

Очистка и переработка отходов

УДК 546.289:579.002.68

Влияние микробиологической составляющей исходного сырья на процесс выщелачивания германийсодержащих отходов

*Блайда И.А., Васильева Т.В., Хитрич В.Ф.,
Слюсаренко Л.И., Барба И.Н.*

Одесский национальный университет, Украина

Изучена роль микроорганизмов в исходном германийсодержащем сырье при химическом выщелачивании металлов. В качестве исходного сырья использовали отходы свинцово-цинкового производства (сульфидное сырье) и возгоны от сжигания энергетических углей. Показано значительное влияние микробиологической составляющей на эффективность процесса в целом независимо от условий проведения выщелачивания. Во всех случаях коэффициент влияния микроорганизмов на извлечение металлов в раствор $K > 1$. Микробиологическая составляющая повышает степень извлечения металлов в раствор по сравнению с автоклавированными образцами на 0,46–11,79 %. Показана бактериально-химическая природа гидрометаллургических процессов в неагрессивных средах.

Ключевые слова: германий, выщелачивание, тионовые бактерии.

Вивчено роль мікроорганізмів у вихідній германійвміщуючій сировині при хімічному вилуговуванні металів. Як вихідну сировину використовували відходи свинцево-цинкового виробництва (сульфідна сировина) та возгони від спалювання енергетичного вугілля. Показано значний вплив мікробіологічної складової на ефективність процесу в цілому незалежно від умов проведення процесу вилуговування. В усіх випадках коефіцієнт впливу мікроорганізмів на вилучення металів у розчин $K > 1$. Мікробіологічна складова збільшує ступінь вилучення металів у розчин у порівнянні із зразками після автоклавної обробки на 0,46–11,79 %. Показано бактеріально-хімічну природу гідрометалургічних процесів у неагресивних середовищах.

Ключові слова: германій, вилуговування, тіонові бактерії.

Технологические приемы переработки германийсодержащих промпродуктов и отходов с целью извлечения ценных компонентов достаточно изучены и отработаны. В большинстве своем в их основе лежит гидрометаллургический подход — обработка исходного твердого сырья водными растворами, чаще всего сильно-кислыми или щелочными, для максимального возможного извлечения ценных компонентов в

раствор. При этом отрабатываются оптимальные условия ведения процесса с точки зрения продолжительности, соотношения твердой и жидкой фаз (Т : Ж), а также температуры вплоть до 80–90 °С. Подобные процессы широко применяются в технологии цветных и редких металлов и относятся к сугубо химическим.

Интенсивное развитие в последнее время биогеотехнологии и геологической микробиоло-

гии требует учитывать тот факт, что в геологических процессах формирования полезных ископаемых микроорганизмы принимали и принимают активное участие. Биологические свойства разных групп микроорганизмов и особенности их жизнедеятельности в природных месторождениях значительно влияют на определенные окислительно-восстановительные реакции, могут катализировать окисление серосодержащих соединений, окисление-восстановление азотсодержащих соединений и т.д. Так, изучение экологии микроорганизмов в месторождениях полезных ископаемых и оценка интенсивности вызываемых ими процессов показывают, что в определенных условиях, особенно при разработке рудных тел, микробиологические процессы, протекающие с огромной скоростью, вызывают значительное выщелачивание металлов из руд. Это лежит в основе процессов вскрытия и перевода металлов в раствор, которые осуществляются и бактериями, и в результате химического окисления сульфидных минералов.

Вклад и геохимическая роль микробиологической составляющей исходного сырья на процессы выщелачивания металлов из твердых субстратов в каждом конкретном случае определяется групповым составом микроорганизмов. Мезофильные, умеренно термофильные и термофильные ацидофильные железоз-, сероокисляющие бактерии и археи осуществляют процесс бактериального превращения нерастворимых соединений металлов в растворимые формы — от сульфидов до ионов металлов и сульфатов. Несомненными лидерами в процессах биовыщелачивания металлов являются представители родов *Thiobacillus* и *Acidithiobacillus*. Они способны использовать энергию окисления восстановленных соединений серы в серную кислоту для ассимиляции углерода, построения клеточного тела и осуществления остальных жизненных функций. Некоторые тионовые бактерии могут использовать для своей жизнедеятельности, кроме окисления серы, окисление других соединений: органических веществ или закисного железа. Эта способность тионовых бактерий широко используется в промышленном выщелачивании металлов из руд; *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans* уже давно применяют в практике бактериального выщелачивания металлов из сульфидных руд, и они считаются наиболее эффективными в этом процессе [1–6].

