

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

УДК 606:662.7:[546.3+504]

Комплексное использование
минерального сырья. № 3. 2017.

И. А. БЛАЙДА*, Т. В. ВАСИЛЬЕВА, О. И. ДЖАМБЕК, Л. И. СЛЮСАРЕНКО, И. Н. БАРБА

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, Одесса, Украина

*e-mail: iblayda@ukr.net

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТВАЛОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ НАКОПЛЕНИЯ

Резюме: В статье приведены результаты по изучению физико-химических и биологических особенностей техногенных субстратов породного отвала обогащения угля Львовско-Волынского угольного бассейна разного срока хранения. Это позволило обосновать целесообразность их переработки биотехнологическим методом и рекомендовать для утилизации независимо от срока хранения с целью получения германиевого концентрата и снижения их токсичности. В работе использованы современные и классические методы исследования: атомно-абсорбционный, ИК-спектроскопический, рентгенофазовый, спектральный и др. Для измерения окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и pH использовали потенциометрический метод и авторскую запатентованную электрохимическую ячейку. Установлено, что в процессе хранения отвалов в них под воздействием внешних факторов происходят изменения физико-химических и биологических свойств, которые влияют на структуру и состав микробиоценоза и способность сформировавшихся равновесных систем к деструкции. Установлено, что в отвалах при длительном хранении происходит концентрирование по большинству составляющих и окисление ионов металлов сырья до высших степеней окисления с образованием более устойчивых равновесных структур. Установлено, что на величину pH изучаемых систем в значительной степени влияет срок хранения субстрата, а на величину Eh – в значительной степени состав раствора для выщелачивания, в меньшей степени – срок хранения субстрата и наличие в нем аборигенной микробиоты. Установлено значительное влияние аборигенной микробиоты субстратов отвалов на их устойчивость в процессе переработки, при этом влияние собственной микробиоты в отвалах с длительным сроком хранения более выражено.

Ключевые слова: породные отвалы углеобогащения, микробиоценоз, аборигенное сообщество микроорганизмов, германий, галлий, выщелачивание

Введение. Переработка бедного некондиционного сырья и техногенных отходов с прогнозным промышленным содержанием ценных компонентов с помощью экологически безопасных, ресурсосберегающих биотехнологических методов является в настоящее время актуальным и интенсивно развивающимся направлением науки и технологии [1, 2]. Результаты предыдущих исследований [1-3] позволили выделить несколько техногенных субстратов топливно-энергетического комплекса Украины со значительным содержанием германия как источников для его получения, в частности, пробы породного отвала Центральной обогатительной фабрики (ЦОФ) «Червоноградская» ОАО «Львовская угольная компания». ЦОФ обогащает уголь шахт Львовско-Волынского угольного бассейна гравитационным и флотационным методами, является самой крупной обогатительной фабрикой в Европе, за срок своей деятельности накопила десятки миллионов тонн отвалов. Основной породный отвал ЦОФ имеет высоту более 60 метров, занимает площадь около

75 га и имеет отсыпки породы, которые отличаются по цвету: красный - с длительным временем хранения, черный - с коротким (рисунок 1).



Рисунок 1 – Породный отвал ЦОФ «Червоноградская»

Установлено, что в своей общей массе по минералогическому, химическому, дисперсному составу породные отвалы ЦОФ являются сложным

сырьем, экологически опасным за счет повышенных концентраций токсичных компонентов и тяжелых металлов, а также ценным с точки зрения извлечения редких и цветных металлов [4]. Отвалы имеют перспективу для получения ценного редкометалльного продукта и обезвреживания путем использования для их переработки современного экологически безопасного биотехнологического метода [1, 5, 6]. Это, соответственно, может обеспечить снижение нагрузки на окружающую среду и возможность дальнейшего использования обработанных отвалов для рекультивации занимаемых земель и для производства стройматериалов. Предлагаемая биотехнология переработки породных отвалов ЦОФ 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. Для успешного использования окислительных свойств собственной микробиоты необходимо знать ее структуру – количественный и качественный состав, а также установить различия в формировании специфического микробного ценоза образцов отвалов в зависимости от продолжительности их хранения. Поэтому, целью работы являлось изучение особенностей физико-химических и биологических свойств техногенных отвалов углеобогащения ЦОФ «Червоноградская» ОАО «Львовская угольная компания» в зависимости от времени их накопления.

Экспериментальная часть. Объектом исследования являлись породные отвалы, образующиеся в результате обогащения угля шахт Львовско-Волынского угольного бассейна гравитационными и флотационными методами, разного срока хранения: красные - с длительным временем хранения (более полугодя), черные - с коротким (менее полугодя). Пробы отбирали на склонах отвалов из поверхностного слоя до глубины 20 ± 5 см. Количественный анализ твердых субстратов осуществляли на атомно-эмиссионном спектрометре ЭМАС-200 ССД. Химический анализ растворов на содержание металлов осуществляли с применением метода спектроскопии атомной абсорбции на приборах ААС-1 (Германия) и С-115ПК (Selmi, Украина) [7]. Германий определяли экстракционно-фотометрическим методом на спектрофотоме-

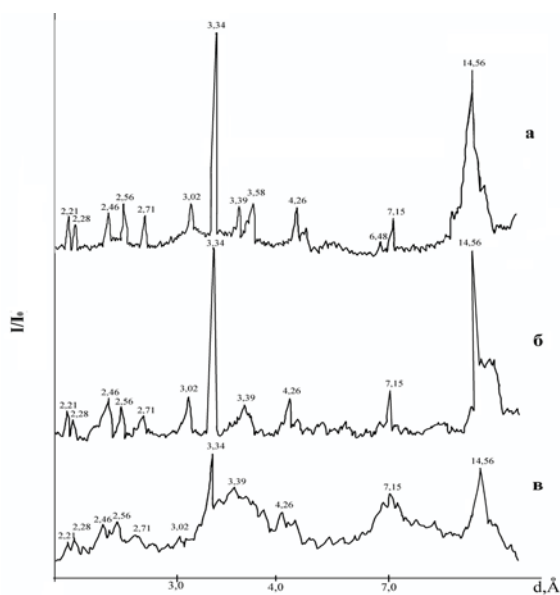
тре DR 3900 НАСН (НАСН-LANGE, Германия) в виде германомолибденовой кислоты с предварительным экстракционным отделением примесей четыреххлористым углеродом [8]. Анализ на галлий осуществляли методом визуальной колориметрии с родамином С [9]. Рентгенограммы субстратов записывали на дифрактометре УРС-50ИМ при следующих условиях: $\text{Cu/K}\alpha$ -излучения, 35 kV, 8 mA, скорость вращения образца 1 град/мин; расшифровывали рентгенограммы с помощью справочника [10]. Микрофотографии образцов субстратов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Superprobe 733 JEOL, который используют для рентгеновского микроанализа. ИК-спектры образцов снимали на приборе PerkinElmer FT-IR Spektrometer Frontier при длине волны $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} ; расшифровывали с помощью справочника [11] и монографии [12]. Спектры образцов снимали в пресованных таблетках с KBr, которые готовили пресованием под давлением 7 т/см^2 в течение 30 сек при соотношении 1 мг вещества на 200 мг KBr. Для измерения окислительно-восстановительного потенциала (Eh, мВ) и pH использовали потенциометрический метод и авторскую запатентованную электрохимическую ячейку [13]. 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.

Для выявления особенностей химико-биологических свойств породных отвалов обогащения угля в зависимости от срока их хранения и взаимосвязи с изменениями их физико-химического состава эксперименты проводили с исходным (с аборигенной микробиотой) и автоклавированным (без аборигенной микробиоты) субстратом, при соотношении твердого (субстрата) к жидкому (раствору) Т:Ж=1:10, температуре $t=24,0 \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$.

