

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

УДК 606:662.7:[546.3+504]

Комплексное использование  
минерального сырья. № 3. 2015

И. А. БЛАЙДА<sup>1\*</sup>, Т. В. ВАСИЛЬЕВА<sup>1</sup>, В. И. БАРАНОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова  
Одесса, Украина, *iblayda@ukr.net*

<sup>2</sup>Львовский национальный университет им. Ивана Франко  
Львов, Украина

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ<sup>1</sup>

В статье приведены результаты по комплексному изучению биологических и физико-химических свойств техногенных отходов топливно-энергетического комплекса с учетом которых обоснован выбор биогидрометаллургического метода их переработки и показана его эффективность. Повышенное содержание ионов тяжелых металлов и значения pH водной вытяжки отходов позволяют отнести их к экологически опасным, требующим детоксикации. С другой стороны, количество в них многих редких и цветных металлов превышает промышленно значимые концентрации и является достаточным для их извлечения. Установлено наличие в исследуемых техногенных отходах сравнительно богатого специфического аборигенного сообщества, представленного гетеротрофными и ацидофильными хемолитотрофными бактериями – мезо-фильными и умеренно термофильными представителями родов *Acidithiobacillus* и *Sulfobacillus*, способными выщелачивать металлы из исследуемых отходов с высокими показателями, разрушая достаточно устойчивые кристаллические структуры. Эти результаты послужили основой для получения эффективного бактериального препарата и выбора оптимального состава питательной среды в качестве выщелачивающего раствора. При выбранных оптимальных параметрах (соотношение T:Ж=1:10, pH≤2,0, температура 30,0±2 °C, продолжительность 7 суток) из твердой фазы в выщелачивающий раствор практически количественно (95,75 – 99,99 %) извлекаются германий, галлий, кадмий, марганец и никель, в меньшей степени – медь (до 87,34 %), цинк (до 86,93 %) и свинец (до 89,34 %). Это приводит к значительному (в 10-10<sup>3</sup> раз) снижению концентраций ионов тяжелых металлов в исследуемых отходах после бактериального выщелачивания и, как следствие, снижению их токсичности, что подтверждено методами биологического контроля с использованием растительных тест-объектов.

**Ключевые слова:** породные отвалы углеобогащения, зола-унос, выщелачивание, аборигенное сообщество микроорганизмов, галлий, германий, ионы тяжелых металлов, редкие, цветные металлы.

**Введение.** Для последних десятилетий характерен значительный рост потребления природных ресурсов, сопровождающийся увеличением техногенных отходов от их добычи, обогащения и переработки. Наиболее простой путь утилизации отходов, предполагающий минимальные затраты, – их прямое использование. Однако такой подход не оправдан из-за токсичности отходов и содержания в них ценных компонентов. По имеющимся данным, в техногенных

отходах угольной промышленности и энергетики концентрация редких металлов представляет интерес для их промышленного извлечения, а содержание ионов тяжелых металлов в десятки раз превышает их ПДК для почв [1-5]. В силу последнего такие отходы обладают генотоксическим влиянием на объекты природной среды – воду, почву, растения, живых обитателей различных экологических ниш, а также на человека [6]. Поэтому их утилизация является комплексной

<sup>1</sup> Материалы статьи доложены на Международной научной конференции «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов», г. Алматы, 14-17 сентября 2015 г.

ресурсо-экономической, экологической и социально значимой проблемой. Особенность техногенных отходов как минерального сырья – присутствие ценных компонентов в виде микропримесей. Поэтому извлечение ценных составляющих из таких отходов традиционными химическими методами осложняется многокомпонентностью, наличием большого количества макропримесей и балластных веществ, требующих расхода дорогостоящих (часто агрессивных, экологически опасных) реагентов. Решением проблемы утилизации таких отходов является использование биогидрометаллургических технологий, в основе которых лежит применение высокоактивных специализированных групп микроорганизмов [7-10].

В технологии биовыщелачивания нашли применение железо- и сероокисляющие микроорганизмы. На данный момент наиболее хорошо изучены мезофильные и умеренно термофильные хемолитотрофные ацидофильные тионовые бактерии *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* и некоторые представители рода *Sulfobacillus* [11-14]. Механизм взаимодействия бактерий с твердыми поверхностями техногенных отходов окончательно не выяснен и зависит от многих причин: физико-химической природы минерального субстрата, электронного строения, состава примесей, степени структурной упорядоченности, типа проводимости, от электрохимического потенциала твердого субстрата и бактериальной клетки. Существует предположение о нескольких путях выщелачивания металлов из минерального сырья: непрямое, контактное и кооперативное биовыщелачивание. На основании многочисленных экспериментальных данных можно утверждать, что бактериальное выщелачивание – это многоступенчатый процесс, эффективность которого зависит от физиолого-биохимических свойств клеток бактерий, участвующих в процессе биовыщелачивания [15-17]. Поэтому каждый техногенный субстрат как объект переработки требует тщательного исследования его физико-химического состава и особенностей его биоценоза для активизации последнего с целью максимального извлечения ценных составляющих и снижения концентрации токсичных компонентов.

