

УДК 579:502

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

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина, тел.: +38 (048) 746 61 02,
e-mail: iblayda@ukr.net

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКИХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ СООБЩЕСТВОМ МИКРООРГАНИЗМОВ ИЗ ЗОЛЫ ОТ СЖИГАНИЯ ПАВЛОГРАДСКОГО УГЛЯ

Целью работы было изучение способности к выщелачиванию редких и цветных металлов из золы от сжигания Павлоградского угля на Ладыжинской теплоэлектростанции сообществом микроорганизмов сформировавшегося в процессе хранения техногенного микробиоценоза. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии установлено, что в золе содержатся в промышленных концентрациях медь, цинк, свинец, галлий, германий, олово, ванадий, кобальт, алюминий. Исследования по выщелачиванию металлов из золы от сжигания Павлоградского угля проводили в условиях благоприятных для роста мезофильных гетеротрофных микроорганизмов, мезофильных ацидофильных хемолитотрофных бактерий и умеренно термофильных ацидофильных хемолитотрофных бактерий. В процессе исследований показана высокая выщелачивающая активность сообщества ацидофильных хемолитотрофных бактерий, населяющих золу Ладыжинской ТЭС, относительно германия, галлия, кадмия и никеля. В мезофильных условиях в результате биохимической деятельности сообщества хемолитотрофных бактерий в раствор независимо от источника энергии, практически полностью переходили германий, галлий и кадмий, а также до 76,6% никеля.

Ключевые слова: зола, уголь, гетеротрофные микроорганизмы, ацидофильные хемолитотрофные бактерии, биовыщелачивание, редкие и цветные металлы.

Ценные компоненты, входящие в минеральную составляющую угля, концентрируются в зольных уносах и золах в количествах, значительно превышающих их содержание в исходном угле. Поэтому отходы, образующиеся в процессе сжигания угля, в последнее время привлекают к себе особое внимание как сырье для получения таких редких металлов, как германий и галлий, а также целого ряда ценных цветных металлов (алюминий, медь, железо, кадмий, никель и т.д.) [10].

© И.А. Блайда, Т.В. Васильева, Л.И. Слюсаренко, В.Ф. Хитрич, В.А. Иваница, 2012



Для извлечения металлов из исходного сырья применяют отработанные пиро- и гидрометаллургические методы, предусматривающие использование сильных кислот и оснований, высоких температур и давления [10, 13]. В связи с ужесточением мер по охране окружающей среды стандартные химические методы нецелесообразны как с экологических, так и с экономических позиций. В сложившейся ситуации возникает обоснованная необходимость разработки и внедрения современных методов биотехнологического выщелачивания металлов [1, 4, 5].

Ключевым фактором, определяющим скорость и степень извлечения металлов, является состав и окислительная активность микробного ценоза металлосодержащих техногенных отходов. Изучение микробного состава минерального сырья природного происхождения свидетельствует о наличии в них представителей мезофильных и умеренно термофильных серуоокисляющих бактерий. Оценка их биогеохимической активности показывает, что эти микроорганизмы в природных условиях играют важную роль в выщелачивании металлов из сульфидных руд [6, 7, 9]. Аналогичные процессы могут происходить и в минеральном сырье техногенного происхождения.

В связи с этим целью работы было изучение способности извлекать редкие и цветные металлы из золы от сжигания Павлоградского угля на Ладыжинской теплоэлектростанции сообществом микроорганизмов, сформировавшимся в процессе хранения.

Объекты и методы исследований

Объектом исследования служили микроорганизмы техногенного биоценоза, сформировавшегося естественным путем в процессе хранения золы на Ладыжинской ТЭС, полученной от сжигания Павлоградского угля. Зола 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 Fe_2O_3 , алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, кальция, магния, калия, натрия, карбонатов и силикатов (рис.1а). Содержание в золе невыгоревшего углерода достигает 10,0%; SiO_2 — 45,0%; серы — 2,0%. Основными ценными составляющими золы являются редкие и цветные металлы (германий, галлий, свинец, цинк, молибден, вольфрам, олово, бериллий, цирконий, висмут, селен, кадмий, ртуть и др.) в количествах, превышающих их промышленно значимые концентрации (табл. 1).

