

УДК 622.277:549

## **ВИКОРИСТАННЯ ТН. FERROOXIDANS ДЛЯ ОТРИМАННЯ ГЕРМАНІЮ І ГАЛІЮ З ВІДВАЛЬНОЇ ПОРОДИ ВУГІЛЬНИХ ШАХТ ЛУГАНСЬКОЇ ОБЛАСТІ**

*К.Й. Верех-Білоусова,  
(СНУ ім. В. Даля, м. Луганськ)*

*Запропоновано розглядати породні відвали вугільних шахт Луганської області як техногенні родовища германію та галію. Розглянуто можливість отримання германію та галію природним шляхом за допомогою кучного біохімічного вилуження з відвальної породи вугільних шахт, використовуючи життєдіяльність тіонових бактерій *Th. ferrooxidans*.*

*Предложено рассматривать породные отвалы угольных шахт Луганской области как техногенные месторождения германия и галлия. Рассмотрена возможность получения германия и галлия естественным способом при помощи кучного бактериального выщелачивания из отвальной породы угольных шахт, используя жизнедеятельность тионовых бактерий *Th.ferrooxidans*.*

*Proposed consider the waste rocks of coal mines of Luhansk region as a man-made deposits of germanium and gallium. The possibility of obtaining germanium and gallium in a natural way with the help of bacterial leaching from waste rocks of coal mines, using the livelihoods thiobacteria *Th.ferrooxidans*.*

Відомо, що у відвальних або побічних продуктах процесів видобутку та збагачення вугілля накопичується велика кількість корисних мікроелементів. Крім того, навіть при відносно низькому вмісті мікроелементів в результаті величезного об'єму видобутку вугілля із надр вилучається та поступає на переробку в десятки, а іноді і в сотні разів більше цих елементів, ніж у розроблений традиційній сировині [1].

Сучасні пріоритети переробки відвальної породи з метою отримання корисних речовин знаходяться на стороні комплексних та екологічно чистих способів. Одним із таких способів виступає

біохімічне (бактеріальне) вилучення металів за допомогою бактерій, продукти життєдіяльності котрих дозволяють отримувати корисні метали із мінімальними затратами та суттєвим екологічним і економічним ефектом. Особливий інтерес для нас становить біохімічне отримання германію та галію із відвальної породи вугільних шахт за допомогою тіобактерій *Th. ferrooxidans*.

Метою нашої роботи виступило дослідження можливості використання породних відвалів вугільних шахт як техногенноутворених родовищ германію та галію і можливість запропонування схеми біохімічного отримання цих металів.

Для досягнення поставленої цілі нами поставлені і вирішені такі задачі:

- 1) дослідити за літературними даними участь тіобактерій *Th. ferrooxidans* у вивітрюванні піриту у вугільних родовищах;
- 2) дослідити вміст германію і галію у відібраних зразках відвальної породи;
- 3) культивування тіобактерій *Th. ferrooxidans* із проб шахтної води та зразків відвальної породи.

З літературних джерел відомо, що основна маса германію знаходиться у вигляді ізоморфних домішок (у кількості більше 1%) в різних сульфідних і силікатних (первинних) мінералах, сульфатних (вторинних) мінералах, оксидах, в тому числі оксидах заліза. Відмічається постійна присутність германію у кам'яному вугіллі. Галій геохімічно пов'язаний із алюмінієм, цинком, міддю та германієм внаслідок схожості хімічних та кристалохімічних особливостей, а також близькості розмірів атомів. Галій входить у склад алюмінієвих, силікатних, залізних та сульфідних руд. Разом із германієм входить до складу кам'яного вугілля [2].

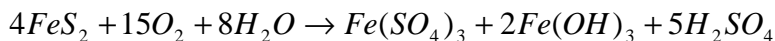
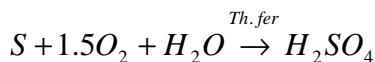
Вченими [3] встановлено, що в мінералогічному складі осадових гірських порід вугільних родовищ Донбасу та в золі кам'яного вугілля переважають оксиди кремнію, заліза та алюмінію. При цьому частіше трапляються випадки, коли вміст заліза перевищує вміст алюмінію. Присутність заліза в золі вугілля та вуглисто-глинистої породи обумовлена наявністю в них сірчанистих сполук його — піриту, марказиту та піротину.