**Цель работы** – обобщение полученных авторами результатов по комплексному изучению биологических и физико-химических свойств техногенных отходов топливно-энергетическо-

го комплекса и эффективности предлагаемых для их переработки биотехнологических методов.

**Экспериментальная часть.** Объектом исследования являлись породные отвалы, образующиеся в результате обогащения угля шахт Львовско-Волынского угольного бассейна гравитационными и флотационными методами, и золы-унос от сжигания смеси ископаемых углей на Ладыгинской ТЭС. О биогеохимической активности аборигенных сообществ микроорганизмов, обитающих в техногенных отходах, судили по концентрации металлов, перешедших из твердой фазы в среду культивирования. Количественный анализ твердых субстратов осуществляли на атомно-эмиссионном спектрометре ЭМАС-200 CCD. Химический анализ растворов на содержание металлов проводили с применением метода спектроскопии атомной абсорбции на приборах AAC-1 и C-115ПК Selmi [18]. Германий определяли экстракционно-фотометрическим методом на спектрофотометре КФК-2 в виде германомолибденовой кислоты с предыдущим экстракционным выделением примесей четыреххlorистым углеродом [19]. Анализ на галлий осуществляли методом визуальной колориметрии с родамином С [20]. 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 в диапазоне 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . 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.** На первом этапе исследований был определен физико-химический состав и концентрации приоритетных компонентов породного отвала углеобогащения и золы-уноса после сжигания углей.

Породный отвал представляет собой достаточно выкристаллизованную твердую слоистую глинистую породу аргиллита алевролитистого (с преобладанием в ней монтмориллонита), каолинита, кварцевого минерала типа песчаника, пирита, с содержанием угля (до 17,0 %), серы (до 1,5 %) и органической массы (до 2,0 %). Гранулометрический состав продукта разнообразен и представляет собой подавляющее большин-

Таблица 1 – Содержание металлов в отходах углеобогащения и золе-уносе

Элемент	Класс опасности	ПДК для почв, мг/кг	Промышленные концентрации мг/кг [4, 5]	Обнаруженные концентрации, мг/кг	
				отвал углеобогащения	зола-унос
Медь	2	3,0	45,0-60,0	62,18	68,18
Цинк	1	23,0	65,0-70,0	112,52	327,33
Марганец	3	1,5·10 <sup>3</sup>	850,0 – 10 <sup>3</sup>	317,72	572,60
Свинец	1	30,0	18,0-22,0	42,20	108,74
Никель	2	4,0	80,0-120,0	134,20	177,00
Кадмий	1	0,5	45,0-55,0	2,82	5,31
Железо	–	3,7·10 <sup>3</sup>	(1,5-2,0)·10 <sup>3</sup>	44,57·10 <sup>3</sup>	59,31·10 <sup>3</sup>
Галлий	–	данных нет	10,0-15,0	12,10	10,00
Германий	–		5,0-7,0	26,00	28,00
Олово	2	4,5	90,0-120,0	351,90	206,90
Хром	2	6,0	190,0-210,0	99,10	218,10
Ванадий	3	150,0	140,0-160,0	150,00	214,50
Кобальт	2	12,0	37,0-42,0	116,10	304,90
Алюминий	–	данных нет	(2,5-5,0)·10 <sup>3</sup>	13,9·10 <sup>3</sup>	38,9·10 <sup>3</sup>
Кремний	–		–	159,0·10 <sup>3</sup>	121,0·10 <sup>3</sup>
Цирконий	–		160,0-220,0	173,00	237,00
Ниобий	–		19,0-22,0	14,00	19,00
Лантан	–		25,0-29,0	48,00	42,00
Церий	–		25,0	69,00	74,00
Рубидий	–		90,0	141,00	116,00
Стронций	3		80,0	211,00	656,00
Барий	3		250,0-400,0	519,00	634,00
Титан	–		4,0·10 <sup>3</sup>	4,2·10 <sup>3</sup>	41,6·10 <sup>3</sup>
Кальций	–	данных нет	–	17,2·10 <sup>3</sup>	1,98·10 <sup>3</sup>
Сера	–	160,0	–	11,7·10 <sup>3</sup>	5,7·10 <sup>3</sup>

ство достаточно крупных частиц размером 5 мм (34,3 %) и 7 мм (18,6 %), также присутствуют более мелкие частицы размером 1 мм (8,2 %), 2 мм (11,7 %), 3 мм (15,6 %).

