – V. 7 (5). – P. 94-100. doi:10.15407/biotech7.05.094.

9 Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.

10 Назаренко В.А. Аналитическая химия германия. – М.: Наука, 1973. – 264 с.

11 Дымов А.М., Савостин А.П. Аналитическая химия галлия. – М.: Наука, 1968. – 256 с.

12 Пат. 104788 UA. Спосіб виготовлення двокамерної триелектродної електрохімічної комірки // Джамбек О.А., Джамбек О.И., Блайда И.А., Иваниця В.О., Васильева Т.В. Бюл. № 4. Заявл. 05.05.2015. Оpubл. 25.02.2016.

13 Иванов М.В., Каравайко Г.И. Геологическая микробиология // *Микробиология*. – 2004. – Т. 73, № 5. – С. 581-597. doi: 10.1023/B:MICI.0000044241.17848.38

14 Rodriguez Y., Ballester A., Blazquez M.L., González F., Muñoz J.A. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature // *Hydrometallurgy*. – 2003. – V. 71. – P. 37-46. doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00172-5.

15 Грачев Ю.П., Плаксин Ю.М. Математические методы планирования эксперимента. – М.: Наука, 2005. – 296 с.

16 Каравайко Г.И. Практическое руководство по биогеотехнологии металлов. – М.: АН СССР, 1989. – 371 с.

## REFERENCES

1 Tolstov E.A., Latyshev V.E., Lil'bok L.A. *Vozmozhnosti primeneniya biogeotekhnologii pri vyshchelachivaniy bednykh i upornykh rud* (Biogeotechnology the possibility of applying the leaching

of the poor and refractory ores). *Gornyj zhurnal= Mining Journal*. **2003**, 8. 63 – 65 (in Russ.)

2 Bosecker K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiol. Rev.* **1997**, 20. 591–604. doi:10.1111/j.1574-6976.1997.tb00340.x (in Eng.)

3 Brierley J.A. Expanding role of microbiology in metallurgical processes. *Mining Engineering*. **2000**, 52(1). 49 – 53 (in Eng.)

4 Jingwei Wang, Jianfeng Bai, Jinqiu Xu, Bo Liang. Bioleaching of metals from printed wire boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* and their mixture. *Journal of Hazardous Materials*. **2009**, 172 (2-3). 1100-1105. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.102. (in Eng.)

5 Blayda I., Vasyleva T., Slyusarenko L., Abisheva Z., Ivanytsia V. The germanium extraction from industrial wastes by microbiological methods. *XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC 2012)*. New Delhi. **2012**. 550-558 (in Eng.)

6 Blajda I.A., Vasil'eva T.I., Baranov V.I., *Ispol'zovanie biogidrometallurgicheskikh tehnologij v reshenii problem utilizacii tehnogennyh othodov s polucheniem cennyh metallov* (The use of biohydrometallurgical technologies in solving problems utilization of manmade waste and receiving from them valuable metals). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ja* = Complex use of mineral resources. **2015**. 3, 75-82 (in Russ.)

7 Blajda I.A., Vasil'eva T.I., Dzhambek O.I., Sliusarenko L.I., Barba I.N. *Osobennosti fiziko-himicheskikh i biologicheskikh svoystv otvalov ugleobogasheniya v zavisimosti ot vremeni nakopleniya* (Characteristics of physicochemical and biological properties of coal washing dumps depending on time of accumulation). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ja*=Complex use of mineral resources. **2017**. 3, 59-70 (in Russ.)

8 Blajda I.A. *Sostav i aktivnost' bakterial'nogo soobshchestva otkhodov ugleobogasheniya* (The composition and activity of microbial community waste coal). *Biotechnologia Acta*. **2014**, 7 (5). 94-100. doi:10.15407/biotech7.05.094. (in Russ.)

9 Havezov I., Tsalev D. *Atomno-absorbtsionnyy analiz* (Atomic absorption analysis.). Leningrad: Khimiya. **1983**. 144. (in Russ.)

10. Nazarenko V.A. *Analiticheskaya khimiya germaniya* (Analytical chemistry of germanium). Moscow: Nauka. **1973**. 264. (in Russ.)

11 Dymov A.M., Savostin A.P. *Analiticheskaya khimiya galliya* (Analytical chemistry of gallium). Moscow: Nauka. **1968**. 256. (in Russ.)

12 Pat. 104788 UA. *Sposib виготовлення двокамерної триелектродної електрохімічної комірки* (Method for manufacturing a two-chamber trielectrode electrochemical cell) Dzhambek O.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Ivancija V.O., Vasil'eva T.V. Opubl. 25.02.2016. 4. (in Ukr.)

13 Ivanov M.V., Karavajko G.I. *Geologicheskaya mikrobiologiya* (Geological microbiology). *Mikrobiologiya=Microbiology*. **2004**, 73 (5). 581-597.

doi: 10.1023/B:MICI.0000044241.17848.38. (in Russ.)

14 Rodriguez Y., Ballester A., Blazquez M.L., González F., Muñoz J.A. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. *Hydrometallurgy*, **2003**, *71*, 37-46. doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00172-5. (in Eng.)

15 Grachev Ju.P., Plaksin Ju.M. *Matematicheskie*

*metodyi planirovaniya eksperimenta* (Mathematical methods of experiment planning). Moscow: Nauka. **2005**, 296. (in Russ.)

16 Karavajko G.I. *Prakticheskoe rukovodstvo po biogeotekhnologii metallov* (Guide to biogeotechnology of metals). Moscow: AN SSSR. **1989**. 371. (in Russ.)