Способность микроорганизмов извлекать металлы из золы изучали в условиях и в средах благоприятных для роста мезофильных гетеротрофных бактерий, мезофильных хемолитотрофных ацидофильных бактерий и умеренно термофильных хемолитотрофных ацидофильных бактерий.



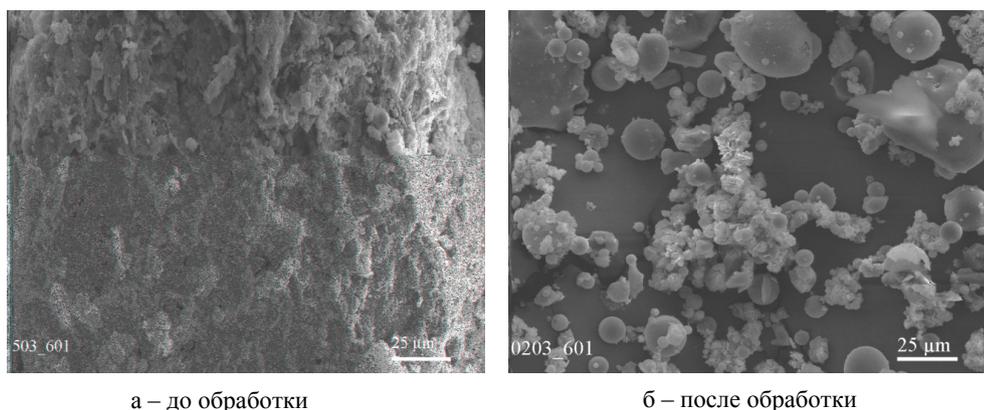


Рис. 1. Микрофотографии золы Ладыжинской ТЭС до и после обработки сообществом хемолитотрофных бактерий

Fig. 1. Photomicrographs of the ash of the Ladyzhynskaya TPP before and after chemolithotrophic bacteria community treatment

Для роста мезофильных гетеротрофных микроорганизмов использовали питательную среду Горбенко с pH 7,0 [8]. Посевы инкубировали при температуре $30,0 \pm 2,0$ °C в течение 5 суток.

Для преимущественного роста сообщества ацидофильных хемолитотрофных бактерий использовали стандартную среду Сильвермана и Лундгрема 9К (состав, г/дм³: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 3,0; KCl – 0,1; K_2HPO_4 – 0,5; $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 0,01; pH 2,0).

Для сообщества мезофильных хемолитотрофных ацидофильных бактерий, окисляющих серу и ее восстановленные соединения, в качестве питательной среды использовали среду Сильвермана и Лундгрема 9К с тиосульфатом или серой в качестве энергетического субстрата. Концентрация используемых источников энергии составляла 2,0 г/дм³ в пересчете на ион S^{2+} [6]. Мезофильные бактерии, использующие в качестве источника энергии двухвалентное железо, выращивали на среде Сильвермана и Лундгрема 9К с $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ в количестве 9,0 г/дм³ в пересчете на ион Fe^{2+} [6]. Культивирование мезофильных хемолитотрофных бактерий осуществляли при $30,0 \pm 2,0$ °C в течение 5 суток.

Для умеренно термофильных ацидофильных бактерий использовали модифицированную среду 9К*, рекомендованную для представителей рода *Sulfobacillus* (состав, г/дм³: $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 30,0; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 0,45; KCl – 0,1; K_2HPO_4 – 0,5; $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 0,01; дрожжевой экстракт – 0,2, pH 2,0) [8,15]. Умеренно термофильных представителей *Acidithiobacillus* культивировали на стандартной минеральной среде 9К с двухвалентным железом в количестве 9,0 г/дм³ в пересчете на ион Fe^{2+} , при температуре $45,0 \pm 2,0$ °C в течение 5 суток [14].