Дослідниками [3] встановлена можливість активної життєдіяльності мікроорганізмів в порах осадових гірських порід. Вважається, що в результаті дії порових розчинів і присутній в них

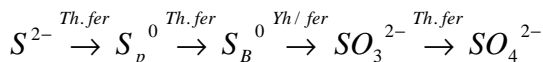
мікрофлори на поверхні порід кам'яновугільних родовищ йде активне окислення сульфідних мінералів, в особливості піриту. При цьому порові розчини збагачуються сірчаною кислотою, залізом та різними компонентами. У вугільних родовищах ведуча роль в окисленні сульфідних мінералів притаманна бактеріям *Th. ferrooxidans*. *Th. ferrooxidans* — грамнегативна паличковидна бактерія, аероб. Оптимум значення рН середовища 2,0—2,5. Більшість штамів — облигатні автотрофи. Джерелами енергії виступають сульфід- і сульфат-йони ( $S^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ), сірка, тіосульфат. Крім того, *Th. ferrooxidans* використовують в якості джерела енергії солі двухвалентного заліза, окислюють  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  [3, 4].

Встановлено, що якщо поверхневі води по тріщинам проникають через вугільний пласт і збагачуються закисним залізом, то далі, коли ці води проходять через мілко роздроблене піритизоване вугілля у добре керованих умовах шахти, починається процес швидкого окислення піриту при участі мікроорганізмів. При цьому у водозбірниках накопичується велика кількість гідроксиду заліза (III), а у шахтних водах — вільної сірчаної кислоти (рН води понижується до 1...2). Тут на кожен тону  $H_2SO_4$ , яка виділяється природним шляхом хімічного окислення піриту, 4 тони утворюються у результаті діяльності бактерій, тобто біохімічно [3].

Біохімічний процес окислювального вилуження піриту є екзотермічним та супроводжується виділенням елементної сірки, сірчаної кислоти та сполук заліза. Початок біохімічного окислення піриту можна представити наступним чином [3]:



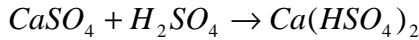
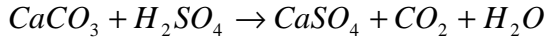
Окислення сульфідної сірки до сульфат-йонів проходить за наступною схемою:



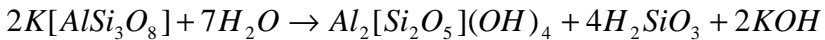
## *Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності*

---

Внаслідок протікання наведених екзотермічних реакцій йде тепловиділення і нагрівання породи. Утворена сірчана кислота взаємодіє із карбонатом кальцію:



та прискорює при підвищених значеннях температур гідроліз польових шпатів:



Гідроліз польових шпатів в породі супроводжується утворенням каоліну.

Вченими запропоновано використовувати цей механізм утворення сірчаної кислоти для отримання алюмінію [5].

В нашій роботі досліджується можливість запропонування схеми біохімічного отримання галію та германію методом кучного бактеріального вилуговування відвальної породи. Для цього отриману в результаті видобутку та збагачення вугілля відвальну породу запропоновано укладати в породні кучі на влаштованих проммайданчиках та зрошувати бактеріальними розчинами. При укладанні породи в кучі потрібно чередувати породний матеріал різного розміру для покращання аерації рудної кучі. Важливим фактором тут виступає також похідна кількість сульфідної сірки, при недостатку якої нами запропоновано укладання разом із відвальним матеріалом і додаткових сульфідів, отриманих, наприклад, при знесірненні вугілля на вуглезабагачувальних фабриках. Утворена у рудних кучах природним шляхом сірчана кислота переводитиме сульфідні та алюмосилікатні породи при підвищених температурах у розчинні солі металів, що дозволить вилужувати германій та галій. Таким чином, безпосередньо сам процес бактеріального вилуження металів та його швидкість і результат залежатиме від багатьох факторів, основними з яких можна виділити такі: похідна кількість кліток бактерій у вилужувальному розчині, аерації відвальної породи, її гранулометричного складу, висоти рудної кучі і кількості сульфідних мінералів в складі відвальної породи.