Цель данной работы — установление геохимической роли микроорганизмов, присутствующих в исходном германийсодержащем сырье, в процессах так называемого химического выщелачивания металлов из него. В качестве исходного использовали сульфидное германийсодержащее сырье, являющееся отходом свинцово-цинкового производства (продукт 1), и возгонов от сжигания энергетических углей (продукт 2). Состав продуктов приведен в табл.1.

Химический анализ растворов на содержание металлов осуществляли с применением метода атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе ААС-1 [7], германий определяли экстракционно-фотометрическим методом с образованием германомолибденовой кислоты по методике [8]. Для снятия возможного влияния микробиологической составляющей сырья на протекающие при его обработке процессы все опыты проводили при соблюдении постоянства параметров с предварительно автоклавированными (при давлении 1 атм в течение 1,5 ч) продуктами 1, 2 и реактивами.

Было установлено, что основу продукта 1 составляют PbO и PbS, а также фаза их взаимного прорастания PbO·PbS [9]. Значительно содержание кремнезема в виде модификации α -SiO₂, оксидов кальция и цинка, а также силикатов. Несмотря на низкое содержание германия с большой долей вероятности можно говорить о наличии фаз GeO₂ (модификацию идентифицировать сложно), соединений состава PbGeO₃, Pb₃GeO₅, GeO₂·2CaO, а также силикогерманатов. Основу продукта 2 составляет нестойкое силикатное стекло с большим количеством катионов кальция, железа, цинка. Незначительно содержание сульфатов и карбонатов, а также фаз PbGeO₃, Pb₃GeO₅, GeO₂·2CaO, относящихся к кислоторастворимым соединениям германия. Отмечается присутствие диоксидов германия и кремния с возможным прорастанием этих фаз и образованием твердых растворов, способных разлагаться лишь в растворах крепких кислот (HF, H₃PO₄). Несмотря на многокомпонентность фазового состава исходного сырья можно предположить, какая именно группа микроорганизмов будет доминирующей в процессах выщелачивания металлов из этих продуктов и, исходя из этого, создать оптимальные условия для функционирования микроорганизмов, участвующих в процессе биовыщелачивания.

Таблица 1. Химический состав германийсодержащих продуктов, %

Сырье	Ge	Pb	Al	Si	Fe _{общ}	Zn	Ca + Mg	S
Продукт 1	0,32	28,74	0,48	7,72	2,15	5,22	5,14	13,98
Продукт 2	0,36	1,20	6,67	23,15	3,33	1,02	8,01	2,82

Поскольку в исходном сырье присутствует значительное количество сульфидов металлов, в частности, железа, для учета возможного воздействия тионовых кислотолюбивых бактерий на процесс выщелачивания в качестве вскрывающего реагента использовали воду (рН 5,6) и сернокислый раствор (рН 1,8). Для учета возможного влияния термофильных микроорганизмов, присутствующих в сырье, процессы вели при нагревании до 80–90 °С и при комнатной температуре. Во всех опытах поддерживали соотношение фаз Т : Ж = 1 : 4, продолжительность выщелачивания составляла 4 ч. Результаты исследований приведены в табл.2, 3.