Для определения влияния собственной ацидофильной сероокисляющей микробиоты субстратов на процесс выщелачивания металлов использовали в качестве выщелачивающих реагентов воду (pH 5,6) и сернокислый раствор (pH 1,4), исследование проводили при температуре $24,0 \pm 0,5$ и $80,0 \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$, соотношении Т:Ж=1:4, продолжительности выщелачивания (τ) 4 ч. Контролем служили предварительно автоклавированные

минеральное сырье и реактивы. 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. Рентгенограммы исследуемых отвалов представлены на рисунке 2, микрофотографии - на рисунках 3, 4, ИК-спектры - на рисунке 5, химический состав по основным составляющим - в таблице 1. На полученных рентгенограммах исследованных образцов были измерены дифракционные углы отражений, определена интенсивность отражений от каждой плоскости. Результаты обмеров представлены в таблице 2. Следует учитывать, что при снятии рентгенограмм исследуемых субстратов многокомпонентность сырья усложняет идентификацию фаз из-за возможного наложения отражений и, как следствие, отклонения параметра d от табличного. Только с применением нескольких методов исследования возможно обоснованно утверждать о фазовом составе исследуемых продуктов. ИК-спектральные результаты в совокупности с данными рентгенофазового анализа подтверждают данные о полифазности и сложности исследуемых субстратов. В таблице 3 представлены волновые числа (ν , см^{-1}) максимумов поглощения воздушно-сухих образцов исследуемых породных отвалов и продуктов их переработки.



а) черный отвал; б) красный отвал; в) остаток (кек) после бактериального выщелачивания черного породного отвала ЦОФ

Рисунок 2 – Рентгенограммы породных отвалов ЦОФ и остатка выщелачивания

Как следует из приведенных данных, существуют отличия черного и красного породных отвалов по структуре и составу, хотя и незначительные.

Анализ химического состава отвалов свидетельствует о том, что основными породообразующими элементами в обоих субстратах являются кремний, алюминий, железо и сера, которые формируют достаточно устойчивые алюмосиликатные, сульфидные и оксидные структуры. Однако в красных отвалах при длительном хранении за счет выветривания происходит концентрирование по некоторым породообразующим элементам и элементам-примесям. При термообработке ($t=200\pm 10$ °C в течение 3 ч в потоке воздуха) красный образец теряет до 10 % массы, а черный - до 1 %. Это происходит в основном за счет удаления влаги, которой в красном образце гораздо больше за счет продолжительности хранения. Поэтому можно предположить, что под влиянием влажного воздуха при длительном хранении в красном образце отвалов происходит помимо насыщения несвязанной водой, окисление металлов сырья (Fe^{2+} , Mn^{2+} и др.) до высших степеней окисления с образованием более устойчивых (по сравнению с черным) равновесных структур.

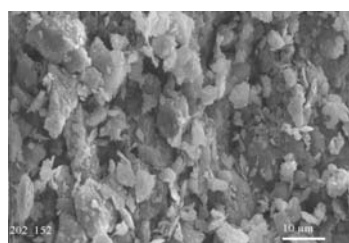
Анализ данных таблицы 1 свидетельствует о том, что в отвалах, независимо от срока накопления, содержатся ионы тяжелых металлов, таких как кадмий, свинец, медь, цинк, никель и др., в количествах, значительно превышающих ПДК для почв. Содержание в отвалах ценных металлов, таких как германий, галлий, цирконий, алюминий, титан, стронций, церий и др., также превышает промышленно значимые концентрации для соответствующих металлов. Из-за низкого содержания галлия и германия в исходных исследуемых субстратах идентифицировать фазы, к которым приурочены эти металлы, не представляется возможным. Однако с большой вероятностью можно предположить, что в силу близости химических свойств пар галлий-алюминий и германий-кремний, галлий и германий входят в кристаллическую структуру установленных макрофаз, изоморфно замещая алюминий и кремний в последних [14, 16]. Действительно, ранее нами было установлено, что мелкие фракции зольных отвалов содержат

Таблица 1 – Химический состав породных отвалов ЦОФ «Червоноградская»

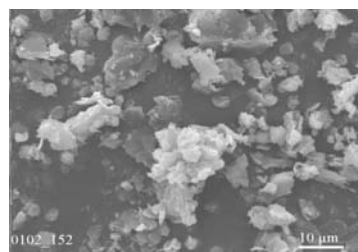
Элемент	Класс опасности	ПДК для почв, мг/кг	Промышленные концентрации, мг/кг [14, 15]	Установленные концентрации, мг/кг	
				Черный	Красный
Медь	2	3,0	45,0-60,0	62,18±0,05	78,90±0,05
Цинк	1	23,0	65,0-70,0	112,52±0,05	130,87±0,05
Марганец	3	1,5 · 10 ³	850,0 - 10 ³	317,72±0,05	812,86±0,05
Свинец	1	30,0	18,0-22,0	42,20±0,05	57,92±0,05
Никель	2	4,0	80,0-120,0	134,20±0,05	132,90±0,05
Кадмий	1	2,0	45,0-55,0	2,82±0,05	3,63±0,05
Железо	не имеет	3,7 · 10 ³	(1,5-2,0) · 10 ³	(44,57±0,05) · 10 ³	(128,30±0,05) · 10 ³
Олово	2	4,5	90,0-120,0	351,9±0,1	587,5±0,1
Хром	2	6,0	190,0-210,0	99,1±0,1	76,2±0,1
Ванадий	3	150,0	140,0 -160,0	150,0±0,1	162,1±0,1
Кобальт	2	12,0	37,0-42,0	116,1±0,1	188,8±0,1
Алюминий	не имеет	данных нет	(2,5-5,0) · 10 ³	(13,9±0,1) · 10 ³	(8,9±0,1) · 10 ³
Сера	не имеет	160,0	данных нет	(11,7±0,1) · 10 ³	(56,5±0,1) · 10 ³
Кремний	не имеет	данных нет	данных нет	(158,6±0,1) · 10 ³	(104,2±0,1) · 10 ³
Галлий	не имеет	данных нет	10,0-15,0	12,1±0,1	14,5±0,1
Германий	не имеет	данных нет	5,0-7,0	26,0±0,1	30,0±0,1
Цирконий	не имеет	данных нет	160,0-220,0	173,0±0,1	178,0±0,1
Ниобий	не имеет	данных нет	19,0-22,0	14,0±0,1	15,0±0,1
Лантан	не имеет	данных нет	25,0-29,0	48,0±0,1	50,2±0,1
Церий	не имеет	данных нет	25,0	69,0±0,1	71,0±0,1
Рубидий	не имеет	данных нет	90,0	141,0±0,1	165,9±0,1
Стронций	3	данных нет	80,0	211,0±0,1	234,7±0,1
Барий	3	данных нет	250,0-400,0	519,0±0,1	587,5±0,1
Бериллий	1	2,0	3,8-50,0	50,55±0,05	62,18±0,05
Титан	не имеет	данных нет	4,0 · 10 ³	(4,19±0,05) · 10 ³	(5,03±0,05) · 10 ³
Кальций	не имеет	данных нет	данных нет	(17,2±0,1) · 10 ³	(35,9±0,1) · 10 ³
Калий	не имеет	данных нет	данных нет	(134,1±0,1) · 10 ³	(94,1±0,1) · 10 ³

относительно повышенные количества стекловидных веществ и при этом наиболее обогащены германием [17].