Значения pH для сообщества мезофильных и умеренно термофильных бактерий до $\leq 2,0$ доводили 1,0 N раствором H_2SO_4 .

Численность представителей сообщества гетеротрофных и хемолитотрофных ацидофильных бактерий после 5 дней культивирования определяли путем посева десятикратных последовательных разведений бактериальных суспензий на агаризованные среды того же состава. Количество спорообразующих бактерий определяли после предварительной термообработки при 80,0 °С в течение 15 мин.

Такой методический подход обеспечивал возможность обнаружения спектра различных представителей аборигенной микробиоты и оценить их вклад в процессы извлечения металлов [6, 8, 11].

Определение выщелачивающей активности микробного сообщества золы Ладыжинской ТЭС проводили в колбах объемом 0,2 дм³ при поддержании соотношения твердой и жидкой фаз 1:10. Для этого в колбы вносили по 2,0 г исследуемого субстрата и добавляли по 20,0 мл соответствующей питательной среды, предпочтительной для определенной группы микроорганизмов. В контрольных опытах золу перед внесением в питательную среду стерилизовали. О биогеохимической активности аборигенной микробиоты техногенных отходов судили по концентрации металлов, перешедших из твердой фазы в среду культивирования. Содержание металлов в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборах ААС-1 и С-115ПК Selmi [12].

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.

Результаты и их обсуждение

Результаты количественного спектрального анализа (табл. 1) свидетельствуют о наличии в исследуемой золе ценных компонентов, в том числе галлия и германия, в количествах, достаточных для их рентабельного извлечения [2].

В сульфидных рудах и природных концентратах целевыми металлами являются медь, цинк, свинец и железо. В исследуемых нами техногенных отходах в качестве целевых были выбраны редкие металлы (германий, галлий), а также компоненты, содержание которых в минеральном сырье позволяет отнести их к промышленно-рентабельным (табл. 1).

Как показали контрольные исследования во всех опытах в отсутствие микроорганизмов из твердой фазы в раствор переходит меньше 2,0% металлов.

Как следует из рис. 2 степень извлечения металлов, в том числе германия и галлия, представителями сообщества гетеротрофных бактерий не превышала 10,0%. При этом как образующие так и не образующие споры гетеротрофные бактерии росли достаточно активно.



Таблица 1

Содержание металлов в золе Ладыжинской ТЭС, полученной от сжигания Павлоградского угля

Table 1

The metals content in the Ladyzhynskaya TPP ash received from the burning of Pavlograd coal

Элемент	Промышленные концентрации, мг/кг	Обнаруженные концентрации, мг/кг
Медь	45,0–60,0	50,0
Цинк	65,0–70,0	70,0
Марганец	$(0,8–1,0) \cdot 10^3$	700,0
Свинец	18,0–22,0	30,0
Никель	80,0–120,0	50,0
Кадмий	45,0–55,0	2,0
Железо	$(1,5–2,0) \times 10^3$	$73,9 \times 10^3$
Галлий	10,0–15,0	10,0
Германий	5,0–7,0	700,0
Олово	90,0–120,0	351,9
Хром	190,0–210,0	99,1
Ванадий	140,0–160,0	214,5
Кобальт	37,0–42,0	116,1
Алюминий	$(2,5–5,0) \times 10^3$	$59,4 \times 10^3$

К концу пятых суток в среде накопилось $1,2 \pm 0,24 \times 10^5$ кл/мл спорообразующих и $4,5 \pm 0,28 \times 10^5$ кл/мл не образующих споры гетеротрофных бактерий (табл. 2). Эти данные, несомненно, свидетельствует о том, что представители этой группы микроорганизмов практически не принимают участия в освобождении металлов из исследуемых проб золы.

В среде благоприятной для роста сообщества мезофильных ацидофильных хемолитотрофных бактерий, окисляющих двухвалентное железо и тиосульфат, в раствор независимо от источника энергии, практически полностью переходили германий, галлий и кадмий, а также до 76,6% никеля (рис. 3). Максимальное количество марганца, меди и цинка (10,7, 19,0 и 20,2% %, соответственно) мезофильные хемолитотрофные бактерии извлекали в среде с двухвалентным железом в качестве энергетического субстрата.



