

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

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина, тел.: (048) 746 51 02, e-mail: iblayda@ukr.net

БАКТЕРИАЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ УГЛЕЙ ПРИ УЧАСТИИ ТИОСУЛЬФАТА, ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Цель. Изучение влияния тиосульфата, двух- и трехвалентного железа на процесс бактериального выщелачивания германия и других ценных компонентов из техногенных отходов центральной обогатительной фабрики (ЦОФ) Львовско-Волинского угольного бассейна (ЛВУБ). **Методы.** Классические микробиологические, стандартные физико-химические (атомно-эмиссионная и атомно-абсорбционная спектроскопия), авторская запатентованная электрохимическая ячейка. **Результаты.** Получены сравнительные данные эффективности извлечения металлов при использовании $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Fe^{2+} и Fe^{3+} . Показано, что тиосульфат малоэффективен в процессах бактериального выщелачивания. Максимальный переход металлов из твердой фазы в раствор отмечен при использовании Fe^{3+} . **Выводы.** Показана высокая эффективность бактериального извлечения германия и других ценных компонентов из отходов углеобогащения при участии трехвалентного железа.

Ключевые слова: техногенные отходы углеобогащения, бактериальное выщелачивание.

При добыче и обогащении углей основными побочными продуктами служат отходы углеобогащения, которые характеризуются высоким содержанием угля, аргиллитов, песчаников, обладают высокой плотностью и, как правило, трудно поддаются разрушению. В их состав в промышленных концентрациях, кроме тяжелых, входят редкие металлы – германий, галлий, цирконий и др. [1]. В связи с этим породные отвалы рассматривают как нетрадиционное сырье для получения редких металлов и других ценных компонентов. Это особенно важно для получения германия, сырьевые ресурсы которого ограничены, и который во многом определяет уровень получения материалов для микроэлектроники, радиотехники, электротехники, атомной энергетики [2, 3]. Извлекают германий в результате сложных и трудоёмких операций в основном из промышленных свинцово-цинковых и медно-цинковых концентратов в виде оксида GeO_2 , который восстанавливают водородом при 600 °С до простого вещества:



Поэтому в условиях дефицита этого металла использование нетрадиционного техногенного сырья и новейших биотехнологий для его получения является важной задачей.

Важным резервом повышения эффективности бактериального извлечения редких металлов из отходов углеобогащения является поиск оптимальных условий, в том числе использование различных энергетических субстратов. Обычно в процессах бактериального выщелачивания применяется двухвалентное железо, которое играет роль источника энергии для хемолитотрофных ацидофильных бактерий. Однако скорость микробного окисления двухвалентного железа ниже, чем скорость восстановления трехвалентного, поэтому целесообразно использовать трехвалентное железо для выщелачивания металлов из минерального сырья. Ряд исследователей приводят данные по использованию трехвалентного железа для бактериального выщелачивания медно-цинкового и золото-мышьякового сырья, а также пирротинового концентрата [5, 6]. В литературных источниках отсутствуют сведения об окислении техногенных отходов ионами Fe^{3+} и их влиянии на эффективность извлечения металлов.

Цель – Изучение влияния тиосульфата, двух- и трехвалентного железа на процесс бактериального выщелачивания германия и других ценных компонентов из техногенных отходов центральной обогатительной фабрики (ЦОФ) Львовско-Волынского угольного бассейна (ЛВУБ).

Материалы и методы

Экспериментальная часть работы выполнена в Биотехнологическом научно-учебном центре Одесского национального университета имени И. И. Мечникова. Объектами исследования служили отходы флотационного обогащения углей ЦОФ ЛВУБ. Химический анализ твердых субстратов осуществляли на атомно-эмиссионном спектрометре ЭМАС-200 CCD. Концентрацию металлов в выщелачивающих растворах определяли методом спектроскопии атомной абсорбции на приборе AAS-1 и C-115ПК Selmi [7]. Измерение pH и Eh проводили с помощью pH-метра InoLab и авторской запатентованной ячейки [8].

При бактериальном выщелачивании одним из основных параметров, определяющих кинетику и полноту вскрытия отходов, являются размеры выщелачиваемого субстрата. В связи с этим проводили предварительное измельчение породных отвалов до частиц размером 1–3 мм. Бактериальное выщелачивание ценных компонентов из породных отвалов осуществляли с использованием мезофильного сообщества ацидофильных хемолитотрофных бактерий (АХБ), обитающих в отвалах ЦОФ [9, 10]. В качестве выщелачивающего раствора использовали минеральный фон стандартной среды Сильвермана-Лундгрема 9К (состав: г/л – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 3,0; MgSO_4 – 0,5; KCl – 0,1; K_2HPO_4 – 0,5; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Источником энергии при выщелачивании металлов из породных отвалов были химическое двухвалентное железо и тиосульфат; в отдельной серии