Анализ приведенных в таблицах данных показывает, что во всех случаях коэффициент влияния микроорганизмов на извлечение металлов в раствор $K > 1$, то есть независимо от условий проведения процесса выщелачивания существует значительное влияние микробиологической составляющей на эффективность про-

Таблица 2. Влияние микроорганизмов в продукте 2 на процесс выщелачивания

Условия выщелачивания	После выщелачивания		$K = \frac{E_{н/а}}{E_a}$			
	рН _{н/а}	рН _а	Ge	Fe	Pb	Zn
H ₂ O (рН 5,6) t = 24 ± 0,5 °С	5,0	4,7	1,22	1,32	1,12	1,29
			<u>4,07</u>	<u>5,52</u>	<u>4,64</u>	<u>5,79</u>
			3,34	4,18	4,14	4,49
H ₂ O (рН 5,6) t = 80 ± 0,5 °С	3,1	2,2	1,37	1,37	1,19	1,38
			<u>13,41</u>	<u>14,12</u>	<u>11,56</u>	<u>8,34</u>
			9,78	10,31	9,71	6,04
H ₂ SO ₄ (рН 1,8) t = 80 ± 0,5 °С	6,2	3,3	1,93	2,04	1,33	1,89
			<u>18,04</u>	<u>23,12</u>	<u>17,45</u>	<u>15,07</u>
			9,32	11,33	13,12	7,97

Примечание. К — степень извлечения металла в раствор из исходного продукта (рН раствора) неавтоклавированного и после автоклавирования, %.

Таблица 3. Влияние микроорганизмов в продукте 1 на процесс выщелачивания

Условия выщелачивания	После выщелачивания		$K = \frac{E_{н/а}}{E_a}$			
	рН _{н/а}	рН _а	Ge	Fe	Pb	Zn
H ₂ O (рН 5,6) t = 24 ± 0,5 °С	5,2	4,8	1,22	1,12	1,43	1,29
			<u>2,55</u>	<u>4,10</u>	<u>7,69</u>	<u>7,12</u>
			2,09	3,66	5,38	5,52
H ₂ O (рН 5,6) t = 80 ± 0,5 °С	3,5	2,3	1,29	1,27	1,51	1,34
			<u>9,12</u>	<u>12,08</u>	<u>13,09</u>	<u>9,56</u>
			7,07	9,51	8,67	7,13
H ₂ SO ₄ (рН 1,8) t = 80 ± 0,5 °С	6,7	3,6	1,43	1,74	1,63	1,64
			<u>14,23</u>	<u>19,56</u>	<u>16,75</u>	<u>10,34</u>
			9,95	11,24	10,27	6,30

Примечание. К — аналогично таб.2

цесса в целом. В присутствии собственной микрофлоры степень извлечения металлов в раствор увеличивается на 0,46–11,79 % по сравнению со стерильными (автоклавированными) образцами. Это существенно, поскольку при таких мягких условиях проведения процессов вскрытия исходного сырья степень извлечения, например, германия в раствор не превышает 23 % за счет присутствия Ge в виде легковскрываемых фаз. Установлено, что к ним относятся растворимые формы GeO₂, германаты щелочных металлов, двухвалентных металлов, железа и алюминия, незначительные количества элементарного германия [9].

Увеличение коэффициентов влияния микроорганизмов на показатели процессов (до значений 2,04) при подкислении выщелачивающего раствора свидетельствует в пользу присутствия и активизации группы собственных микроорганизмов, относящихся к представителям тионовых бактерий. При увеличении температуры процесса также несколько возрастает величина К, что связано с проявлением и усилением биохимической активности присутствующих термофильных микроорганизмов [10].

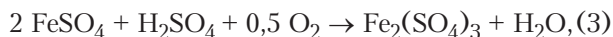
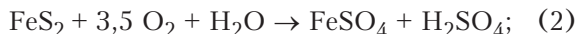
Наглядным проявлением активности собственных микроорганизмов сырья является изменение рН растворов после эксперимента. Характер изменений этого показателя для обоих продуктов одинаков. При выщелачивании водой смещение рН наблюдается в более кислую по сравнению с исходной средой область и более выражено при высокотемпературном режиме проведения эксперимента. Это связано с присутствием в сырье слабых оксидов и других соединений железа, цинка, свинца и германия в том числе, которые при растворении в воде образуют в результате гидролиза слабые мета- и ортокислоты типа H₂GeO₃, причем равновесие процесса



при нагревании смещается в сторону образования этих кислот. Однако в неавтоклавированных продуктах в присутствии собственной микрофлоры это смещение менее выражено, что, очевидно, связано с деятельностью микроорганизмов исходного сырья. При выщелачивании продуктов слабым раствором серной кислоты, когда, как мы установили, активизируются собственные кислотолюбивые микроорганизмы типа *T. ferrooxidans*, их активность настолько очевидна, что происходит смещение рН в область значений 6,2–6,7.