Породные отвалы углеобогащения ЦОФ независимо от сроков накопления и хранения представляют собой достаточно выкристаллизованную твердую слоистую глинистую породу (рисунок 2а-б, 3а, 4а, таблица 2) с преобладанием в ней монтмориллонита (Mont) (с основными отражениями от плоскостей, параметры решетки (d) которых соответствуют 14.56, 6.43, 4.26, 3.39, 3.02 Å), каолинита (7.15, 3.58, 2.56 Å), кварцевого минерала типа α-SiO₂ (3.36, 2.46, 2.29, 2.24 Å), кальцита (2.70, 2.49, 2.83 Å), и его разновидности арагонита (3.40 Å), пирита (2.71, 2.21, 1.63 Å), с содержанием угля (до 17,0 %), серы (до 1,5 %) и органической массы (до 2,0 %).



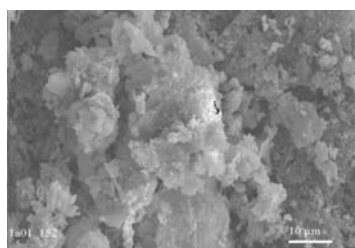
а



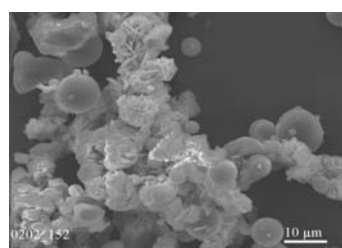
б

а) черный отвал; б) остаток (кек) после бактериального выщелачивания черного породного отвала

Рисунок 3 – Микрофотографии породного отвала ЦОФ и остатка его выщелачивания



а



б

а) красный отвал; б) остаток (кек) после бактериального выщелачивания красного породного отвала

Рисунок 4 – Микрофотографии породного отвала ЦОФ и остатка его выщелачивания

Таблица 2 – Результаты рентгенофазового анализа субстратов [10]

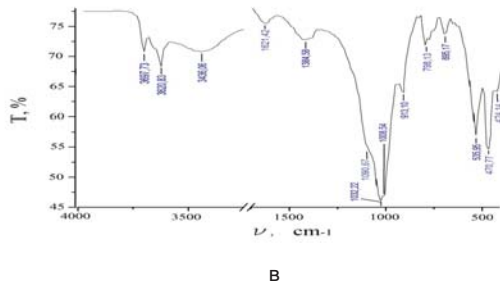
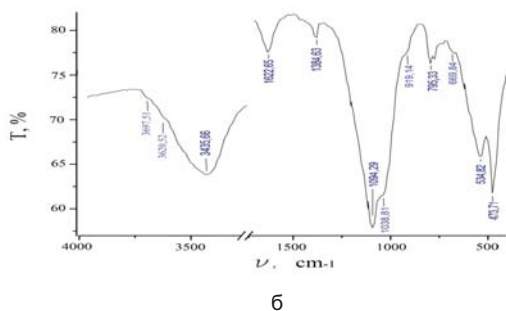
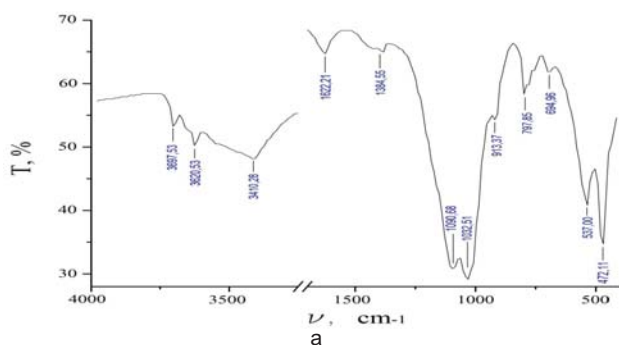
Град.θ, диф.угол	I/I ₀ , относит. интенс.	d Å, межплоск. расст.	Фаза (d табл., Å)
3,04	сильная	14,5612	монтмориллонит (14,56 Å)
7,62	средняя	7,2134	каолинит (7,15 Å)
7,96	очень слабая	6,4821	монтмориллонит (6,48 Å)
13,20	очень слабая средняя	4,2324 4,2602	α-SiO ₂ кварц (4,25 Å) монтмориллонит (4,26 Å)
14,60	слабая	3,8300	силикогерманат свинца (3,85 Å)
14,72	средняя	3,5824	каолинит (3,58 Å)
16,00	очень, очень слабая	3,4812	α-Al ₂ O ₃ корунд (3,48 Å)
16,75	средняя	3,3520	α-SiO ₂ (3,35 Å), CaCO ₃ арагонит-кальцит (3,40 Å), монтмориллонит (3,39 Å)
17,20	слабая	3,2318	CaSiO ₃ (3,23 Å)
18,33	слабая	3,0700 3,0212	PbO _{крист.} (3,10 Å), монтмориллонит (3,02 Å)
18,72	слабая	3,0100	PbO·PbS (3,00 Å)
20,00	очень слабая	2,8245	CaO, ZnO, PbO ₂ (2,76 Å), CaSiO ₃ (2,80 Å)
21,75	слабая средняя	2,7012 2,7134	ZnO (2,62 Å), Fe ₂ O ₃ (2,69 Å), CaCO ₃ (2,70 Å); FeS ₂ (2,71 Å)
22,63	средняя	2,5107	Fe ₂ O ₃ (2,51 Å), Al ₂ O ₃ (2,55 Å), CaCO ₃ (2,49 Å), каолинит (2,56 Å)
25,10	средняя очень слабая	2,2134 2,2906	FeS ₂ (2,21 Å) α-SiO ₂ , CaO, GeO ₂ (2,29 Å)
26,14	очень, очень слабая	2,0843	α-Al ₂ O ₃ (2,085 Å)
28,12	очень, очень слабая	1,9825	PbO·PbS (1,99 Å), CaCO ₃ (1,98 Å), CaSiO ₃ (1,98 Å)
30,60	слабая	1,8902	ZnO, PbO _{крист.} (1,90 Å)
31,00	слабая	1,8757	α-SiO ₂ (1,82 Å), Fe ₂ O ₃ (1,84 Å), CaCO ₃ (1,83 Å)
35,50	очень, очень слабая	1,6600	CaO, PbO _{крист.} (1,69 Å), Fe ₂ O ₃ (1,69 Å), α-SiO ₂ (1,66 Å), α-Al ₂ O ₃ (1,601 Å)
36,67	очень слабая средняя	1,6183 1,6302	ZnO (1,62 Å), FeS ₂ (1,63 Å)
37,20	очень, очень слабая	1,5800	α-SiO ₂ (1,54 Å), α-Al ₂ O ₃ (1,601 Å)
40,08	очень, очень слабая	1,4800	Fe ₂ O ₃ (1,485 Å) монтмориллонит (1,501 Å)
45,50	очень, очень слабая	1,3544	α-SiO ₂ (1,37 Å)

На ИК-спектрах (рисунок 5а-в, таблица 3) это проявляется характерными для основной фазы монтмориллонита полосами в области валентных и деформационных колебаний структурных групп слоистого минерала. Основные проявления на ИК-спектрах полос в области 4000-3000 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям ОН-групп, связанных с октаэдрическими катионами Al⁺³ и Fe⁺³ (в таблице обозначены как Me-OH и Al-Al-OH), а также молекул воды; в области 1400-400 см⁻¹ – проявление колебаний силикатной структуры (в таблице указаны как Me-O-Si и Si-O-Si).