експериментів вищелачивання проводили з участю тривалентного заліза. В середі 9К концентрація двовалентного заліза становила $44,5 \text{ г/дм}^3$ (або $8,96 \text{ Fe}^{2+} \text{ г}$), яка вважається оптимальною для вищелачивання металів [11]. Тиосульфат додавали до мінерального фону середі 9К в концентрації $5,0 \text{ г/дм}^3$ ($0,85 \text{ г S}^{+2}$). Концентрація тривалентного заліза в вищелачиваючому розчині становила $15,0$ ($2,3 \text{ Fe}^{3+} \text{ г}$); $9,0$ ($1,4 \text{ Fe}^{3+} \text{ г}$); $6,0$ ($1,0 \text{ Fe}^{3+} \text{ г}$) і $3,0$ ($0,5 \text{ Fe}^{3+} \text{ г}$) г/дм^3 , її підбирали емпіричним шляхом.

Бактеріальне вищелачивання здійснювали чановим методом в лабораторних установках об'ємом $0,5 \text{ л}$ при співвідношенні твердої (Т) і рідкої (Ж) фаз – $\text{Т:Ж}=1:10$, $\text{pH} \leq 2,0$ в течение від 1 до 4 тижнів. Моделювання чанового бактеріального вищелачивання в лабораторних установках ґрунтується на тому факті, що розміри установки мало впливають на кінетику і вилучення металів. Тому визначення можливості і ефективності вилучення металів методом бактеріального вищелачивання можна проводити з використанням малооб'ємного лабораторного обладнання. Експерименти, проведені в колбах, є важливим тестом для оцінки використовуваних прийомів бактеріального вищелачивання. Вони дозволяють отримати цінну інформацію про оптимальні умови вищелачивання навіть при використанні для вищелачивання невеликої кількості (декілька десятків грамів) твердої субстрату [9–11].

О біогеохімічній діяльності спільноти АХБ судили за з'явленню металів в вищелачиваючому розчині і розвитку мікробних клітин, кількісний учет яких здійснювали шляхом десятикратних послідовних розведень і вивченням під мікроскопом окрашеного по Граму мікроскопічного препарату [12]. Після закінчення процесу вищелачивання проводили розділення рідкої і твердої фаз.

Результати і їх обговорення

Отримані нами результати хімічного складу породних відвалів ЦОФ свідчать про те, що вони представляють собою складне багатокомпонентне мінеральне сировина, породообразуючими елементами в якому є кремній, алюміній, залізо і сірка, які формують достатньо стійкі алюмосилікати, сульфідні і кислі структури. В склад досліджуваних техногенних відходів входять метали, як рідкі, так і важкі (табл. 1).

Згідно з даними табл. 1, цінні компоненти в породних відвалах з однієї сторони в рази перевищують ПДК, що обумовлює їх токсичність. З іншої сторони, вміст металів в промислових концентраціях робить їх перспективними для отримання розчину, що містить рідкі метали. Крім того, використання для вторинної переробки породних відвалів сучасного екологічно безпечного біотехнологічного методу сприятиме їх обезвреженню.

Важливим резервом підвищення ефективності бактеріального вилучення рідких металів, наприклад германію і галію, з відходів углеобогачення є пошук оптимальних джерел енергії. Зазвичай в процесах бакте-



риального выщелачивания применяется двухвалентное железо, которое играет роль источника энергии для АХБ [13]. Для повышения степени извлечения металлов из природных руд часто стали применять трехвалентное железо [5, 6]. Технологии, основанные на выщелачивании сульфидов раствором Fe^{3+} , разработаны для пирротинового, медно-цинкового, золото-мышьякового, медного концентратов [14–17]. В последнее время рассматривается вопрос тиосульфатного окисления минерального сырья природного происхождения [18, 19].

Таблица 1

Химический состав породных отвалов центральной обогатительной фабрики (ЦОФ) «Червоноградська»

Table 1

Chemical composition of the “Chervonogradska” central concentrating factory (CCF) waste dumps

Химический элемент	ПДК для почвы, мг/кг	Промышленные концентрации, мг/кг	Концентрации в отвалах, мг/кг
Медь	3,0	45,0-60,0	62,18±0,05
Цинк	23,0	65,0-70,0	112,52±0,05
Марганец	$1,5 \cdot 10^3$	850,0 – 10^3	317,72±0,05
Свинец	30,0	18,0-22,0	42,20±0,05
Никель	4,0	80,0-120,0	134,20±0,05
Кадмий	2,0	45,0-55,0	2,82±0,05
Железо	$3,7 \cdot 10^3$	$(1,5-2,0) \cdot 10^3$	$(44,57 \pm 0,05) \cdot 10^3$
Алюминий	Данных нет	$(2,5-5,0) \cdot 10^3$	$(13,9 \pm 0,1) \cdot 10^3$
Сера	160,0	Данных нет	$(11,7 \pm 0,1) \cdot 10^3$
Кремний	Данных нет	Данных нет	$(158,6 \pm 0,1) \cdot 10^3$
Галий	Данных нет	10,0-15,0	12,1±0,1
Германий	Данных нет	5,0-7,0	26,0±0,1
Цирконий	Данных нет	160,0-220,0	173,0±0,1

Полученные нами результаты выщелачивания металлов из породных отвалов при использовании разных источников энергии приведены на рис. 1.