Зола-унос представляет собой аморфный пылевидный мелкодисперсный продукт с однородными частицами серого цвета (размером  $\leq 1,00 \pm 0,05$  мм), содержащий выкристаллизованные вкрапления основных фаз сырья: кварца  $\alpha\text{-SiO}_2$ , оксидов железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , кальция, магния, калия, натрия, значителен вклад карбонатов и силикатов. Количество в золе невыгоревшего углерода достигает 10,0 %; серы – 1,0 %. Повышенное содержание ионов тяжелых металлов в отходах (таблица 1), а также высокий показатель кислотности для породных отвалов (рН 2,8-4,5) и щелочности для золы-уноса (рН 7,8-8,2) обосновывают отнесение этих продуктов к 4 классу опасности и необходимость детоксикации.

С другой стороны, содержание многих редких и цветных металлов в исследуемых субстратах (германий, галлий и др.) превышает их промышленно значимые концентрации (таблица 1) и обосновывает необходимость их извлечения.

На следующем этапе был изучен количественный и качественный состав микробиоценозов исследуемых техногенных отходов. С этой целью создавали благоприятные условия для жизнедеятельности аборигенного консорциума микроорганизмов за счет специфических рецептур питательных сред и источников энергии: минеральные среды Горбенко и Чапека для роста гетеротрофных микроорганизмов, среда 9К классическая и модифицированная для роста ацидофильных хемолитотрофных бактерий [21, 22]. В качестве источников энергии для интенсификации жизнедеятельности исследуемых групп микроорганизмов использовали соединения двухвалентного железа и серы, в частности, тиосульфат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Результаты определения качественного и количественного состава микробиоценозов субстратов приведены в таблице 2.

Сравнительный анализ полученных результатов свидетельствует о том, что качественный состав ацидофильных хемолитотрофных бактерий, обитающих в отходах различного происхождения, практически не отличается. Установлено наличие в исследуемых техногенных отходах сравнительно богатого специфического аборигенного сообщества, представленного гетеротрофными и ацидофильными хемолитотрофными бактериями – мезофильными и умеренно термофильными представителями родов *Acidithiobacillus* и *Sulfobacillus*.

Дальнейшие исследования были направлены на установление выщелачивающей активности представителей аборигенного сообщества по отношению к ценным и тяжелым металлам, содержащимся в отходах. Процесс биовыщелачивания проводили при установленных оптимальных параметрах: соотношении Т:Ж=1:10, рН  $\leq 2,0$ , температуре  $30,0 \pm 2$  °C, продолжительности 7 суток. В качестве выщелачивающих растворов использо-

Таблица 2 – Количественный (КОЕ<sup>1</sup>/мл) и качественный состав микробиоценоза породных отвалов и золы-уноса

Субстрат	Гетеротрофные микроорганизмы			Ацидофильные хемолитотрофные бактерии					
				мезофиллы, окисляющие различные источники энергии-представители рода <i>Acidithiobacillus</i>			умеренные термофили – представители родов		
	среда Горбенко		среда Чапека	среда 9К			среда 9К	среда 9К <sup>*2</sup>	
	спорообразующие	неспорообразующие	мицелиальные грибы	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sup>0</sup>	Fe <sup>+2</sup>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>+2</sup>	
Породный отвал	1,9±0,24 ×10 <sup>6</sup>	1,2±0,28 ×10 <sup>7</sup>	5,0±0,32 ×10 <sup>3</sup>	5,3±0,43 ×10 <sup>4</sup>	1,6±0,24 ×10 <sup>4</sup>	6,4±0,64 ×10 <sup>4</sup>	8,9±0,59 ×10 <sup>8</sup>	7,4±0,37 ×10 <sup>8</sup>	
Зола-унос	1,2±0,24 ×10 <sup>5</sup>	4,5±0,28 ×10 <sup>5</sup>	2,5±0,32 ×10 <sup>2</sup>	3,5±0,43 ×10 <sup>3</sup>	1,5±0,24 ×10 <sup>2</sup>	5,9±0,64 ×10 <sup>4</sup>	6,4±0,34 ×10 <sup>8</sup>	6,4±0,59 ×10 <sup>7</sup>	

<sup>1</sup>КОЕ – колониеобразующие единицы.