Также на ИК-спектрах видны полосы примесей - каолинита, карбонатной фазы, α-кварца, аморфного кварца, пирита. Они проявляются как самостоятельные полосы, так и наложенные на основные полосы Mont. Дуплет при 1000-1100 см⁻¹, менее интенсивный дуплет при 780-800 см⁻¹, еще менее интенсивный пик при 695 см⁻¹ и выраженные полосы при 530 и 470 см⁻¹ принадлежат фазе α-SiO₂, которая после микробиологической обработки (рисунок 5в) частично переходит в фазу аморфного кварца. Полосы в интервале 695 и 797 см⁻¹ соответствуют Si-O-Si колебаниям колец с SiO₄ тетраэдров в фазе α-SiO₂. Выраженная широкая полоса при 1090-1032 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям Si-O-Si тетраэдров кремний-кислородного каркаса в аморфном (свободном) SiO₂, причем в черном образце его больше. В красном образце смещение дуплета валентных колебаний при 1000-1100 см⁻¹ в более низкочастотную область может быть связано с замещением Al→Si в тетраэдрических слоях с Si-O-Si в слоистом минерале [12]. В пользу этого замещения свидетельствуют, кроме изменения основной Si-O-Si полосы при 1000-1100 см⁻¹, также более четкое проявление полосы в области 800-750 см⁻¹ и расширение полосы в области 500-400 см⁻¹. На присутствие в образцах кристаллического каолинита указывает острая интенсивная полоса с хорошей разрешающей способностью в области валентных колебаний при 3695 см⁻¹, которая не принадлежит Mont, вместе с полосой деформационных колебаний при 913-919 см⁻¹, характерной для обоих слоистых алюмосиликатов. В случае красного субстрата интенсивность этих полос значительно меньше, что свидетельствует о меньшем содержании каолинита. Полосы поглощения в области 1400-1384 см⁻¹ связаны с примесью кальцита.

Таблица 3 – Волновые числа максимумов поглощения валентных (ν , см^{-1}) и деформационных (δ , см^{-1}) колебаний в ИК-спектрах субстратов [11, 12]

Черный исходный		Красный исходный		Черный после микробиологической обработки		Структурная группа
ν	δ	ν	δ	ν	δ	
3697,53	-	3697,51 пл.	-	3697,73	-	Me-OH
3620,53	913,37	3620,52 пл.	919,14 пл.	3620,83	913,10	Al-Al-OH
-	472,11 537,00	-	473,71 534,82	-	424,14 пл. 470,77 535,95	Me-O-Si Si-O-Si
1090,68 1032,51	694,96 779 пл. 797,85	1094,29 1038,81 пл.	669,84 пл. 779 795,33	1090,67 пл. 1032,22 1008,54	695,17 779 798,13	Si-O-Si (аморфный, α - SiO_2)
1384,55 1400 пл.	-	1384,63	-	1384,58	-	карбонатная группа
3410,28	1622,21	3435,66	1622,65	3436,06	1621,42	O-H (H_2O)



а) черный отвал; б) красный отвал; в) остаток (kek) после бактериального выщелачивания черного породного отвала ЦОФ

Рисунок 5 – ИК-спектры породных отвалов ЦОФ и остатка выщелачивания

Интенсивная растянутая полоса в интервале $3410\text{-}3435\text{ см}^{-1}$ и полоса 1622 см^{-1} относятся к ОН-валентным и деформационным колебаниям свободной и связанной воды. Для красного образца полосы при $3435,66\text{ см}^{-1}$ и $1622,65\text{ см}^{-1}$ наиболее выражены, кроме того максимум полосы при 3435 см^{-1} смещен в более высокочастотную область по сравнению с черным образцом ($3410,28\text{ см}^{-1}$), что указывает на более прочные водородные связи, которые формируются в процессе хранения субстрата.

Гранулометрический состав продуктов представляет собой подавляющее большинство достаточно крупных частиц с размером 5 мм (34,3 %) и 7 мм (18,6 %), также присутствуют более мелкие частицы с размером 1 мм (8,2 %), 2 мм (11,7 %), 3 мм (15,6 %).

Величина установленной гидролитической кислотности (ГК) соответствовала для красного образца 1,42 мг-экв, для черного образца 0,62 мг-экв на 100 г субстрата; значение pH водных вытяжек - для красного 4,5 и для черного 3,3. Это обусловлено присутствием в субстратах щелочноземельных (Ca, Mg), щелочных (K, Na) металлов и алюминия.

Для того, чтобы прогнозировать направленность протекания реакций в процессе обработки исследуемых субстратов разного времени хранения и, как конечный результат, управлять процессом и интенсифицировать его, изучали изменения pH и Eh в исследуемых системах, поскольку эти показатели являются характеристиками соотношений окисленной и восстановленной форм для каждого компонента среды. Зависимости pH и Eh исследуемых систем с субстратами от времени выщелачивания приведены на рис. 6, 7 и были изучены в системах с растворами:

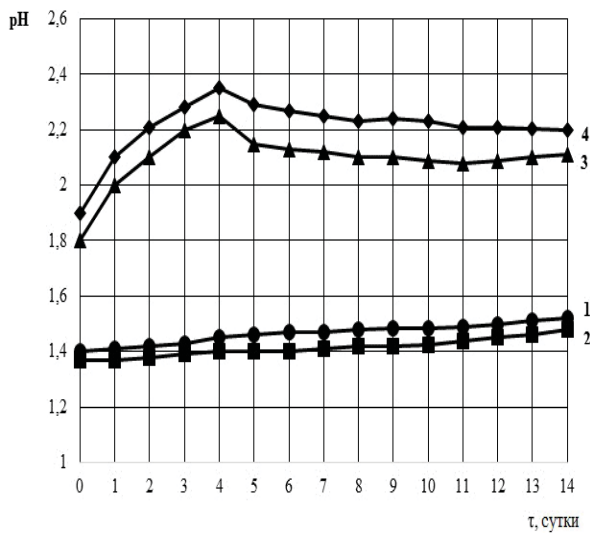
- 1 - 0,1н H_2SO_4 (pH=1,4)
- 2 - 0,1н $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{ г/дм}^3\text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 1\text{ г/дм}^3\text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- 3 - питательная среда 9К состава, г/дм^3 : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 3,0$; $\text{KCl} - 0,1$; $\text{K}_2\text{HPO}_4 - 0,5$; $\text{MgSO}_4 - 0,5$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - 0,01$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 44,2$; pH - 1,6÷1,8
- 4 - питательная среда 9К + бактерии (в количестве 20 об. %).

В качестве бактерий, которые добавляли в питательную среду 9К для ускорения процесса биовыщелачивания, служил наиболее активный, быстро растущий штамм МФЛv37, выделенный из аборигенной микробиоты отвала, изученный и описанный в работе [18], хранящийся в коллекции кафедры микробиологии, вирусологии и биотехнологии Одесского национального университета имени И.И. Мечникова, которая является филиалом Национальной коллекции микроорганизмов Украины.

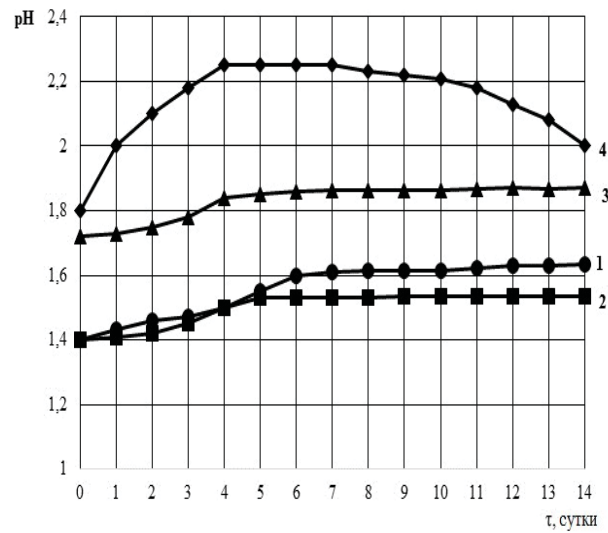
Анализ рисунка 6 показывает, что различия в значениях и характере хода кривых зависимости рН от времени выщелачивания между красным и черным отвалами значительны.