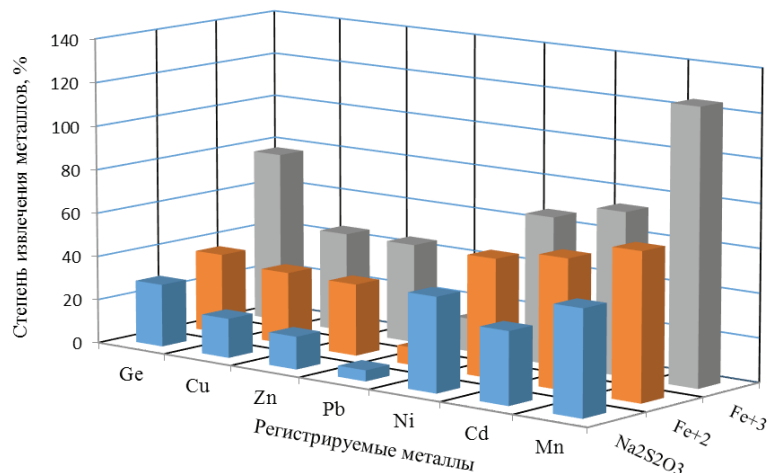


Рис. 1. Степень извлечения металлов (%) мезофильной ассоциацией ацидофильных хемолитотрофных бактерий при использовании различных источников энергии

Fig. 1. The degree of metals extraction (%) of mesophilic association of chemolithotrophic acidophilus bacteria using different energy sources

Данные, приведенные на рис. 1, свидетельствует о том, что переход всех металлов из твердой фазы в раствор происходит независимо от источников энергии. Однако эффективность этого процесса зависит от энергетического субстрата (рис. 1). Сравнительный анализ полученных результатов свидетельствует о том, что тиосульфат, как источник энергии, был малоэффективен при выщелачивании металлов из породных отвалов. Двухвалентное железо – стандартный энергетический субстрат при бактериальном выщелачивании металлов. При его использовании степень извлечения металлов ассоциацией АХБ из породных отвалов значительно увеличивалась. Так, количество германия, перешедшего в раствор, в присутствии двухвалентного железа увеличивалась на 8,1%; меди – на 15,33%; цинка – на 17,7%; свинца – на 3,0%; никеля – на 11,0%; кадмия – на 26,0% и марганца – на 19,0%. При использовании трехвалентного железа, независимо от его концентрации, достигнуты максимальные показатели извлечения германия и других ценных компонентов из отходов флотационного обогащения углей. Превышение проверяемого показателя по сравнению с тиосульфатом и двухвалентным железом составляло 41,0–49,0%; 27,5–12,3%; 30,3–12,4%; 10,0–7,0%; 24,0–13,0%; 41,0–15,0% и 77,0–58,0% для германия, меди, цинка, свинца, никеля, кадмия и марганца, соответственно. Независимо от источника энергии, раствор, в основном, обогащается ионами никеля, кадмия и марганца. Вероятно, в первую очередь ускоряется растворение электроотрицательных и замедляется растворение электроположительных сульфидов. Таким образом, несмотря на действие буферной окислительно-восстановительной системы Fe^{3+}/Fe^{2+} , окисление полиметаллического техногенного сырья идет по электрохимическому принципу.

Исследование кинетики бактериального выщелачивания германия ассоциацией АХБ из техногенных отходов при использовании двух-, трехвалентного железа и тиосульфата также свидетельствует о высокой эффективности трехвалентного железа как источника энергии (рис. 2).