<sup>2</sup>9K\* – модифицированная среда 9K для представителей рода *Sulfovbacillus*.

зовали минеральный фон стандартной среды 9К состава, г/дм<sup>3</sup>: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 3,0; MgSO<sub>4</sub> – 0,5; KCl – 0,1; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – 0,5; Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [21, 22]. Источником энергии для активизации выщелачивающей активности различных групп ацидофильных хемолитотрофных бактерий, обитающих в аборигенном консорциуме техногенных отходов, служили ионы двухвалентного железа в виде FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и сера в составе тиосульфата Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в концентрациях 44,5 и 5,0 г/дм<sup>3</sup> соответственно.

Эти исследования показали, что обнаруженные в исследуемых техногенных отходах сообщества микроорганизмов способны выщелачивать металлы с высокими показателями (таблица 3), разрушая достаточно устойчивые кристаллические структуры (рисунки 1а, 2а), образуя пустоты и увеличивая аморфность субстрата после микробиологической обработки (рисунки 1б, 2б). На ИК-спектрах субстратов после микробиологической

обработки это выражается уменьшением интенсивности главных характеристических полос с частотами в диапазоне 1008-1090 и 472-535 см<sup>-1</sup>, принадлежащих кварцу и сложным алюмосиликатным соединениям.

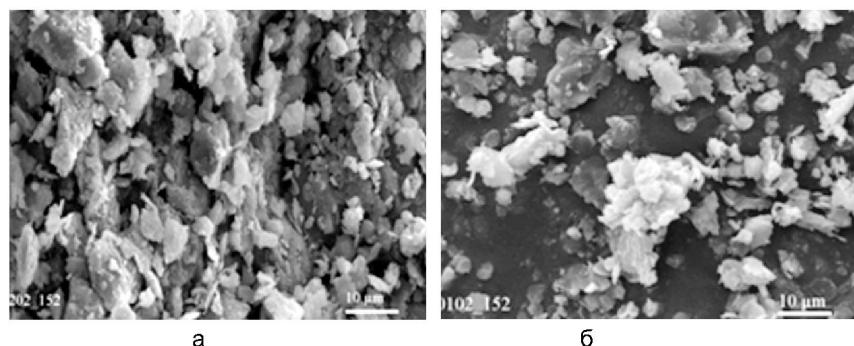


Рисунок 1- Микрофотографии породных отвалов (а) и кека после его бактериального выщелачивания (б)

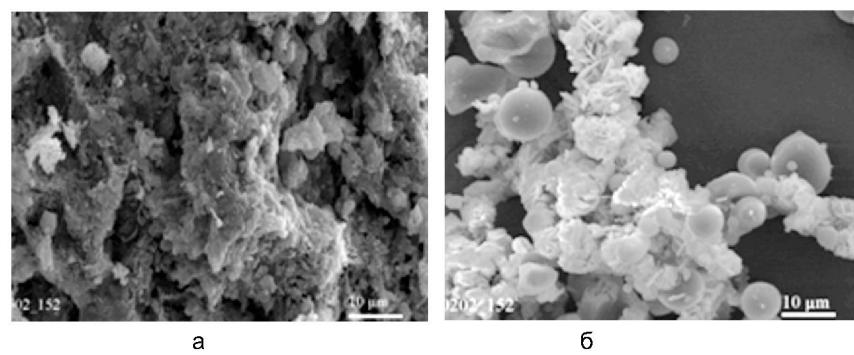


Рисунок 2 – Микрофотографии золы-уноса (а) и кека после ее бактериального выщелачивания (б)

Таблица 3 – Степень извлечения (%) металлов из отходов ассоциациями различных аборигенных групп микроорганизмов

Металл	Аборигенная ассоциация микроорганизмов					
	гетеротрофные		умеренно термофильные ацидофильные хемолитотрофные		мезофильные ацидофильные хемолитотрофные	
	породный отвал	зола-унос	породный отвал	зола-унос	породный отвал	зола-унос
Ge	32,15	6,15	99,99	99,99	99,99	99,70
Ga	25,12	4,05	99,75	95,75	99,99	97,85
Ni	7,18	7,24	99,99	99,99	99,99	99,99
Cd	31,09	0,48	99,99	99,99	99,99	99,99
Cu	9,46	0,92	87,34	16,54	16,50	41,63
Zn	20,13	2,14	37,86	3,88	86,93	5,72
Mn	8,56	14,25	97,87	98,55	99,82	67,85
Pb	7,92	0,95	89,34	22,46	67,14	26,32

При этом значительно больший вклад в разрушение субстратов и выщелачивание из них металлов вносят ассоциации мезофильных и умеренно термофильных ацидофильных хемолитотрофных бактерий, несмотря на их меньшую численность по сравнению с гетеротрофными микроорганизмами (таблица 3).