Так, в черном субстрате наблюдается тенденция значительного роста рН от времени (с большей скоростью) с достижением величин рН 3,20 (рисунок бв), для красного субстрата ход кривых более плавный и равномерный с максимальными значениями рН 2,25 (рисунок ба), что является подтверждением и следствием большего равновесия в красном субстрате. Введение в состав раствора 1 солей железа снижает скорость роста рН в $\sim 1,5-2$ раза для черного образца и практически не сказывается на красном. Питательная среда 9К с большим содержанием

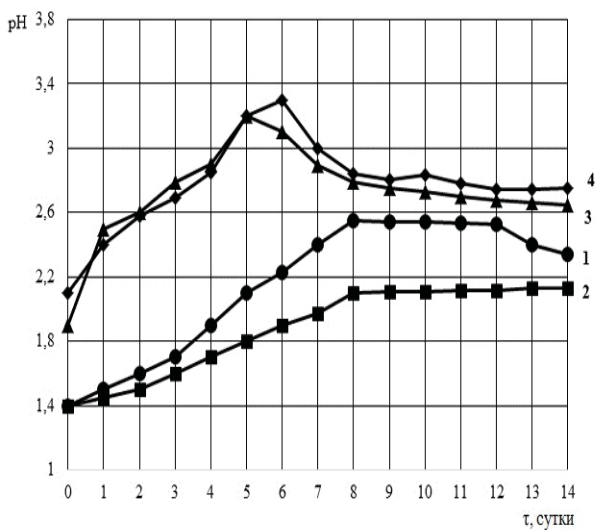
Fe^{2+} (раствор 3) характеризуется резким ростом рН в первые 3-4 суток до максимальных значений 3,20 для черного и 2,25 для красного субстратов с последующим плавным снижением до равновесных значений. Присутствие бактерий в растворе 4 увеличивает скорость роста рН как для черного, так и для красного образцов по отношению к раствору 3 за счет активного разрушения поверхностных слоев твердого субстрата под влиянием деятельности бактерий. В результате любая из систем стремится к равновесным значениям рН, которые на 12-14 сутки эксперимента соответствуют для более равновесного красного субстрата диапазону рН=1,6÷2,2, для менее равновесного черного субстрата диапазону рН=2,3÷2 8.



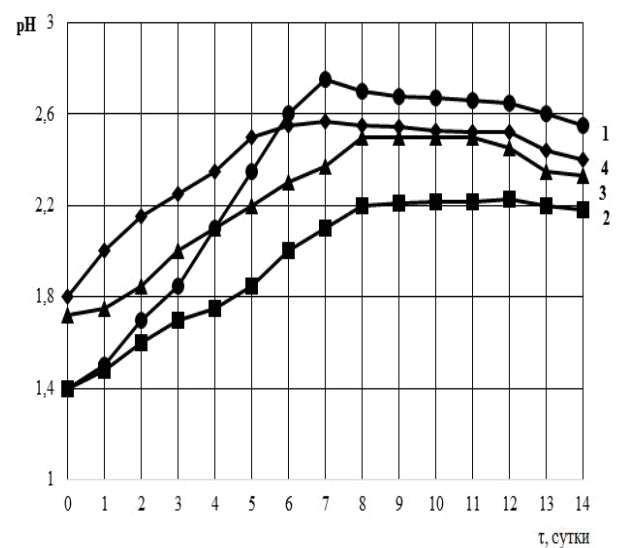
а



б



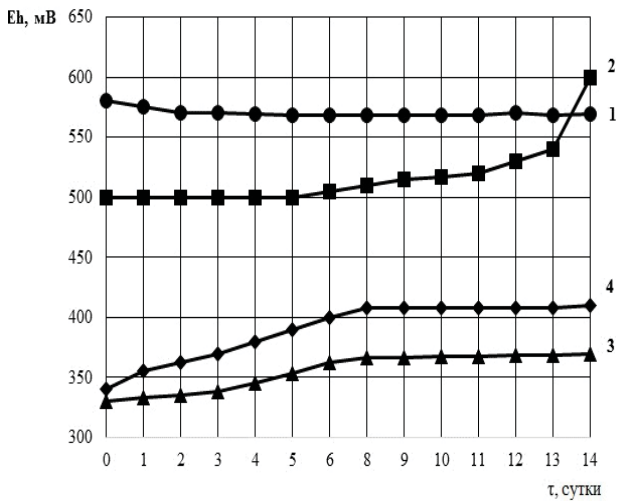
в



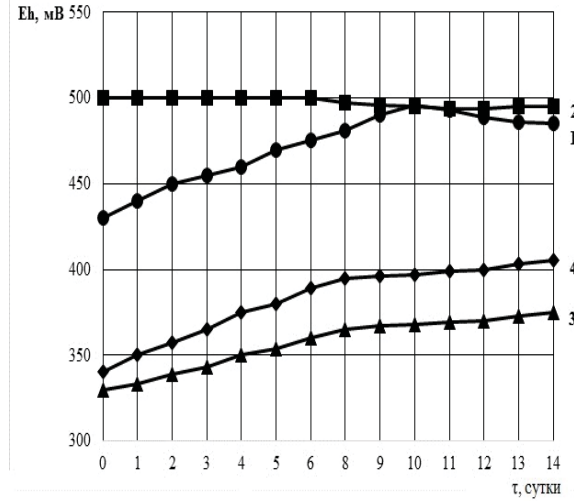
г

а, б – красный субстрат; в, г – черный субстрат; а, в – с микробиотой; б, г – без микробиоты
Состав растворов 1-4 соответствует номерам кривых

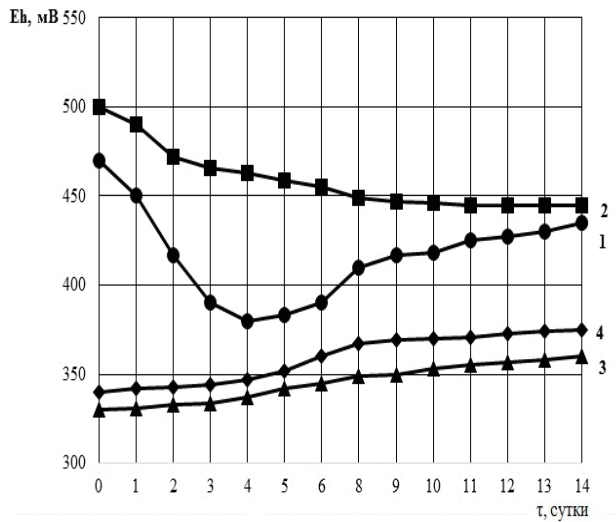
Рисунок 6 – Зависимость рН от времени выщелачивания