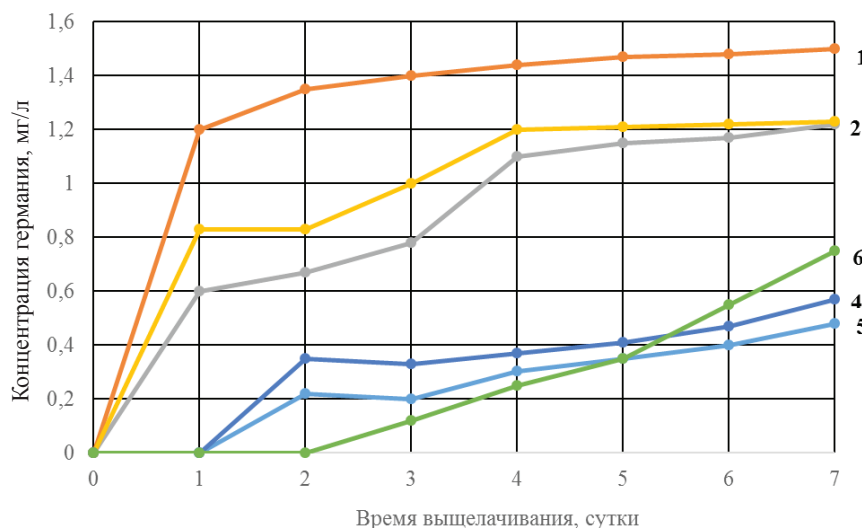


Рис. 2. Динамика выщелачивания германия из породных отвалов при использовании различных источников энергии:

1 – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 15,0 г/дм³, 2 – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 9,0 г/дм³, 3 – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 6,0 г/дм³,
4 – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 3,0 г/дм³, 5 – FeSO_4 – 44,4 г/дм³, 6 – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ – 5,0 г/дм³

Fig. 2. The dynamics of germanium leaching from waste dumps using different sources of energy:

1 – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 15,0 g/dm³, 2 – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 9,0 g/dm³, 3 – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 6,0 g/dm³,
4 – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 3,0 g/dm³, 5 – FeSO_4 – 44,4 g/dm³, 6 – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ – 5,0 g/dm³

Содержание германия в выщелачивающем растворе при добавлении $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ уже через сутки в 3,0–1,9 раза превышало его конечную концентрацию при использовании двухвалентного железа и тиосульфата (рис. 2). Даже при минимальной концентрации трехвалентного железа – 3,0 г/дм³ степень извлечения германия из породных отвалов в 1,2 раза была больше, чем в присутствии 44,4 г/дм³ двухвалентного железа. Таким образом, эффективность бактериального выщелачивания германия сообществом АХБ в присутствии трехвалентного железа достигала 15,0 %, что в 3,0–2,0 раза превышало показатели его извлечения при использовании двух валентного железа и тиосульфата.

Известно, что основными параметрами, влияющими на эффективность выщелачивания металлов, являются показатели pH и Eh [11, 13]. На рис. 3 и 4 показана динамика изменений этих показателей в процессе бактериального выщелачивания металлов при использовании в качестве энергетических субстратов двух- и трехвалентного железа.



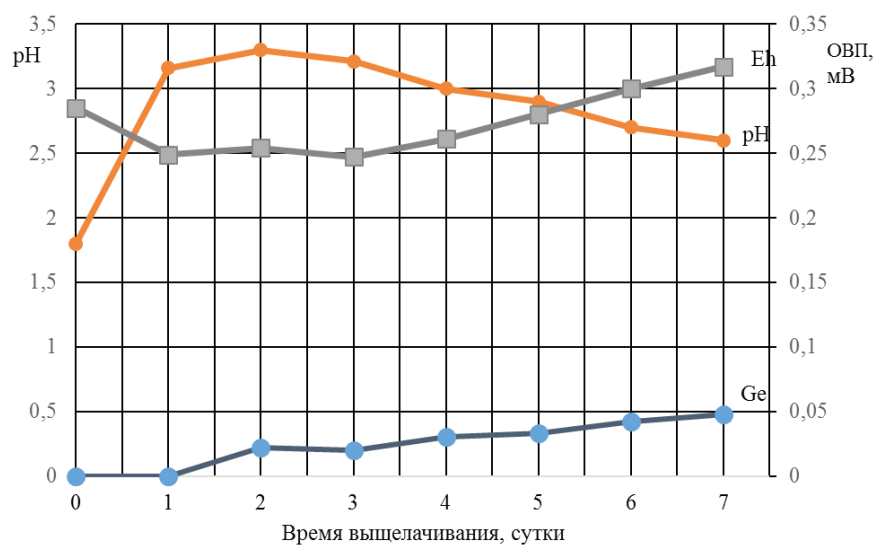


Рис. 3. Динамика изменений показателей pH, Eh и концентрации германия при использовании в качестве энергетического субстрата двухвалентного железа

Fig. 3. The dynamics of pH, Eh and concentration of germanium changes when ferrous iron was used as an energy substrate