Бактериальное выщелачивание металлов из сырья может протекать непрямой путем за счет

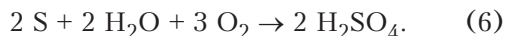
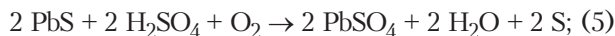
иницирования собственными бактериями окислительно-восстановительного цикла $Fe^{+2}-Fe^{+3}$ соединений железа, присутствующего в сырье [11]:



а сульфат железа, являясь сильным окислителем, реагирует с сульфидами металлов:



При использовании в качестве выщелачивающего реагента раствора серной кислоты присутствующий в исходном сырье сульфид свинца выступает в роли энергетического источника для собственных микроорганизмов, которые, в свою очередь, окисляют серу до серной кислоты, обеспечивая цикличность окислительно-восстановительного процесса $S^{2-}-S_0-S^{6+}$ [12]:



Выщелачивание металлов из исходного сырья так называемыми химическими методами (растворами кислот), протекает по тем же реакциям:



Отличительной особенностью микробиологических процессов является способность собственных бактерий ускорять естественное разложение сульфидов на оксиды. Согласно кислотно-основному механизму биологического выщелачивания, эффективность процесса зависит от многих причин, в том числе от физико-химических свойств, электрохимического потенциала сульфидных минералов, а также от биологических особенностей бактериальной клетки [11, 12]. Доказано, что при прямом контакте бактерий с поверхностью минерала совершается стимулирование бактериальной клеткой окисления минерала с перекачкой электронов. Тем самым создается механизм формирования биокоррозии минеральной частицы клеткой бактерий, для которого этот процесс является жизнеобеспечивающим. Ведущую роль в этом механизме играет способность микроорганизмов прикрепляться к субстратам.

В результате проведенных экспериментов стало очевидно, что многие процессы, которые

принято считать сугубо химическими и физико-химическими, на самом деле имеют значительную микробиологическую составляющую. В результате выполнения лабораторных экспериментов были подобраны оптимальные соотношения Т : Ж, при которых в течение 24–48 ч за счет активизации собственной микрофлоры происходило практически 100 %-е извлечение германия, железа, кальция, свинца и цинка.

Список литературы

1. Васильева Т.В., Блайда И.А., Васильева Н.Ю. и др. Перспективы использования тионовых бактерий в биотехнологических процессах металлургической промышленности и энергетики // *Материалы докл. Междунар. конф. по хим. технологи ТХ'07.* — М. : ЛЕНАНД, 2007. — Т. 4. — С. 285–288.
2. Блайда И.А., Слюсаренко Л.И., Васильева Т.В. и др. Возможности извлечения германия из промышленных отходов с применением гидрометаллургических и микробиологических методов // *Энерготехнологии и ресурсосбережение.* — 2008. — № 5. — С. 50–54.
3. Каравайко Г.И., Белканова Н.П., Ерошев-Шак В.А., Авакян З.А. Роль микроорганизмов и некоторых физико-химических факторов среды в разрушении кварца // *Микробиология.* — 1984. — Т. 53, вып. 6. — С. 976–981.
4. Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голомзик Э.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. — М. : Наука, 1972. — 248 с.
5. Заварзин Г.А. Литотрофные микроорганизмы. — М. : Наука, 1972. — 322 с.
6. Henry L. Ehrlich. Past, present and future of biohydrometallurgy // *Hydrometallurgy.* — 2001. — Vol. 59. — P. 127–134.
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. Блайда И.А., Слюсаренко Л.И., Барба И.Н. Изучение фазового состава возгонов, содержащих германий и галлий // *Экотехнологии и ресурсосбережение.* — 2008. — № 2. — С. 48–50.
10. Zeng Wei-min, Wu Chang-bing, Zhang Ru-bing, HU Pei-lei et al. Isolation and identification of moderately thermophilic acidophilic iron-oxidizing bacterium and its bioleaching characterization // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* — 2009. — № 9. — P. 222–227.
11. Cheng-Hsien Hsu, Roger G. Harrison. Bacterial leaching of zinc and copper from mining wastes // *Hydrometallurgy.* — 1995. — Vol. 37. — P. 169–179.
12. Sookie S. Bang a, Sandeep S. Deshpande b, Kenneth N. Han. The oxidation of galena using *Thiobacillus ferrooxidans* // *Ibid.* — P. 181–192.