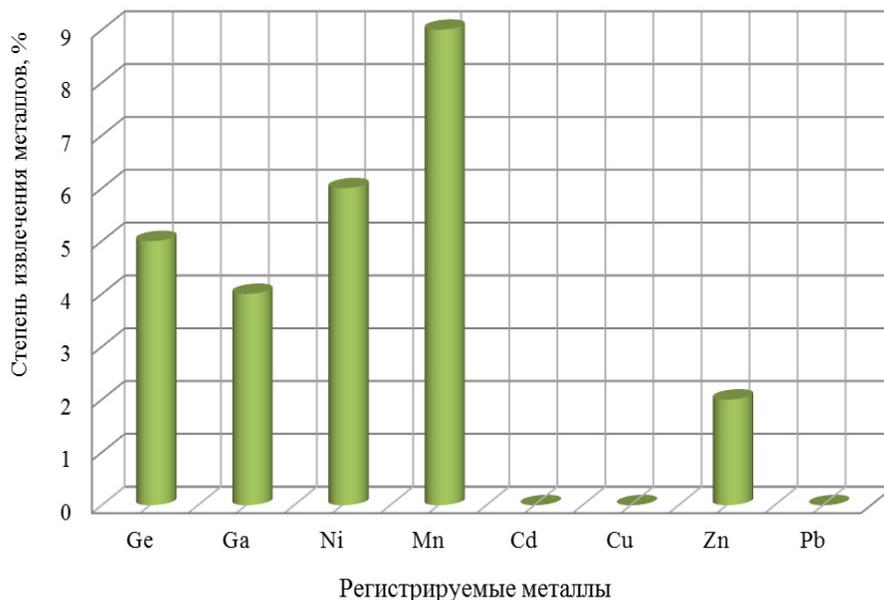


Рис. 2. Степень извлечения (%) металлов гетеротрофными бактериями из золы Ладыжинской ТЭС

Fig. 2. The metals extraction degree (%) by heterotrophic bacteria from the Ladyzhynskaya TPP ash

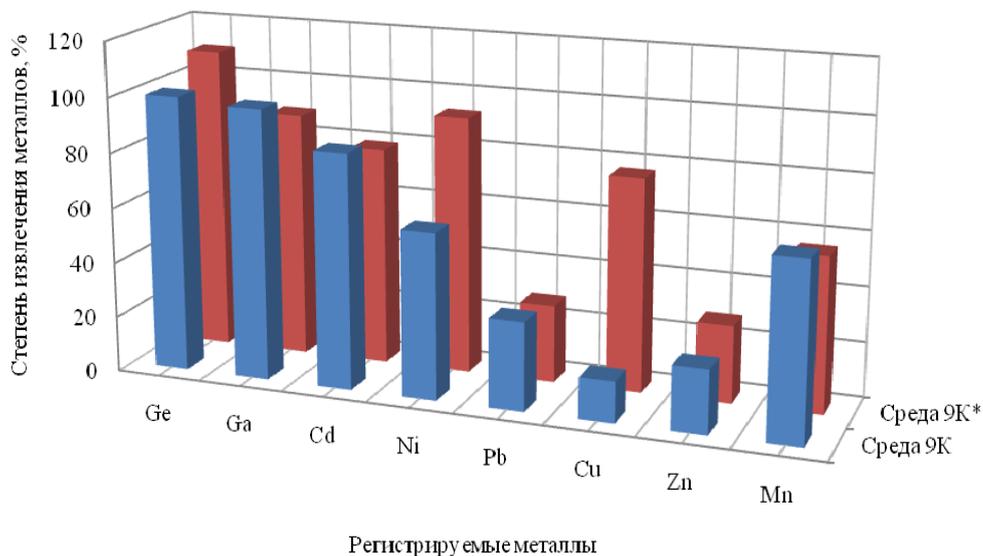


Рис. 3. Степень извлечения (%) металлов мезофильными хемолитотрофными бактериями из золы Ладыжинской ТЭС