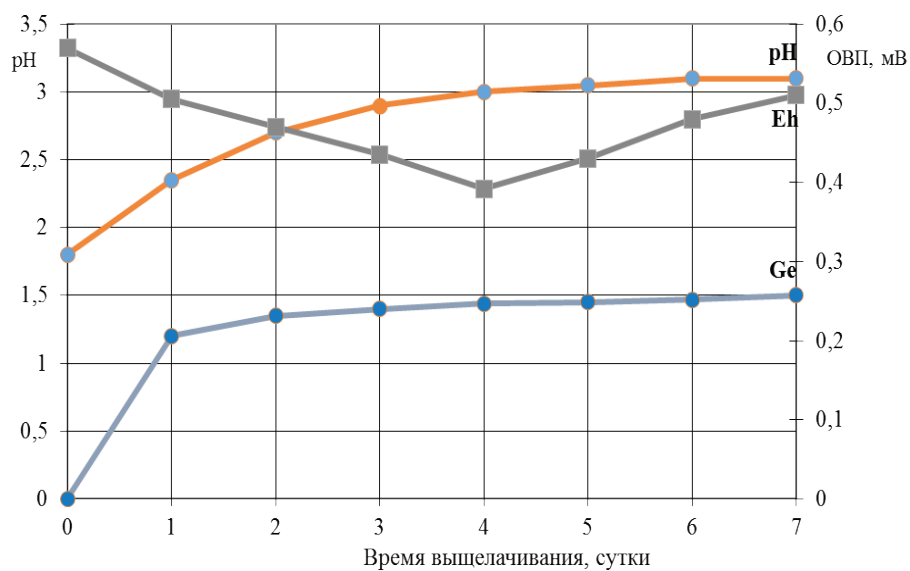


Рис. 4. Динамика изменений показателей pH, Eh и концентрации германия при использовании в качестве энергетического субстрата трехвалентного железа

Fig. 4. The dynamics of pH, Eh and concentration of germanium changes when ferric iron was used as an energy substrate

В условиях наших экспериментов начальные значения pH в обоих вариантах опыта соответствовали 2,0. Исходные значения Eh определяются формой железа; при использовании в качестве источника энергии FeSO_4 в концентрации 44,4 г/л значения Eh соответствуют 0,25 мВ, а при использовании $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 0,65 мВ. Известно, что степень перехода металлов в раствор из твердой фазы тем выше, чем больше значения Eh. Так, по данным Каравайко Г.И. наиболее эффективное извлечение металлов происходит в интервале значений Eh от 0,58 до 0,75 мВ. [11]. Таким образом, регистрация показателя Eh также подтвердила эффективность использования трехвалентного железа в процессах бактериального выщелачивания металлов. Независимо от источника энергии резкого подкисления раствора, как при работе с природными минералами, в условиях наших экспериментов не происходило. Конечные значения pH не достигали исходных показателей и составляли 2,6–3,1 в растворах с двух- и трехвалентным железом, соответственно (рис. 3 и 4). По-видимому, бактериальное выщелачивание техногенных отходов, как и природных сульфидных руд начинается с пирита – FeS , который обладает наименьшим электродным потенциалом [6]. Выделяющийся из минерального сырья Fe^0 , переходит, преимущественно, в форму FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, связывая ионы SO_4^{2-} и препятствуя снижению pH. Кроме, того переход Fe^0 из твердой фазы в жидкую сопровождается образованием осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, что также способствует подщелачиванию раствора и замедлению извлечения металлов. В условиях наших экспериментов наиболее интенсивно образование и выпадение осадка происходит в присутствии FeSO_4 . Полученные нами результаты совпадают с имеющимися литературными данными [5, 6, 19].

Микробиологический контроль, который проводили в течение бактериального выщелачивания металлов, позволил установить, что в присутствии тиосульфата в выщелачивающем растворе регистрировали тонкие грамотрицательные бактерии, численность которых соответствовала $2,7 \times 10^4$ – $4,5 \times 10^5$ кл/мл. На некоторых клетках отмечены биполярные включения. В присутствии двухвалентного железа отмечали интенсивный рост клеток бактерий; их численность в выщелачивающем растворе была достаточно высока и в течение эксперимента возрастала с $5,6 \times 10^7$ до $4,7 \times 10^{10}$ кл/мл. В окрашенном микроскопическом препарате сплошь регистрировали грамотрицательные короткие тонкие бактерии, а также в небольшом количестве округлые с закругленными концами грампозитивные клетки. При проведении процесса выщелачивания с трехвалентным железом рост бактерий в жидкой фазе не наблюдался. Их численность на протяжении всего срока экспериментов находилась в пределах от $2,7$ – $3,7 \times 10^4$ до $3,5 \times 10^5$ – $4,3 \times 10^5$ кл/мл. Микробный пейзаж составляли округлые клетки с темной оболочкой, непрокрашенным содержимым и биполярными включениями. Эти включения, согласно имеющимся литературным данным, являются глобулами серы, которая образуется в результате окисления минерального сырья [13].