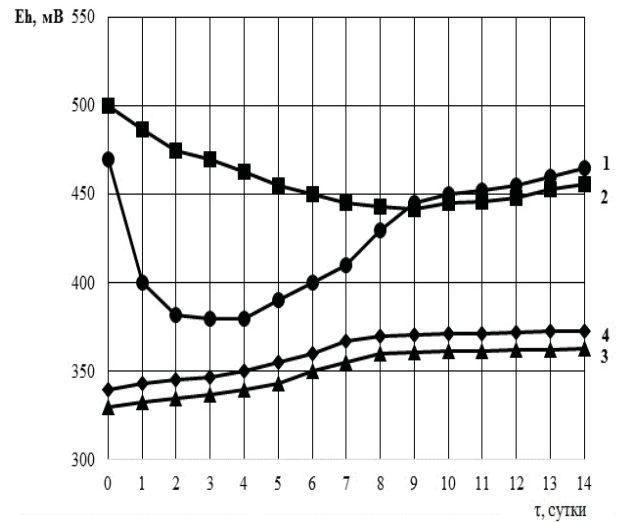
а



б



в



г

а, б – красный субстрат; в, г – черный субстрат; а, в – с микробиотой; б, г – без микробиоты
Состав растворов 1-4 соответствует номерам кривых

Рисунок 7 – Зависимость Eh от времени выщелачивания

В меньшей степени ход кривых изменяется при переходе от субстрата с собственной микробиотой к субстрату автоклавированному. Основное отличие заключается в том, что в субстратах без микробиоты кривые быстрее выходят на равновесные значения pH, не имеют столь выраженных максимумов (красный субстрат) или не достигают максимальных значений, зафиксированных для субстратов с микробиотой (черный образец). Это является подтверждением непосредственного участия и влияния групп микроорганизмов, формирующих аборигенную микробиоту субстратов, на процессы, протекающие в исследуемых системах. И это влияние более выражено в красных отвалах.

Исходя из состава исследуемых субстратов и растворов, можно допустить, что в целом установленные зависимости pH и Eh систем от времени будут определяться изменением степени окисления железа (которое входит в состав субстратов и питательных сред) в ходе протекания параллельных процессов:

- (1) – переход ионов Fe^{2+} из отвала в раствор в результате взаимодействия с H_2SO_4 ;
- (2) - окисление Fe^{2+} бактериями или кислородом воздуха до Fe^{3+} по реакции:
 $2Fe^{2+} + 1/2O_2 + 2H^+ \leftrightarrow 2Fe^{3+} + H_2O$;
- (3) - гидролиз солей Fe^{3+} с образованием малодиссоциируемых ионов $(FeOH)^{2+}$;
- (4) – восстановление используемого бактери-

ями в качестве источника энергии Fe^{3+} до Fe^{2+} до наступления равновесия $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$.

По сути, процессы (2) и (4) являются обратимыми: с увеличением кислотности равновесие (2) смещается в сторону образования Fe^{3+} и наоборот. Кроме того, известно [19, 20], что бактериальные процессы с участием ацидохемолитотрофных бактерий замедляются с ростом pH и практически прекращаются при $pH \geq 5,0$, что так же сказывается на направленности процессов (2) и (4). Так, для черного образца с большим содержанием ионов Fe^{2+} все процессы протекают более интенсивно (рисунок 6 в, г) с переходом в область более высоких значений pH в результате преимущественного протекания процесса (1). После достижения максимумов во всех системах величина pH начинает снижаться до равновесных значений в результате протекания процессов (2)-(4). Величина pH стабилизации зависит от соотношения Fe^{2+}/Fe^{3+} в растворе.

Как следует из рисунка 7, на величину потенциала системы значительно влияет состав раствора для выщелачивания, в меньшей степени - природа субстрата (красный или черный) и наличие аборигенной микробиоты. При этом ионы железа, которых в исходном сырье и питательной

среде содержится значительное количество, являются потенциал определяющими, поскольку их и окисленная, и восстановленная формы находятся в растворе. В растворах 1 и 2 ход кривых для обоих субстратов имеет тенденцию к снижению с достижением равновесия или прохождением через минимум, что связано с растворением внутренних слоев данных образцов отвала, содержащих больше ионов Fe^{2+} . Эта тенденция более выражена для черного образца. В растворах 3 и 4 (в состав которых входит значительное количество Fe^{2+}) оба субстрата ведут себя одинаково: Eh постепенно растет до равновесия, но с разными временами стабилизации. Приведенные результаты свидетельствуют о выраженном влиянии аборигенной микробиоты субстратов отвалов на равновесие и устойчивость исследуемых систем. Если говорить о влиянии продолжительности хранения субстрата на формирование в нем специфической аборигенной микробиоты, то можно отметить тенденцию более выраженного проявления биоценоза в красных отвалах.

В таблицах 4 и 5 приведены результаты расчетов коэффициента влияния собственной микробиоты на извлечение металлов в раствор (K) для черного и красного субстратов.

Таблица 4 – Влияние собственной микробиоты черного образца отвала на процесс выщелачивания

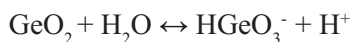
Условия выщелачивания	pH раствора после выщелачивания		Коэффициент влияния микроорганизмов на извлечение металлов, $K = E_{н/а} / E_a^*$				
	$pH_{н/а}$	pH_a	Ge	Ga	Fe	Pb	Zn
H_2O (pH 5,6) $t = 24 \pm 0,5$ °C	3,8	3,2	1,37 6,15/4,49	1,42 5,96/4,20	1,39 6,75/4,86	1,32 5,78/4,38	1,41 5,25/3,72
H_2O (pH 5,6) $t = 80 \pm 0,5$ °C	3,6	3,1	1,39 12,95/9,32	1,43 10,14/7,09	1,37 13,15/9,60	1,29 11,60/8,99	1,39 8,34/6,00
H_2SO_4 (pH 1,4) $t = 80 \pm 0,5$ °C	7,0	2,9	2,04 18,17/8,91	1,93 17,96/9,30	2,13 21,46/10,08	1,54 18,14/11,78	2,01 17,46/8,69

* $E_{н/а}$ ($pH_{н/а}$) и E_a (pH_a) - соответственно степень извлечения металла (pH раствора) из исходного продукта неавтоклавируемого (н/а) и после автоклавирования (а),%

Таблица 5 - Влияние собственной микробиоты красного образца отвала на процесс выщелачивания

Условия выщелачивания	pH раствора после выщелачивания		Коэффициент влияния микроорганизмов на извлечение металлов, $K = E_{н/а} / E_a^*$				
	$pH_{н/а}$	pH_a	Ge	Ga	Fe	Pb	Zn
H_2O (pH 5,6) $t = 24 \pm 0,5$ °C	4,0	3,3	1,47 5,45/3,71	1,52 5,07/3,34	1,49 6,05/4,06	1,50 4,98/3,32	1,49 5,15/3,46
H_2O (pH 5,6) $t = 80 \pm 0,5$ °C	3,7	3,0	1,40 11,05/7,89	1,47 9,44/6,42	1,39 13,05/9,39	1,41 11,20/7,94	1,47 8,05/5,48
H_2SO_4 (pH 1,4) $t = 80 \pm 0,5$ °C	6,6	3,1	2,10 17,97/8,56	1,97 16,96/8,61	2,22 19,76/8,90	1,57 17,94/11,43	2,04 17,00/8,33

Независимо от условий проведения процесса выщелачивания существует значительное влияние микроорганизмов на эффективность процесса в целом. Увеличение коэффициента влияния на показатели процессов при подкислении выщелачивающего раствора свидетельствует в пользу присутствия и активизации представителей собственных кислотолюбивых микроорганизмов. При увеличении температуры процесса также возрастает величина K , что, согласно литературным данным, связано с деятельностью термофильных микроорганизмов [21, 22]. Изменение pH растворов после экспериментов также является результатом проявления активности собственной микробиоты сырья. При выщелачивании металлов из исследуемого продукта водой смещение pH наблюдается в более кислую область по сравнению с исходной средой. Уменьшение показателя pH при высокой температуре более выражено. Это связано с присутствием в сырье слабо кислых оксидов и других соединений железа, цинка, свинца и германия, которые при растворении в воде создают в результате гидролиза слабые мета- и орто-кислоты типа H_2GeO_3 , причем равновесие процесса



при нагревании смещается в сторону образования этих кислот [14, 16].