Fig. 3. The metals extraction degree (%) by mesophilic chemolithotrophic bacteria from the Ladyzhynskaya TPP ash

Следует отметить, что в среде с двухвалентным железом, эффективность извлечения металлов была выше, чем при использовании других энергетических субстратов (тиосульфата и серы). При этом количество мезофильных ацидофильных хемолитотрофных бактерий на среде с двухвалентным железом было намного выше, чем на средах с тиосульфатом и серой, и составляло $6,6 \pm 0,64 \times 10^4$ кл/мл. Полученные результаты могут свидетельствовать о ведущей роли в этом сообществе бактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans* в процессах бактериального выщелачивания металлов в условиях данного эксперимента [3, 6, 7].

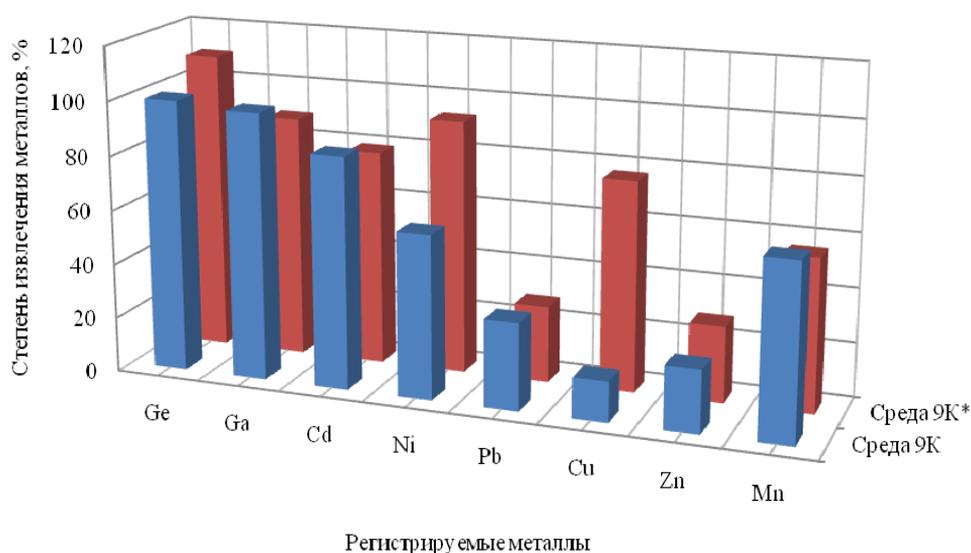


Рис. 4. Степень извлечения (%) металлов умеренно термофильными хемолитотрофными бактериями из золы Ладыжинской ТЭС

Fig. 4. The metals extraction degree (%) by moderately thermophilic chemolithotrophic bacteria from the Ladyzhynskaya TPP ash

Количественные показатели извлечения металлов из золы Ладыжинской ТЭС различными представителями умеренно термофильных хемолитотрофных бактерий на средах 9К и 9К* превышали 80% для германия, галлия, кадмия и никеля (рис. 4). На среде 9К* бактерии извлекали из золы практически весь германий, 90% никеля и более 70% меди. Умеренно термофильные хемолитотрофные ацидофильные бактерии на обеих средах выщелачивали в отличие от мезофильных бактерий около 50% марганца.

Таблица 2

Численность бактерий (КОЕ/мл) в средах выщелачивания металлов из золы Ладыжинской ТЭС (через 5 суток)

Table 2

Bacterial quantity (CFU/ml) in the media of the metals leaching from the Ladyzhynskaya TPP ash (after five days)

Гетеротрофные бактерии		Мезофильные хемолитотрофные бактерии			Умеренно термофильные хемолитотрофные бактерии	
Среда Горбенко		Среда 9К			Среда 9К	Среда 9К*
		Источники энергии				
образующие споры	не образующие споры	Na ₂ S ₂ O ₃	S ^o	Fe ²⁺	Fe ²⁺	Fe ²⁺
1,2±0,24 x10 ⁵	4,5±0,28 x10 ⁵	3,5±0,43 x10 ³	1,5±0,24 x10 ²	6,6±0,64 x10 ⁴	6,4±0,37 x10 ⁸	6,4±0,59 x10 ⁷

Электронномикроскопические исследования показали, что биохимическая деятельность хемолитотрофных ацидофильных бактерий сопровождается разрушением достаточно устойчивых кристаллических структур, образованием пустот и увеличением аморфности субстрата (рис. 1б).