На следующем этапе исследований из аборигенных ассоциаций классическими биологическими методами [21, 22] было выделено большое число штаммов чистых культур мезофильных и умеренно термофильных хемолитотрофных бактерий. Изучение их основных физиолого-биохимических свойств позволило отнести изолированные бактерии к представителям родов *Acidithiobacillus* и *Sulfobacillus* [23]. В результате этого этапа исследований были отобраны наиболее активные штаммы для использования в биотехнологических процессах выщелачивания металлов и получения эффективного бактериального препарата [24]. Полученные результаты легли в основу разработки экологически безопасного и ресурсосберегающего способа бактериального извлечения металлов из твердых техногенных отходов, заключающегося в их обработке при установленных оптимальных параметрах (соотношение Т:Ж=1:10, pH≤2,0, температура 30,0±2 °C, продолжительность 7 суток) выщелачивающими растворами, в состав которых входят компоненты питательных сред для ацидофильных хемолитотрофных бактерий, а так-

же активные штаммы бактерий или полученный на их основе бактериальный препарат.

Установлено, что высокие показатели извлечения металлов возможны как при прямом бактериально-химическом окислении отходов с использованием в качестве источника энергии ионов двухвалентного железа в виде  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , так и при непрямом окислении в присутствии серы в виде тиосульфата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (результаты готовятся к публикации).

**Выводы.** Разработанный биогидрометаллургический способ прошел апробацию по извлечению металлов из техногенных отходов различного происхождения – отвалов флотационно-гравитационного обогащения углей центральной обогатительной фабрики Львовско-Волынского угольного бассейна и золы-уноса от сжигания угля на Ладыгинской ТЭС (Украина).

На площадке центральной обогатительной фабрики проведены пилотные испытания по бактериальному выщелачиванию металлов из отходов углеобогащения, продемонстрировавшие высокие показатели по степени извлечения металлов. При выбранных параметрах из твердой фазы в выщелачивающий раствор практически количественно извлекались германий (99,70-99,99 %), галлий (95,75-99,99 %), марганец (67,85-99,82 %), кадмий и никель (99,99 %), в меньшей степени – медаль (16,50-87,34 %), цинк (3,88-86,93 %) и свинец (22,46-89,34 %). В исследуемых отходах после бактериального выщелачивания отмечается значительное, в 10-10<sup>3</sup> раз по отношению к исходному, снижение концентрации ионов тяжелых металлов. Снижение токсичности отвалов после микробиологической обработки подтверждено методами биологического контроля с использованием растительных тест-объектов [10]. Так, необработанные твердые отходы снижали всхожесть семян высших растений, а после бактериального выщелачивания показатели всхожести в опыте приближались к контрольным.