Однако в нестерильных продуктах в присутствии собственной микробиоты это смещение менее выражено. В условиях, активизирующей деятельность кислотолюбивых мезофильных тионовых бактерий (pH 1,4 при $t = 80 \pm 0,5$ °C), регистрировали резкое смещение значений pH в нейтральную область (таблица 4, 5). Таким образом, при всех условиях исследований влияние собственной микробиоты на извлечение металлов в раствор для черного и красного субстратов очевидно, и для красного образца это преимущество более выражена (K достигает $1,57 \div 2,22$).

Выводы. Таким образом, изучение физико-химических и биологических особенностей техногенных субстратов породного отвала Центральной обогатительной фабрики (ЦОФ) «Червоноградская» ОАО «Львовская угольная компания» разного срока хранения позволило обосновать целесообразность их переработки биотехнологическим методом и, соответственно, рекомендовать их независимо от срока хранения для утилизации с целью получения германиевого концентрата и снижения их токсич-

ности. Установлено, что в отвалах при длительном хранении происходит концентрирование по большинству составляющих и окисление ионов металлов сырья до высших степеней окисления с образованием более устойчивых равновесных структур. Установлено наличие достаточно значительного влияния аборигенной микробиоты субстратов отвалов на их устойчивость в процессе переработки, при этом влияние собственной микробиоты в красном образце более выражено. То есть, в процессе хранения отвалов в них под воздействием внешних факторов происходят изменения физико-химических и биологических свойств, которые могут влиять на структуру и состав микробиоценоза и способность сформированных равновесных систем к деструкции.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Blyda I., Vasyleva T., Slyusarenko L., Abisheva Z., Ivanytsia V. The germanium extraction from industrial wastes by microbiological methods // XXVI Internation. Mineral Processing Congress (IMPC 2012): proceedings of cong. – New Delhi, India, September 24-28, 2012. – P. 550-558.
- 2 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.
- 3 Пат. на винахід 102926 UA. Спосіб вилучення рідкісних металів з відходів вугільної промисловості / Блайда І.А., Васильєва Т.В., Слюсаренко Л.І., Хитрич В.Ф., Барба І.М., Іваниця В.О., Баранов В.І. Заявл. 20.03.2012. Опубл. 27.08.2013, Бюл. № 16.
- 4 Блайда И.А., Баранов В.И., Васильева Т.В., Васильева Н.Ю., Немерцалов В.В., Слюсаренко Л.И., Камская В.А. Комплексная оценка отходов углеобогащения с точки зрения их фитотоксичности, возможности вторичной переработки и детоксикации // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2012. – № 2. – С.37-43.
- 5 Блайда И.А. Извлечение ценных металлов при переработке промышленных отходов биотехнологическими методами. Обзор // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 6. – С. 39-45.
- 6 Блайда И.А., Васильева Т.В., Баранов В.И., Слюсаренко Л.И., Баклан В.Ю. Возможности бактериального и химического выщелачивания отходов углеобогащения с целью извлечения германия и галлия // Известия Вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2013. – № 1(4). – С. 54-60.
- 7 Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
- 8 Назаренко В.А. Аналитическая химия германия. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
- 9 Дымов А.М., Савостин А.П. Аналитическая химия галлия. – М.: Наука, 1968. – 256 с.
- 10 Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Госиздат ФМЛ, 1961. – 864 с.
- 11 Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
- 12 Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: МГУ, 1976. – 175 с.

13 Пат. 104788 UA. Спосіб виготовлення двокамерної триелектродної електрохімічної комірки / Джамбек О.А., Джамбек О.І., Блайда І.А., Іваниця В.О., Васильєва Т.В. Заявл. 05.05.2015. Оpubл. 25.02.2016, Бюл. № 4.

14 Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. Большакова К.А. – М.: Высшая школа, 1976. – Т. 1. – 368 с.; Т. 2. – 360 с.

15 Усова Т.Ю., Линдер Т.П. Конъюнктура мирового рынка редких металлов. // Рідкісні метали України - погляд у майбутнє. – Київ. – 2001. – С. 102-103.

16 Шпирт М.Я. Физико-химические основы переработки германиевого сырья. – М.: Metallurgiya, 1977. – 264 с.

17 Блайда И.А., Слюсаренко Л.И., Шанина Т.П. Методы исследования фазового состава германийсодержащего сырья // Украинский химический журнал. – 2006. – № 4. – С. 84 - 87.

18 Blayda I.A., Vasyleva T.V., Baranov V.I., Semenov K.I., Sly-sarenko L.I., Barba I.M.. Properties of chemolithotrophic bacteria new strains isolated from industrial substrates // Biotechnologia Acta. – 2015. – Vol. 8 (6). – P.56-62.

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

20 Заварзин Г.А. Литотрофные микроорганизмы. – М.: Наука, 1974. – 354 с.

21 Bogdanova T.I., Tsaplina I.A., Kondrat'eva T.F. Sulfobacillus thermotolerans sp. nov., a thermotolerant, chemolithotrophic bacterium // International journal systematic and evolutionary microbiology. – 2000. V – 56. – P. 1039 - 1042.

22 Zeng Wei-min, Wu Chang-bin, Zhang Ru-bing, Hu Pei-lei, Qiu Guan-zhou, Gu Guo-hua, Zhou Hong-bo. Isolation and identification of moderately thermophilic acidophilic iron-oxidizing bacterium and its bioleaching characterization // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. - 2009. – V. 19. – P. 222 - 227.

REFERENCES

1 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.).

2 Blajda I.A., Vasil'eva T.I., Baranov V.I.. *Ispol'zovanie biogidrometallurgicheskikh tekhnologij v reshenii problem utilizatsii tekhnogennykh otkhodov s polucheniem tsennykh metallov* (Use of bio-hydrometallurgical technologies for solving problems of production waste recycling with valuable metals obtaining). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **2015**. 3, 75-82 (in Russ.).

3 Pat. 102926 UA. *Sposib viluchennya ridkisnih metaliv z vidhodiv vugil'noi promislovosti* (Method of extraction of rare metals from coal industry waste). Blajda I.A., Vasil'eva T.V., Slijusarenko L.I., Hitrich V.F., Barba I.M., Ivaničia V.O., Baranov V.I. Opubl. 27.08.2013, 16 (in Ukr.).

4 Blajda I.A., Baranov V.I., Vasil'eva T.V., Vasil'eva N.Ju., Nemercalov V.V., Slijusarenko L.I., Kamskaya V.A. *Kompleksnaya otsenka otkhodov ugleobogashcheniya s tochki zreniya ikh fitotoksichnosti, vozmozhnosti vtorighnoj pererabotki i detoksikacii* (Comprehensive assessment of waste coal from the point of view of their phytotoxicity, and the possibility of recycling and detoxification). *Ehnergotekhnologii i resursoberezhenie = Energy technologies and resource saving*. **2012**, 2. 37-43 (in Russ.).

5 Blajda I. A. *Izvlachenie tsennykh metallov pri pererabotke promyshlennykh otkhodov biotekhnologicheskimi metodami* (Extraction of precious metals in the processing of industrial waste by biotechnological methods) *Ehnergotekhnologii i resursoberezhenie = Energy technologies and resource saving*. **2010**, 6, 39–45 (in Russ.).