Таким образом, проведенные исследования показали, что в процессе хранения в золе, полученной от сжигания Павлоградского угля на Ладыжинской ТЭС, формируется сообщество микроорганизмов, которое в определенных условиях эксперимента способны эффективно извлекать ряд редких и цветных металлов. Известно, что в ацидофильных условиях накопительная культура хемолитотрофных микроорганизмов включает преимущественно представителей бактерий, относящихся к родам *Acidithiobacillus*, *Sulfobacillus*, *Leptospirillum*, *Acidimicrobium*, а также археи, принадлежащие к родам *Acidianus*, *Sulfolobus*, *Ferroplasma* [3–7, 14, 15].

Через 5 дней в мезофильных условиях в результате биохимической деятельности сообщества хемолитотрофных бактерий в раствор независимо от источника энергии, практически полностью переходили германий, галлий и кадмий, а также до 76,6% никеля.

Полученные результаты позволяют с одной стороны судить об окислительно-восстановительных процессах, протекающих в исследуемых субстратах, с другой стороны — оценить вклад различных групп бактерий в процессы извлечения металлов и разработать экологически чистые биотехнологии эффективного выщелачивания металлов из техногенных отходов различного происхождения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блайда И.А. Извлечение ценных металлов при переработке про-



мышленных отходов биотехнологическими методами (Обзор)// Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2010. — № 6. — С. 39–45.

2. *Зубова Л.Г.* Терриконики угольных шахт — источники сырья для металлургии // Уголь Украины. — 2000. — № 6. — С. 32–33.

3. *Канаева З.К., Канаев А.Т.* Микробиоценозы хемолитотрофных растворов подземного выщелачивания уранового месторождения «Карамурун»// Биологические науки — 2012, № 5. — С. 153–157.

4. *Каравайко Г.И., Дубинина Г.А., Кондратьева Т.Ф.* Литотрофные микроорганизмы окислительных циклов серы и железа // Микробиология. — 2006. — Т. 75, № 5. — С. 593–629.

5. *Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голомзик Э.И.* Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. — М.: Наука, 1972. — 248 с.

6. *Каравайко Г.И.* Практическое руководство по биоготехнологии металлов. — М., АН СССР, 1989. — 371 с.

7. *Кузякина Т.И., Хайнасова Т.С., Левенец О.О.* Биотехнология извлечения металлов из сульфидных руд // Вестник наук о Земле. — 2008. — Т. 60, Вып. 12. — С. 76–85.

8. *Методы общей бактериологии.* Т. 2. — М.: Мир, 1984. — 265 с.

9. *Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В.* Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. — М.: Недра, 1982. — 288 с.

10. *Пашков Г.Л.* Зола природных углей — нетрадиционный сырьевой источник редких элементов // Соросовский образовательный журнал. — 2001. — Т. 7, № 11. — С. 67–72.

11. *Современная микробиология. Прокариоты* // Под ред. Ленгелера Й., Дрекса Г. и Шлегеля Г. Перевод с англ. / Под ред. Нетрусова А.И. М.: Мир, 2005. Т. 2. — С. 178–180.

12. *Хавезов И., Цалев Д.* Атомно-абсорбционный анализ. — Л.: Химия, 1983. — 144 с.

13. *Шпирт М. Я.* Физико-химические основы переработки германиевого сырья. — М.: Металлургия, 1977. — 264 с.

14. *Kevin B. Hallberg and E. Borje Lindstromt.* Characterization of *Thiobacillus caldus* sp. nov., a moderately thermophilic acidophile// Microbiology. — 1994. — V. 140. — P. 3451–3456.