Сравнительный анализ литературных данных и собственных результатов химического и микробиологического контроля позволяет предположить



возможные механизмы выщелачивания металлов при использовании различных энергетических субстратов. Необходимо отметить, что рассматриваемые механизмы извлечения металлов являются спорными и окончательно не установленными. Так, при использовании двухвалентного железа происходит активный рост культуры. При этом клетки бактерий выполняют только каталитическую функцию, ускоряя окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} , и извлечение металла может быть описано следующей реакцией:



Активно растущая и окисляющая двухвалентное железо ассоциация АХБ в основном находится в растворе и можно предположить, что она не вносит значительного вклада в выщелачивание металлов из отходов углеобогащения. Следовательно, если выщелачивание происходит по непрямому механизму, то он не является ведущим в процессах бактериального выщелачивания.

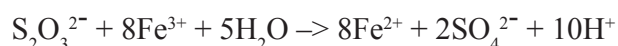
При использовании трехвалентного железа в жидкой фазе находится незначительное количество не активных клеток бактерий, их роль заключается в восстановлении Fe^{3+} до Fe^{2+} . В этом случае выщелачивание проходит по прямому механизму и суммарная реакция бактериального выщелачивания, катализируемая ферментами, выглядит следующим образом:



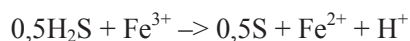
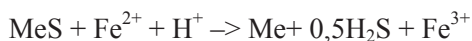
где MeS – сульфид металла.

В результате прямого бактериального выщелачивания нерастворимые сульфиды металлов переходят в растворимые сульфаты [17].

Тиосульфат является начальным промежуточным продуктом, который далее превращается в промежуточные продукты -тетратионат, тритионат, политионат с формированием сульфата в качестве конечного продукта согласно общей реакции:



В данном случае растворение сульфида происходит вследствие комбинированного действия Fe^{3+} и протонов. Основным промежуточным продуктом становится элементарная сера, которая относительно стабильна, но может окисляться АХБ до сульфата:



В результате каталитической активности АХБ образующееся Fe^{2+} может быть вновь преобразовано в Fe^{3+} :



Это достаточно длительный путь, чем можно объяснить низкий эффект извлечения металлов. Возможно при увеличении сроков выщелачивания удастся добиться повышения степени выщелачивания. Таким образом, и в присутствии тиосульфата роль микроорганизмов также заключается в образовании серной кислоты и Fe^{3+} .

Несмотря на различные предположения ведущей роли того или иного механизма выщелачивания металлов, по-видимому, этот процесс достаточно сложный, многостадийный и включает ряд механизмов, возможно, многие из них еще не изучены.

Таким образом, в настоящей работе исследованы процессы перехода германия и других металлов из твердой фазы в раствор и установлена эффективность бактериально-химических методов обработки отходов углеобогащения при использовании различных энергетических субстратов. При проведении исследований по извлечению ценных компонентов ассоциацией АХБ и установлению эффективности бактериального выщелачивания металлов в условиях наших экспериментов отходы углеобогащения подвергались обработке различными источниками энергии – тиосульфатом, двух- и трехвалентным железом. Сравнительный анализ данных физико-химического и микробиологического контроля показал, что наиболее интенсивно извлечение германия и других ценных компонентов происходит при использовании трехвалентного железа. Установлены основные закономерности извлечения германия из породных отвалов в присутствии тиосульфата, двух- и трехвалентного железа. Полученные результаты подтвердили, что выщелачивание германия и других ценных компонентов основано на каталитических окислительно-восстановительных реакциях ассоциации хемолитотрофных ацидофильных бактерий, населяющих техногенное сырье. Полученные результаты позволили предположить возможные пути выщелачивания металлов ассоциацией АХБ; вероятнее всего этот процесс осуществляется комплексом биохимических реакций.

**Т.В.Васильєва, І.А. Блайда, Л.І. Слюсаренко, Н.Ю. Васильєва,
В.Ф. Хитрич**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна, тел.: (048) 746 51 02,
e-mail: iblayda@ukr.net

БАКТЕРІАЛЬНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ МЕТАЛІВ З ВІДХОДІВ ФЛОТАЦІЙНОГО ЗБАГАЧЕННЯ ВУГІЛЛЯ ЗА УЧАСТЮ ТІОСУЛЬФАТУ, ДВОХ- І ТРИВАЛЕНТНОГО ЗАЛІЗА

Реферат

Мета. Вивчення впливу тіосульфату, двох- і тривалентного заліза на процес бактерійного вилуговування германію і інших цінних компонентів з техноген-



них відходів центральної збагачувальної фабрики (ЦЗФ) Львівсько-Волинського вугільного басейну (ЛВВБ). **Методи.** Класичні мікробіологічні, стандартні фізико-хімічні (атомно-емісійна і атомно-абсорбційна спектроскопія), авторський запатентований електрохімічний осередок. **Результати.** Отримані порівняльні дані ефективності витягання металів при використанні $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, Fe^{2+} і Fe^{3+} . Показане, що тиосульфат малоефективний в процесах бактерійного вилуговування. Максимальний перехід металів з твердої фази в розчин відмічений при використанні Fe^{3+} . **Висновки.** Встановлена висока ефективність бактеріального вилучення германію та інших цінних компонентів з відходів вуглезбагачення за участю тривалентного заліза.