Проведений нами спектральний аналіз відвальної породи показав в складі всіх зразків високий вміст рідкоземельних та роз-

сіяних елементів. По галію та германію виявлено значне перевищення за кларком і фактичний вміст їх в породі наближено до мінімальної промислової концентрації. Результати спектрального аналізу наведені в таблиці 1.

З наведених даних можна зробити висновок, що досліджена відвальна порода може використовуватись як техногенноутворене родовище галію та германію.

**Таблиця 1 — Вміст германію та галію у дослідних зразках відвальної породи**

Місце відбору	Вміст, мг/100 породи	
	Ge	Ga
1. Шахта ім. М. Свердлова (м. Свердловськ)	0,002	0,01
2. Шахта ім. г. Вахрушева (м. Антрацит)	2	10
3. Ш/у «Луганське» (м. Луганськ)	-	2
4. Шахта «Матроська» (м. Лисичанськ)	0,015	0,0015

Для виділення мікроорганізмів *Th. ferrooxidans* із проб шахтних вод та водної витяжки з відвальної породи було використане рідке поживне середовище 9К Сільвермана і Люндгрена [4]. Для отримання тимчасової культури поживне середовище було заражене пробами шахтної води та водної витяжки з відвальної породи. Культивували мікроорганізми у термостаті при температурі 35°C. Ріст мікроорганізмів проявлявся у появленні плівки на поверхні пробірки та осаду гідроксиду заліза (III) на дні, зміні цвіту розчину із блакитно-зеленого до жовтого або бурого, зменшення рН. Далі шляхом кількох послідовних пересівів отримували збагачену культуру бактерій *Th. ferrooxidans*. Щоб культура була активною, пересів робили 1 раз на 7—10 днів. Посів на тверде агаризоване середовище 9К дав ріст колоній *Th. ferrooxidans* бурого кольору на 3—4 добу.

**Висновки.** На підставі вивчених літературних даних та проведених нами досліджень можна зробити такі висновки:

- 1) породні відвали вугільних шахт є техногенноутвореними потенційними джерелами отримання корисних металів;
- 2) першопричиною геохімічних процесів і змін у відвальних породах вугільних родовищ виступає процес біохімічного окислення піриту за допомогою тіобактерій *Th. ferrooxidans* із виділенням сірчаної кислоти;

## *Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності*

---

3) природну біохімічну діяльність бактерій *Th. ferrooxidans* можна використовувати для біохімічного вилучення германію і галію;

4) ця технологія отримання металів буде мати не тільки економічний, а й екологічний ефект, що дозволить поступово, з успіхом вирішувати нагальні екологічні проблеми промислово розвинених регіонів.

\* \* \*

1. Шпирт М.Я. Безотходная технология: Утилизация отходов добычи и переработки твердых топливных ископаемых / М.Я. Шпирт // Под. ред. Б.Н. Ласкорина. — М.: Недра, 1986. — 255 с.

2. Аналитическая химия германия. (Серия «Аналитическая химия элементов») / В. А. Назаренко. — М.: Наука, 1973. — 263 с.

3. Зборщик М.П. Предотвращение экологически вредных проявлений в породах угольных месторождений / М.П. Зборщик, В.В. Осокин // — Донецк, ДонГТУ, 1996. — 178 с.

4. Кузнецов С.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд / С.И. Кузнецов, Г.И. Каравайко. — М.: Наука, 1972. — 248 с.

5. Смирний М.Ф. Екологічна безпека териконових ландшафтів Донбасу: Монографія / М.Ф. Смирний, Л.Г. Зубова, О.Р. Зубов. — Луганськ: Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2006. — 232 с.

*Отримано: 14.08.2010 р.*