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности, перспективности и необходимости дальнейшего развития исследований по совершенствованию и внедрению биогидрометаллургических методов для переработки отходов. Это позволит наряду с получением ценных компонентов обеспечить детоксикацию отходов и, как следствие, возможность их использования для рекультивации земель и производства стройматериалов.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Кузьмин В.И. Золы природных углей – нетрадиционный сырьевой источник редких элементов // Цветные металлы – 2011: сб. докл. – Красноярск: Версо, 2011. – С. 360-364.
- 2 Юдович Ю.Я., Кетрис М.П., Меред А.В. Элементы – примеси в ископаемых углях. – Л.: Химия, 1985. – 238 с.
- 3 Целиковский Ю.К. Экологические и экономические аспекты утилизации золошлаков ТЭС // Энергия. – 2006. – № 4. – С. 27-34.
- 4 Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. К.А.Большакова. – М.: Высшая школа, 1976. – Т. 1. – 368 с.; Т. 2. – 360 с.
- 5 Усова Т.Ю., Линдер Т.П. Конъюнктура мирового рынка редких металлов. – Редкие металлы Украины – взгляд в будущее. – Киев, 2001. – С. 102-103.
- 6 Язиков Е.И., Азарова С.В. Эколого-геохимическая характеристика отходов горно-добычающего предприятия, их токсичности и воздействия на почвы // Горный журнал. – 2003. – № 11. – С. 61-64.
- 7 Блайда И.А., Васильева Т.В. Современные биотехнологические методы переработки техногенных отходов как путь для восстановления экосистем рекреационных зон // Причорноморський Екологічний бюллетень. – 2011. – № 3(41). – С. 121-123.
- 8 Блайда И.А. Извлечение ценных металлов при переработке промышленных отходов биотехнологическими методами (Обзор) // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 6. – С. 39-45.
- 9 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.
- 10 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.
- 11 Bösecker K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms // FEMS Microbiol. Rev. – 1997. – № 20. – P. 591-604.
- 12 Brierley J.A. Expanding role of microbiology in metallurgical processes // Mining Engineering. – 2000. – V. 52, № 1. – P. 49-53.
- 13 Torma AE, Wey Je, Lakshmanan V.L. (eds). Biohydrometallurgical Techniques. V. 1. Bioleaching Processes. – Warrendale: TMS (The Minerals, Metals and Materials Society). – 1993. – 1430 p.
- 14 Bogdanova T.I., Tsaplina I.A., Kondrat'eva T.F. Sulfobacillus thermotolerans sp. nov., a thermotolerant chemolithotrophic bacterium // International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology. – 2006. – V. 56. – P. 1039-1042.
- 15 Jingwei Wang, Jianfeng Bai, Jinqiu Xu, Bo Liang. Bioleaching of metals from printed wire boards by Acidithiobacillus ferrooxidans and Acidithiobacillus thiooxidans and their mixture // Minerals Engineering. – 2011. – № 24 (11). – P. 1128-1131.
- 16 Соколова Г.А., Каравайко Г.И. Физиологическая и геологическая деятельность тионовых бактерий. – М.: Наука, 1964. – 332 с.
- 17 Каравайко Г.И., Дубинина Г.А., Кондратьева Т.Ф. Литотрофные микроорганизмы окислительных циклов серы и железа // Микробиология. – 2006. – Т. 75, № 5. – С. 593-629.
- 18 Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
- 19 Назаренко В.А. Аналитическая химия германия. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
- 20 Дымов А.М., Савостин А.П. Аналитическая химия галлия. – М.: Наука, 1968. – 256 с.
- 21 Каравайко Г.И. Практическое руководство по биогеотехнологии металлов. – М.: АН СССР, 1989. – 371 с.
- 22 Иванов М.В., Каравайко Г.И. Геологическая микробиология // Микробиология. – 2004. – Т. 73, № 5. – С. 581-597.
- 23 Блайда И.А. Состав и активность бактериального сообщества отходов углеобогащения // Biotechnologia Acta. – 2014. – V. 7(5). – P. 94-100.
- 24 Васильева Т.В., Блайда И.А., Васильева Н.Ю. Отримання ефективного бактеріального препарата на основі чистих культур, що ізольовані з відходів енергетики та вугільної промисловості // Проблеми екологічної біотехнології. – [електронне наукове видання]. – 2014. – № 2. – URL: <http://ecobio.nau.edu.ua/index.php/ecobiotech/article/view/7464>.

## REFERENCES

- 1 Pashkov G.L., Sajkova S.V., Kuz'min V.I. Zoly prirodnykh uglej – netraditsionnyj syr'evoj istochnik redkikh elementov (Natural ash coal – non-traditional raw material sources of rare elements). Tsvetnye metally – 2011: Sb. dokladov. (Non-ferrous metals – 2011: Reports proceedings). Krasnoyarsk: Verso. 2011. 360-364 (in Russ.).
- 2 Yudovich Yu.Ya., Ketriss M.P., Mered A.V. Ehlementy – primesi v iskopаемykh uglyakh (The elements – impurities in fossil coals). Leningrad: Khimiya. 1985. 238 (in Russ.).
- 3 Tselikovskij Yu.K. Ehkologicheskie i ehkonomicheskie aspekty utilizatsii zoloshlakov TEhS (Environmental and economic aspects of the utilization of ash TES). Ehnergiya = Energy. 2006, 4. 27-34 (in Russ.).
- 4 Khimiya i tekhnologiya redkikh i rasseyannykh ehlementov (Chemistry and technology of rare and scattered elements). Under the editorship of K.A.Bol'shakov. Moscow: Vysshaya shkola (High school). 1976. 1 – 368. 2 – 360. (in Russ.).
- 5 Usova T.Yu., Linder T.P. Kon'yunktura mirovogo rynka redkikh metallov (The conjuncture of the world market of rare metals). Redkie metally Ukrayny – vzglyad v budushchhee (Rare metals of Ukraine-look on the future). Kiev. 2001. 102-103 (in Russ.).
- 6 Yazikov E.I., Azarova S.V. Ehkologo-geokhimicheskaya kharakteristika otkhodov gorno-

dobyvayushchego predpriyatiya, ikh toksichnosti i vozdejstviya na pochvy (Ecological and geochemical characteristics of waste mining enterprise, their toxicity and effects on soil). *Gornij zhurnal = Mining Journal.* **2003**, 11. 61-64 (in Russ.).