15. *Sulfobacillus thermotolerans* sp. nov., a thermotolerant chemolithotrophic bacterium /Tat'yana I. Bogdanova, Iraida A. Tsaplina, Tamara F. Kondrat'eva, Vitalii I. Duda, Natalya E. Suzina, Vitalii S. Melamud, Tat'yana P. Tourova and Grigorii I. Karavaiko//International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology. — 2006. — V. 56. — P. 1039–1042.

Стаття надійшла до редакції 20.09.2012.



І.А. Блайда, Т.В. Васильєва, Л.І. Слюсаренко, В.Ф. Хитрич, В.О. Іваниця

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна, тел.: +38 (048) 746 61 02,
e-mail: iblayda@ukr.net

ВИЛУЧЕННЯ РІДКІСНИХ ТА КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ УГРУПОВАННЯМИ МІКРООРГАНІЗМІВ ЗОЛИ ВІД СПАЛЮВАННЯ ПАВЛОГРАДСЬКОГО ВУГІЛЛЯ

Реферат

Метою роботи було вивчення здатності до вилучення рідкісних і кольорових металів з золи від спалювання Павлоградського вугілля на Ладижинській теплоелектростанції мікроорганізмами техногенного мікробіоценозу, який сформувався в процесі зберігання. Методом атомно-абсорбційної спектроскопії встановлено, що в золі містяться в промислових концентраціях мідь, цинк, свинець, галій, германій, олово, ванадій, кобальт, алюміній. Дослідження з вилучення металів з золи від спалювання Павлоградського вугілля здійснювали в умовах сприятливих для росту мезофільних гетеротрофних мікроорганізмів, мезофільних ацидофільних хемолітотрофних бактерій і помірно термофільних ацидофільних хемолітотрофних бактерій. У процесі досліджень показана висока вилуговуюча активність спільноти ацидофільних хемолітотрофних бактерій, що населяють золу Ладижинської ТЕС. В мезофільних умовах в результаті біохімічної діяльності угруповання хемолітотрофних бактерій в розчин практично повністю переходили германій, галій і кадмій, а також до 76,6% нікелю.

Ключові слова: зола, вугілля, гетеротрофні мікроорганізми, ацидофільні хемолітотрофні бактерії, біовилуговування, рідкісні і кольорові метали.



**I.A. Blayda, T.V. Vasyleva, L.I. Slysarenko, V.F. Khitrich,
V.O. Ivanytsia**

Odessa National Mechnykov University,
2, Dvoryanska St., Odesa, 65082, Ukraine, tel.: +38 (048) 746 61 02,
e-mail: iblayda@ukr.net

EXTRACTION OF RARE AND NONFERROUS METALS BY MICROBIAL COMMUNITIES OF THE ASH FROM BURNING PAVLOGRAD'S COAL

Summary

The aim of the paper was to study the ability to leach rare and nonferrous metals from the ash from the combustion of Pavlograd coal in the Ladyzhynskaya power plant by microorganisms formed during storage of anthropogenic microbiota. It was found out by atomic absorption spectroscopy that the ash contained copper, zinc, lead, gallium, germanium, tin, vanadium, cobalt, aluminum in industrial concentrations. Studies on leaching of metals from the ash from the combustion of Pavlograd coal were conducted under the favorable growth of mesophilic heterotrophic microorganisms, mesophilic acidophilic chemolithotrophic bacteria and moderately thermophilic acidophilic chemolithotrophic bacteria. During the study it was showed high activity of lixiviant community moderately thermophilic acidophilic chemolithotrophic bacteria inhabiting the ash of the Ladyzhynskaya TPP regarding germanium, gallium, cadmium and nickel. Almost completely germanium, gallium, cadmium and to 76.6% nickel extracted in solution in mesophilic conditions by the biochemical activity of community of chemolithotrophic bacteria regardless of the source of energy.

Key words: ash, coal, heterotrophic microorganisms, acidophilic chemolithotrophic bacteria, bioleaching, rare and nonferrous metals.