6 Blajda I.A., Vasil'eva T.V., Baranov V.I., Slijusarenko L.I., Baklan V.Ju. *Vozmozhnosti bakterial'nogo i himicheskogo vyshchelachivaniya otkhodov ugleobogashcheniya s cel'ju izvlacheniya germaniya i galliya* (The behavior of germanium and gallium in the processing of the coal ash by chemical and microbiological methods) *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya = Proceedings of HEI. Applied Chemistry and Biotechnology*. **2013**. 1(4), 54-60 (in Russ.).

7 Havezov I., Calev D. *Atomno-absorbcionnyj analiz* (Atomic absorption analysis.). Leningrad: Chemistry. **1983**. 144 . (in Russ.).

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

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

10 Mirkin L.I. *Spravochnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov* (Handbook of X-ray diffraction analysis of polycrystals). Moscow: Gosizdat FML. **1961**. 864 (in Russ.).

11 Nakamoto K. *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinacionnykh soedinenij* (IR spectra and spectra of KR of inorganic and coordination compounds). Moscow: Mir. **1991**. 536 (in Russ.).

12 Pljusnina I.I. *Infrakrasnye spektry mineralov* (Infrared spectra of minerals). Moscow: MGU. **1976**. 175 (in Russ.).

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

14 *Khimiya i tekhnologiya redkikh i rasseyannykh ehlementov* (Chemistry and technology of rare and scattered elements). Under editorship of Bol'shakov K.A. Moscow: Vysshaya shkola. **1976**. 1. 368; 2. 360. (in Russ.).

15 Usova T.Yu., Linder T.P. *Kon'yunktura mirovogo rynku redkih metallov* (The conjuncture of the world market of rare metals). *Redkie metally Ukrainy – vzglyad v budushche* (Rare metals of Ukraine – view to future). Kiev. **2001**. 102–103 (in Russ.).

16 Shpirt M.Ya. *Fiziko-khimicheskie osnovy pererabotki germanievogo syr'ya* (Physico-chemical basis for processing germanium raw materials). Moscow: Metallurgiya, **1977**. 264 (in Russ.).

17 Blajda I.A., Slijusarenko L.I., Shanina T.P. *Metody issledovaniya fazovogo sostava germanijisoderzhashchego syr'ya* (Methods for studying the phase composition of germanium-containing raw materials) *Ukrainskij khimicheskij zhurnal = Ukrainian Chemical Journal*. **2006**. 4, 84–87 (in Russ.).

18 Blayda I.A., Vasyleva T.V., Baranov V.I., Semenov K.I., Sly-sarenko L.I., Barba I.M.. Properties of chemolithotrophic bacteria new strains isolated from industrial substrates. *Biotechnologia Acta*. **2015**. 8 (6), 56-62 (in Eng.).

19 Karavajko G.I. *Prakticheskoe rukovodstvo po biogeotehnologii metallov* (Guide to biogeotechnology of metal). Moscow: AN SSSR. **1989**. 371 (in Russ.).

20 Zavarzin G.A. *Litotrofnye mikroorganizmy* (Lithotrophic microorganisms). Moscow: Nauka. **1974**. 354 (in Russ.).

21 Bogdanova T.I., Tsaplina I.A., Kondrat'eva T.F. Sulfobacillus thermotolerans sp. nov., a thermotolerant, chemolithotrophic bacterium. *International journal systematic and evolutionary microbiology*. **2000**. 56, 1039–1042 (in Eng.).

22 Zeng Wei-min, Wu Chang-bin, Zhang Ru-bing, Hu Pei-lei, Qiu Guan-zhou, Gu Guo-hua, Zhou Hong-bo. Isolation and identification of moderately thermophilic acidophilic iron-oxidizing bacterium and its bioleaching characterization. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. **2009**. 19, 222–227 (in Eng.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада Львовск-Волинск көмір бассейнінің көмірлерін байытудан қалған жыныстық үйінділерінің сақталу мерзімі әртүрлі техногенді субстраттарының физикалық-химиялық және биологиялық ерекшеліктерін зерттеу қорытындылары келтірілген. Бұл оларды биотехнологиялық әдіспен өңдеудің пайдалы болатындығын негіздеуге және сақталу мерзіміне қарамастан бұл әдісті германий концентратын алу және оның ұйымшылдығын азайту мақсатында кәдеге жарату үшін ұсынуға мүмкіндік берді. Жұмыста зерттеулердің заманауи және классикалық әдістері қолданылды: атомдық-абсорбциялық, ИК-спектроскопиялық, рентгенфазалық, спектралдық және басқалар. Тотығу-тотықсыздану потенциалын (Eh) және рН-ты өлшеу үшін потенциометриялық әдіс және авторлық патенттелген электрохимиялық ұяшық пайдаланылды. Үйінділерді сақтау барысында сыртқы факторлардың әсерінен олардың физикалық-химиялық және биологиялық қасиеттері өзгертінді және ол өзгерістер микробиоценоздың құрамы мен құрылысына және түзілген тепе-теңдік жүйелерінің бұзылуға қабілеттілігіне әсер ететіндігі анықталды. Үйінділер ұзақ уақыт сақталғанда олардың құрамындағы көпшілік құрамдастарының шоғырланатыны және шикізаттағы металл иондарының ең жоғары тотығу дәрежелеріне дейін тотыққан көбірек тұрақталған тепе-теңдік құрылымдарының түзілетіні анықталды. Зерттелген жүйелердің рН шамасына субстраттың сақталу мерзімі едәуір әсер ететіні, ал Eh шамасына – ерітінділеу үшін қолданылатын ерітіндінің құрамы көбірек, ал субстраттың сақталу мерзімі және оның құрамында аборигенді микробиоттың болуы аз дәрежеде әсер ететіні анықталды. Үйінді субстраттарының аборигенді микробиотының үйіндінің тұрақтылығына оны өңдеу барысында едәуір әсер ететіні анықталды, мұнда үйіндінің өзінің микробиотының ұзақ уақыт сақтағандағы әсері көбірек білініп тұрады.

Түйін сөздер: көмір байытудан қалған жыныстық үйінділер, микробиоценоз, микроорганизмдердің аборигенді қауымдастығы, германий, галлий, ерітінділеу

ABSTRACT

The article presents the results of studying the physicochemical and biological features of production waste substrates from the coal washing dump of the Lvov-Volhynia coal basin with different term of storage. It allows to substantiate the expediency of their processing by a biotechnological method and recommend for recycling irrespectively of the term of storage in order to obtain germanium concentrate and to reduce their toxicity. Modern and classical methods of investigation as atomic absorption, IR spectroscopy, X-ray diffraction, spectral method, etc were used in the work. The potentiometric method and an author's patented electrochemical cell were used to measure the redox potential (Eh) and pH. It is established that during the storage of dumps under the influence of external factors in them occur changes in the physicochemical and biological properties, these affect the structure and composition of the micro-biocoenosis and the ability of the formed equilibrium systems to degrade. It has been established that in dumps during long-term storage the most components were concentrated and oxidation of metal ions of the raw material up to higher oxidation states occurs with the formation of more stable equilibrium structures. Also it has been established that the pH of the systems under study is largely influenced by the storage time of the substrate, and the Eh value is largely determined by the composition of the leach solution, and lesser determined by the substrate storage period and the presence of aboriginal microbiota in it. Significant enough influence of aboriginal microbiota of the dumps substrate on their stability during processing was established and the influence of own microbiota in dumps with a long storage time is more pronounced.

Key words: coal washing dumps, microbiocoenosis, microorganisms aboriginal community, germanium, gallium, leaching

Поступила 10.07.2017