Ключові слова: техногенні відходи вуглезбагачення, бактерійне вилуговування.

T.V. Vasylieva, I.A. Blayda, L.I. Sliusarenko, N.Yu. Vasylieva, V.F. Chitrich

I.I. Mechnykov Odesa National University,
2, Dvoryanska St., Odesa, 65082, Ukraine, tel : +38 (0482) 63 51 63,
e-mail: iblayda@ukr.net

BACTERIAL LEACHING OF THE METALS FROM WASTE FLOTATION OF COALS WITH THE PARTICIPATION OF THIOSULFATE, FERROUS AND FERRIC IRON

Summary

Aim. To study the effect of thiosulfate, ferrous and ferric iron on the process of bacterial leaching of germanium and other valuable components from industrial waste of the Central Enrichment Plant (CEP) of the Lviv-Volyn Coal Basin (LVCB). **Methods.** Classical microbiological, standard physico-chemical (atomic emission and atomic absorption spectroscopy), the author's patented electrochemical unit. **Results.** The received comparative data of efficiency of extraction of metals using $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, Fe^{2+} and Fe^{3+} . It is shown that the thiosulfate is ineffective in the processes of bacterial leaching. The maximum transition metals from the solid phase into the solution was detected using Fe^{3+} . **Conclusions.** The high efficiency of bacterial extraction of germanium and other valuable components from waste coal preparation, with the participation of ferric iron has been shown.

Key words: industrial waste coal, bacterial leaching.

Список использованной литературы

1. Баранов В.І. Екологічний опис породного відвалу вугільних шахт ЦЗФ ЗАТ "Львівсистеменерго", як об'єкта для озеленення // Вісник Львівського університету. Сер. біол. – 2008. – Вип. 46. – С. 172–178.
2. Галецький Л.С., Науменко У.З., Пилипчик А.Д. Техногенні родовища – нове нетрадиційне джерело мінеральної сировини в Україні // Екологія довкілля та забезпечення життєдіяльності. – 2002. – № 5–6. – С. 77–81.
3. Ломашов И.П., Лосев Б.М. Германий в ископаемых углях. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 312 с.



4. *Шпирт М.Я.* Физико-химические основы переработки германиевого сырья. – М.: Металлургия, 1977. – 264 с.
5. *Трухин Ю.П., Левенец О.О.* Трехстадийная технология биовыщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды. – Горно-информационно-аналитический бюллетень. – 2011. – № 6. – С. 102–110.
6. *Левенец О.О.* Научно-техническое обоснование способов биовыщелачивания в мезофильных условиях сульфидной кобальт-медно-никелевой руды. – Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Улан-Удэ, 2012. – С. 21.
7. *Хавезов И., Цалев Д.* Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
8. *Пат. 104788 UA.* Спосіб виготовлення двокамерної триелектродної електрохімічної комірки //Джамбек О.А., Джамбек О.І., Блайда І.А., Іваниця В.О., Васильева Т.В. Бюл. № 4. Заявл. 05.05.2015. Опубл. 25.02.2016.
9. *Васильева Т.В., Блайда І.А., Слюсаренко Л.І., Баранов В.И., Хитрич В.Ф., Барба И.Н., Джамбек О.И., Джамбек А.А., Сауляк Н. И., Иваниця В.А.* Структура и выщелачивающая активность сообщества хемолитотрофных ацидофильных бактерий техногенных отходов //Сборник докладов II Международной научно-практической конференции «Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы». – 2012. – С. 216–222.
10. *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, India, September 24-28, 2012. – P. 550–558.
11. *Каравайко Г.И., Росси Дж., Агапе А., Грудев С., Авакян З.А.* Практическое руководство. – М.:Центр международных проектов ГКНТ, 1999. – 375 с.
12. Практикум по микробиологии /под ред. Н.С. Егорова. – М.:Изд-во Московского университета, 1976. – 507 с.
13. *Каравайко Г.И., Дубинина Г.А., Кондратьева Т.Ф.* Литотрофные микроорганизмы окислительных циклов серы и железа // Микробиология. – 2006. – Т. 75, № 5. – С. 593–629.
14. Патент 2367691 C1 RU. Способ переработки сульфидных руд и пирротинового концентрата // Суханова М.А., Пивоварова Т.А., Меламуд В.С. Заявл. 25.01.2008. Опубл. 20.09.2009.
15. *Славкина О.В., Фомченко Н.В., Бирюков В.В.* Исследование технологии бактериального выщелачивания медно-цинкового рудного концентрата //Биотехнология. – 2005. – № 3. – С. 48–54.
16. *Palencia I., Mazuelos A., Caanza F.* Treatment of secondary copper sulphides (chalcocite and covellite) by the BRISA process //Hydrometallurgy. – 2002 – V. 66. – P. 85–93.
17. *Rawlings D.E.* Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates // Microbial Cell Factories. – 2005. – V. 4. – 13. – P. 4–11.