7 Blajda I.A., Vasil'eva T.V. Sovremennye biotekhnologicheskie metody pererabotki tekhnogennykh otkhodov kak put' dlya vosstanovleniya ekosistem rekreatsionnykh zon (Modern biotechnology methods of processing technogenic waste as a way to restore the ecosystem of recreational areas). Prichernomors'kij Ekologichnij byulleten' = Black Sea Environmental bulletin. **2011**, 3(41). 121-123 (in Russ.).

8 Blajda I.A. Izvlechenie tsennykh metallov pri pererabotke promyshlennych otkhodov biotekhnologicheskimi metodami (Extraction of precious metals in the processing of industrial waste by biotechnological methods. Review.) *Ehnergotekhnologii i resursosberezenie = Power Technologies and resource saving.* **2010**, 6. 39-45 (in Russ.).

9 Tolstov E.A., Latyshev V.E., Lil'bok L.A. Vozmozhnosti primeneniya biogeotekhnologii pri vyshchelachivaniyu bednykh i upornykh rud (Possibilities of biogeotechnology applying at leaching of poor and refractory ores). *Gornij zhurnal = Mining Journal.* **2003**, 8. 63-65 (in Russ.).

10 Blajda I.A., Baranov V.I., Vasil'eva T.V., Vasil'eva N.Yu., Nemetsalov V.V., Slyusarenko L.I., Kamskaya V.A. Kompleksnaya otseinka otkhodov ugleobogashcheniya s tochki zreniya ih fitotoksichnosti, vozmozhnosti vtorichnoj pererabotki i detoksifikatsii (Comprehensive assessment of waste coal from the point of view of their phytotoxicity, and the possibility of recycling and detoxification). *Ehnergotekhnologii i resursosberezenie = Power Technologies and resource saving.* **2012**, 2. 37-43 (in Russ.).

11 Bosecker K. Bioreaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiol. Rev.* **1997**, 20. 591-604 (in Eng.).

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

13 Torma AE, Wey JE, Lakshmanan VL (eds). Biohydrometallurgical Techniques. Vol.1. *Bioreaching Processes.* Warrendale: TMS (The Minerals, Metals and Materials Society). **1993**. 1430 (in Eng.).

14 Bogdanova T.I., Tsaplina I.A., Kondrat'eva T.F. *Sulfobacillus thermotolerans* sp. nov., a thermotoler-

ant chemolithotrophic bacterium. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology.* **2006**, 56. 1039-1042 (in Eng.).

15 Jingwei Wang, Jianfeng Bai, Jinqui Xu , Bo Liang. Bioreaching of metals from printed wire boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* and their mixture. *Minerals Engineering.* **2011**, 24(11). 1128-1131 (in Eng.).

16 Sokolova G.A., Karavajko G.I. *Fiziologicheskaya i geologicheskaya deyatelnost' tironovykh bakterij* (Physiological and geological activity of thiobacteria). Moscow: Nauka (Science), **1964**. 332 (in Russ.).

17 Karavajko G.A., Dubinina G.A., Kondrat'eva T.F. *Litotrofnye mikroorganizmy okislitel'nykh tsiklov sery i zheleza* (Lithotrophic microorganisms of oxidizing sulfur and iron cycles). *Mikrobiologiya = Microbiology.* **2006**, 75 (5). 593-629 (in Russ.).

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

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

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

21 Karavajko G.I. *Prakticheskoe rukovodstvo po biogeotekhnologii metallov* (Practical book of metals biogeotechnology). Moscow: Academy science of the USSR. **1989**. 371 (in Russ.).

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

23 Blajda I.A. Sostav i aktivnost' bakterial'nogo soobshchestva otkhodov ugleobogashcheniya (The composition and activity of microbial community of waste from coal-cleaning). *Biotechnologia Acta.* **2014**, 7 (5). 94-100 (in Russ.).

24 Vasil'eva T.V., Blajda I.A., Vasil'eva N.Yu. Otrmannya efektivnogo bakterial'nogo preparatu na osnovi chistih kul'tur, shho izol'vani z vidhodiv energetiki ta vugil'noi promislovosti (Getting efficient bacterial preparation based on pure cultures isolated from waste of Energy and Coal Industry). *Problemi ekologichnoi biotekhnologii = Problems of environmental biotechnology.* **2014**, 2. URL: <http://ecobio.nau.edu.ua/index.php/ecobiotech/article/view/7464> (in Ukr.)