Поступила в редакцию 16.03.10

Microbiological Component of Initial Raw Influence on the Process of Germanium Containing Wastes Leaching

*Blayda I.A., Vasyleva T.V., Khitrich V.F.,
Slyusarenko L.I., Barba I.N.*

Odessa National University

The influence of microorganisms in initial germanium containing raw materials during metals chemical leaching is investigated. Waste products of lead and zinc production (sulphide raw materials) and power-generating coals combustion sublimates as initial materials are applied. Microbiological component significant influence on the process efficiency independently of leaching conditions is displayed. The factor of microorganisms influence on metals extraction to solution is $K > 1$ for all conditions. Microbiological component increases on 0,46–11,79 % metals extraction to solution degree in comparison with autoclave processed samples. Bacterial and chemical nature of hydrometallurgical processes in non-aggressive mediums is exhibited.

Key words: germanium, leaching, sulphide oxidizing bacteria.

Received March 16, 2010

УДК 691

Влияние разных видов скопа на морозостойкость теплоизоляционных материалов

Свидерский В.А.¹, Бондарь А.А.², Гречанюк В.Г.²

¹ *Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев*

² *Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев*

Изучено влияние разных видов скопа на морозостойкость теплоизоляционных материалов. Установлено, что скоп влияет на плотность и структуру материала, характер пористости, изменяет химический состав раствора в порах, что определяет морозостойкость изделий. Определено, что теплоизоляционные материалы с содержанием скопа Обуховского картонно-бумажного комбината имеют марку по морозостойкости F15, а Жидачевского целлюлозно-бумажного комбината — F25, что соответствует требованиям к данному виду материалов.

Ключевые слова: скоп, морозостойкость, теплоизоляционный материал, пористость.

Вивчено вплив різних видів скопу на морозостійкість теплоізоляційних матеріалів. Встановлено, що скоп впливає на щільність та структуру матеріалу, характер пористості, змінює хімічний склад розчину в порах, що визначає морозостійкість виробів. Визначено, що теплоізоляційні матеріали з вмістом скопу Обухівського картонно-паперового комбінату мають марку F15 за морозостійкістю, а Жидачівського целюлозно-паперового комбінату — F25, що відповідає вимогам до даного виду матеріалів.

Ключові слова: скоп, морозостійкість, теплоізоляційний матеріал, пористість.

Целлюлозно-бумажная промышленность имеет большое количество отходов (скопа), которые загрязняют окружающую среду. Разработка безотходной технологии с использованием скопа является актуальной задачей для получения новых строительных материалов, изделия из которых имеют повышенную морозостойкость.

В настоящее время в качестве утеплителей используют изделия из минерального волокна, стекловолокна, пенополистирола, пенобетона и газосиликата. Эффективность этих материалов заключается в том, что при их использовании в

качестве теплоизоляционных материалов уменьшаются затраты топлива за счет снижения потерь тепла зданиями.

Выполнение исследований по созданию новых материалов с использованием отходов бумажно-картонного производства направлено на экономию материальных ресурсов и уменьшение нагрузки на окружающую среду.

Для применения разработанных материалов в производстве необходимо определение их эксплуатационных характеристик, которые определяют долговечность материалов. Одной из та-