18. *Schippers A., Sand W.* Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur // *Applied and Environmental Microbiology*. – 1999. – V. 65. – № 1. – P. 319–321.

19. *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.

References

1. *Baranov VI* Ecological description of the waste dump of coal mines CPP CJSC “Lvovsystemenergo” as an object for planting // *Herald of Lviv University. Ser. Biology* – 2008. – Vol. 46. – C.172 – 178.

2. *Galetckii LS, Naumenko UZ, Pilipchik AD* Technogenic field – a new non-traditional sources of mineral raw materials in Ukraine // *Ecology of environment and life support*. – 2002. – №. 5–6. – C 77–81.

3. *Lomashov P, Losev BM* Germanium in fossil coals. – M.: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1962. – 312 p.

4. *Shpirt M Ia* Physical and chemical basis of raw germanium processing. – M.: Metallurgy, 1977. – 264 p.

5. *Trukhin Yu P Levenetc O O* The triple-step bioleaching technology of sulphidic copper-cobalt-nickel ore. – *Mining-Information-analytical bulletin*. – 2011. – № 6. – P.102 – 110.

6. *Levenetc O O* Scientific and technical substantiation of bioleaching methods by sulphide copper-cobalt-nickel ore in mesophilic conditions. – Abstract of dissertation for the degree of candidate of technical sciences. Ulan-Ude, 2012. – P. 21.

7. *Khavezov I, Tsalev D* Atomic absorption analysis. – L: Chemistry, 1983. – 144 p.

8. A.s. 104788 UA, MBI H 01M 4/00. Two-cell production method with three electrode electrochemical cell. Dzhambek OA, Dzhambek OI, Blayda IA, Ivanytsia VO, Vasileva TV (UA). – *zayavl.* 05.05.2015; *opubl.* 25.02.2016, Byul. N 4.

9. *Vasileva TV, Blaida IA, Sliusarenko LI, Baranov VI, Khitrich VF, Barba IN, Dzhambek OI, Dzhambek AA, Sauliak NI, Ivanytsia VA* The structure and leaching activity of community of chemolithotrophic acidophilus microorganisms from technogenic waste/ *Proceedings of the 11th International scientific-practical conference “Modern technologies resource technologies. Problems and Prospects”*, 2012. – P. 216-222.

10. *Blayda I, Vasyleva T, Sliusarenko L, Abisheva Z, Ivanytsia V* The germanium extraction from industrial wastes by microbiological methods//XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC 2012), New Delhi, India, September 24-28, 2012.- P.550-558

11. *Karavayko GI, Rossi Dzh, Agate A, Grudev S, Avakian ZA* A Practical Guide. – M: Center for International projects SCS & T, 1999. – 375 p.

12. A Practical Guide by microbiology/ edited by NS Egorova. – Moscow: Publishing House of Moscow State University, 1976. – 507 p.



13. *Karavayko GI, Dubinina GA, Kondrateva TF* Lithotrophic microorganisms oxidizing sulfur and iron cycles // *Microbiology*– №. 5, Vol. 5. – P. 593–629.
14. A.s 2367691 RU. Method for processing of sulfide ores and pyrrhotite concentrate // *Sukhanova MA, Pivovarova TA, Melamud VS* – *zayavl* 25.01.2008; *opubl.* 20.09.2009.
15. *Slavkina OV, Fomchenko NV, Biriukov VV* Research of technology of bacterial leaching of copper-zinc ore concentrate// *Biotechnology*. – 2005. – №3. – P. 48-54.
16. *Palencia I, Mazuelos A, Caanza F* Treatmnrnt of secondary copper sulphides (chalcocite and covellite) by the BRISA process // *Hydrometallurgy*. – 2002 – V. 66. – P. 85 – 93.
17. *Rawlings DE* Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates // *Microbial Cell Factories*. – 2005. – № 13, V. 4. – P. 4-11.
18. *Schippers A, Sand W* Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur // *Applied and Environmental Microbiology*. – 1999. – № 1, V. 65. – P. 319–321.
19. *Kuziakina TI, Khainasova. TS, Levenetc OO* Biotechnology of metals extraction from sulphide ores // *Herald of the Earth Sciences*. – 2008. – № 60, Vol. 12. – P. 76–85.

Стаття надійшла до редакції 01.09.2016 р.