## ТҮЙИНДЕМЕ

Макалада отын-энергетикалық көшениң техногенді қалдықтарының биологиялық және физика-химиялық қасиеттерін көшенді зерттеу нәтижелері көлтірілген, осы нәтижелердің негізінде оларды өңдеудің биогидрометаллургиялық әдісін таңдаудың дәлелдері көлтірілген және олардың тиімділігі көрсетілген. Жұмыста зерттеулердің қазіргі заманғы және класикалық: атомдық-абсорбциялық, ИК-спектроскопиялық, спектральдық, жинақтаушы дақылдар, биотестілеу және басқа әдістері қолданылған. Ауыр металдар иондары мөлшерлерінің және қалдықтардың су сүзінділерінің pH шамаларының жоғары болуынан, олар уйтыздандырылуы қажет экологиялық қауіпті заттарға жатқызылады. Басқа жағынан, олардың құрамындағы сирек және түсті металдардың мөлшерлері енеркесіптік маңызды концентрациядан артық және оларды бөліп алуға жеткілікті. Зерттелген техногенді қалдықтардың құрамында салыстырмалы түрде бай спецификалық аборигенді топтаманың бар екендігі анықталған. Ол топтамада *Acidithiobacillus* және *Sulfobacillus* тектерінің мезофилді және орташа термофилді өкілдерінен құралған гетеротрофты және ацедофилді

хемилотрофты бактериялар болады. Бұл бактериялар айтарлықтай тұрақты кристалдық құрылымдарды бұзатын, зерттелетін қалдықтардан металдарды жоғары көрсеткіштермен ерітінділелейтін қабілетке ие. Алынған нәтижелер тиімді бактериалдық препаратты алуға және ерітінділелейтін ерітінді ретінде қолданылатын қоректік ортаның тиімді құрамын таңдауға негіз болды. Таңдалған параметрлерде қатты фазадан ерітінділелейтін ерітіндігіне іс жүзінде галлий, кадмий және никель толық мөлшерде, – ал мыс, марганец, мырыш және қорғасын аз мөлшерде бөлінеді. Бактериалдық ерітінділеуден кейін зерттелген қалдықтарда ауыр металдар иондары концентрацияларының едәуір азайғаны байқалады, олар өсімдік тест-нысандары қолданылатын биологиялық бақылау әдістерімен дәлелденген.

**Түйінді сөздер:** көмір байытудың жыныстық үйінділері, шығарылатын (алып кететін) күл, ерітінділеу, микроорганизмдердің аборигенді топтамасы, галлий, германий, ауыр металдар иондары.

#### **SUMMARY**

The results of a comprehensive study of biological and physico-chemical properties of production waste of fuel and energy complex are shown. Based on these data the bio-hydrometallurgical method for processing of the waste was chosen and shown its effectiveness. Elevated levels of heavy metals and pH of waste water solution allow regard them to the environmentally hazardous, requiring detoxification. On the other hand, the concentration of many rare and non-ferrous metals in this waste exceeds commercially significant concentration and is sufficient to extract them. The presence of a relatively wealthy bacterial community, presented by heterotrophic bacteria and acidophilic chemolithotrophic – mesophilic and moderately thermophiles representatives of the genera *Acidithiobacillus* and *Sulfobacillus* in investigated poduction waste was shown. These microorganisms are capable to leach metals from waste with high degree of extraction, destroying fairly stable crystalline structure. The obtained results served as the basis for creating of efficient bacterial preparation and selection of the optimal composition of the nutrient medium as the leaching solution. Selected optimal parameters ( $S:L = 1:10$ ,  $pH \leq 2,0$ ,  $t = 30,0 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , duration 7 days) promoted bioleaching almost all (95,75-99,99 %) germanium, gallium, cadmium, manganese and nickel, in lesser degree – copper (up to 87,34 %), zinc (up to 86,93 %) and lead (up to 89,34 %). Significant decrease of the heavy metal ions concentration ( $10\text{-}10^3$  times) in the investigated waste after bacterial leaching has been shown, that was confirmed by method of biological control with using plant test-objects.

**Key words:** rock waste of coal-cleaning, fly-ash, leaching, bacterial community, gallium, germanium, heavy metal ions, rare, non-ferrous metals.

*Поступила 24.08.2015*