И. А. БЛАЙДА\*, Т. В. ВАСИЛЬЕВА, Л. И. СЛЮСАРЕНКО, И. Н. БАРБА, С. В. ВОДЗИНСКИЙ

И. И. Мечников атындағы Одесалық ұлттық университеті, Одесса, Украин \*e-mail: iblayda@ukr.net

### СИРЕК МЕТАЛДАРДЫ АЛУДАҒЫ КӨМІРБАЙЫТУ ҮЙІНДІЛЕРДІҢ СІЛТІСІЗДЕНДІРУ ҮРДІСТІҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ПАРАМЕТРЛЕРІ

**Түйіндеме.** Мақалада - тез арада сирек металдарды барынша алуға бағытталған аборигенді микроағза ассоциациялардың әрекеттерін белсендету арқылы көмірбайытудағы биосілтсіздендіру үйінділер үрдістерінің технологиялық параметрлерін қарқынды жолдарын анықтау мәселелері талқыланды. Жұмыста заманауи және классикалық зерттеу әдістері қолданды: атомно-абсорбциялық, спектралды, грек-латын шаршыларындағы жоспарлауға беімделген экспериментті математикалық жоспарлау әдісі, және т.б. Тотығу-тотықсыздану потенциалды өлшеу үшін (Eh) мен pH потенциомерлік әдіс және авторлардың патенттелген электрхимиялық ұяшықтары қолданды. Әр-түрлі қоректі орта мен жағдайларды қолдана отырып көмірбайыту үйінділерінен германий мен галлий бактериалды сілтсіздендіру үрдістері ұсынылған: экспериментті математикалық жоспарлаумен алынған оңтайлы құрамы бар қоректі орта; Eh=0,65 В болғанда 9К з 44,5 г/дм<sup>3</sup> FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O ортасы; 9К з 15,0 г/дм<sup>3</sup> Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O ортасы; 9К з 44,5 г/дм<sup>3</sup> FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O орта. Осындай жағдайға байланысты көмірбайыту ұйындыларынан германий мен галлийді 81,5-93,5 % және 75,5-89,5 %-ға биосілтсіздендіруді 4-7 тәулікте алуға мүмкіндік береді. Тиімділікті жоғарлату үшін көмірді байыту үйінділерінен оқшауланған *Acidithiobacillus ferrooxidans* Lv black 37 және *Acidithiobacillus ferrooxidans* Lv red 9 штамм ассоциациялары негізінде алынған оптималды құрамға бактериалды препаратты енгізуді ұсынылады. Оңтайлы құрамды және бакпрепаратты қолдана отырып үш жүйелі каскадты күбі қондырғыларынан тұратын эксперименталды стендте ірі масштабта өңделген биотехнологияның сынаудың нәтижелері келтіріліп технологиялық кесте ұсынылып отыр. Ұсынылып отырған технологиялық кестенің үйінділер ары қарай қолдану үшін - жоғары тиімділігі және экологиялық қауыпсіздігі мен перспективасы көрсетілді сонымен қатар сирек металдардың концентратын алуға бағытталған, ары қарай қайта өндеуге жарамды германийлі ертініділер үшін де.

**Түйін сөздер:** көмірбайыту үйінділері, аборигенді микроағзалардың ассоциациясы, германий, галлий, биосілтсіздендіру

A. BLAYDA, T. V. VASYLEVA, L.I. SLYUSARENKO, I.N. BARBA, S.V. VODZINSKII

Mechnikov Odesa national university, Odesa, Ukraine \*e-mail: iblayda@ukr.net

### TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF COAL MINE DUMPS BIOLEACHING FOR THE RARE METALS EXTRACTION

**Abstract.** The article presents the results of determining the ways for intensification of coal-washing dumps bioleaching aimed at maximizing the recovery of rare metals in a short time by activating of the aboriginal association of microorganisms. Modern and classical methods of investigation were used in the work like atomic absorption, spectral, mathematical planning of the experiment adapted to the plan in Greek-Latin squares etc. The potentiometric method and an author's patented electrochemical cell were used to measure the redox potential (Eh) and pH. It is recommended to carry out a process of bacterial leaching of germanium and gallium from coal mine dumps using various nutrient media and conditions (as their effectiveness decreases): optimum nutrient media (ONM), obtained by the mathematical planning of the experiment; media 9K with 44.5 g/dm<sup>3</sup> FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O at Eh=0.65 V; media 9K with 15.0 g/dm<sup>3</sup> Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O; media 9K with 44.5 g/dm<sup>3</sup> FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. This allows extracting 81.5–93.5 % and 75.5–89.5 % of germanium and gallium, respectively, from coal mines dumps depending on the conditions for 4–7 days. It is recommended to add to the ONM a bacterial preparation, obtained on the basis of association of *Acidithiobacillus ferrooxidans* Lv black 37 and *Acidithiobacillus ferrooxidans* Lv red 9 strains, isolated from coal mines dumps. The technological scheme is proposed and the results of the biotechnology tests on an enlarged scale on the experimental stand of three consecutive tank units, using the ONM and the bacterial preparation, are presented. It shows its high efficiency and the possibility of obtaining ecologically safe and promising dumps for further use, as well as germanium-containing solutions suitable for further processing with the aim of obtaining of the rare metal concentrate.

**Key words:** coal mines dumps, aboriginal association of microorganisms, germanium, gallium, bioleaching

Поступила 21.08.2018.