

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 (0482) 63 51 61,
e-mail: iblayda@ukr.net

ВИЛУЧЕННЯ ГЕРМАНІЮ З ВІДХОДІВ СВИНЦЕВО- ЦИНКОВОГО ВИРОБНИЦТВА ТІОНОВИМИ БАКТЕРІЯМИ

Приведено дослідження вилуговування германію з відходів свинцево-цинкового виробництва мікробіологічними і хімічними методами. Показана роль природної мікробіоти, присутньої у цій сировині, в процесі вилуговування металів з мінеральної сировини. Встановлено, що використання штамів тіонових бактерій дозволяє вилучати в розчин до 99,0% германію впродовж 1–2 діб незалежно від фазного складу сировини. Підтверджена мікробіологічна природа гідрометалургійних процесів, в яких використовуються неагресивні слабокислі розчини.

Ключові слова: германій, вилуговування, тіонові бактерії.

Мікробне вилуговування визнано привабливою альтернативою традиційним фізичним та хімічним методам вилучення металів завдяки скороченню споживання енергії, транспортних витрат і менш негативному впливу на навколишнє середовище [2, 7, 11]. У сучасних біометалургійних процесах бактеріального вилуговування металів із сульфідних руд використовуються і вважаються найбільш ефективними ацидофільні хемоліто-трофні тіонові бактерії — *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans* [6–8].

Технологія вилучення германію з різної мінеральної сировини достатньо відпрацьована і базується в основному на методах гідро- або пірометалургійного розкриття, які протікають в присутності кислот, високих температур і тиску. Ефективність цих процесів безпосередньо залежить від хімічного і фазного складів вихідного продукту в цілому [5, 15]. Традиційно сировинними джерелами германію є природні мінерали, руди, кам'яне вугілля [10, 14]. В останні роки у зв'язку з постійно зростаючими потребами на германій і виснаженням запасів високоякісної природної сировини набувають значення нетрадиційні сировинні джерела рідкісних металів [12, 14]. До них з повним правом відносяться техногенні відходи підприємств металургії та вугільної промисловості. Витяг цінних мікро-

складових з них традиційними хімічними методами ускладнюється багатокомпонентністю, наявністю великої кількості макродомішок і баластних речовин, які потребують витрат дорогих, часто агресивних, екологічно небезпечних реагентів. Тому біовилуговування металів з таких продуктів розглядається як найбільш перспективний, екологічно безпечний і рентабельний метод. Проте в літературі відсутні данні про використання цього методу для вилучення германію з мінеральної та техногенної сировини.

Метою роботи було вивчення та порівняльна оцінка ефективності сучасного бактеріального і традиційного кислотного методів вилуговування германію з відходів свинцево-цинкового виробництва.

Матеріали і методи

Для бактеріального і кислотного вилуговування германію та інших металів використовували відходи свинцево-цинкового виробництва, надані для досліджень ЗАТ «Донмет».

Кількісний аналіз твердих субстратів здійснювали спектральним методом на приладі «Спектрограф СТЕ-1», рентгенограми записували на дифрактометрі УРС-50 ІМ та розшифровували за допомогою довідника [9, 10]. Для вилуговування використовували дистильовану воду (рН 5,6) і сірчаноокислий розчин (рН 1,8).

Вилуговування проводили при температурі $24,0 \pm 0,5$ і $80,0 \pm 0,5$ °С. У всіх варіантах досліду підтримували співвідношення твердої і рідкої фази 1:4, термін вилуговування 4 години. Контролем слугували попередньо автоклавовані мінеральна сировина і реактиви.

Бактеріальне вилуговування германію із досліджуваної сировини здійснювали з використанням трьох штамів тіонових бактерій: типового *Acidithiobacillus ferrooxidans* ATCC 23270, колекційного *Acidithiobacillus thiooxidans* ВКМ 33, які отримані з Інституту мікробіології РАН та *Acidithiobacillus speciens* Pb-Zn, ізольованого з вихідного германійвмісного продукту. Культивування штамів та дослідження впливу умов на вилуговування металів проводили на середовищі Летена ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 5,0 г; KH_2PO_4 — 0,1 г; MgSO_4 — 0,5 г; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 0,15 г; KCl — 0,05 г; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — 0,01 г; дистильована вода — до 1,0 дм³); рН середовища доводили до значення 2,0 сірчаною кислотою.

Бактеріальне вилуговування проводили в колбах об'ємом 0,5 дм³, на 2/3 заповнених середовищем Летена, вмістом твердої фази 1,0% (ваг.), при температурі $30 \pm 0,5$ °С і перемішуванні (150 об/хв) на гойдалці. Посівним матеріалом слугували культури тіонових бактерій в експоненційній фазі росту. Інокулят вносили з розрахунку 10,0% (об.) від кількості середовища.

Вміст металів у розчинах визначали із застосуванням методу спектроскопії атомної абсорбції на приладах ААС-1 и С-115ПК Selmi [13].

Статистичне опрацювання даних здійснювали стандартними методами. Достовірність отриманих результатів оцінювали за критерієм Стюдента.



Результати та їх обговорення

Хімічний склад вихідного свинцево-цинкового субстрату і продуктів його відновлювального високотемпературного обпалу представлено в таблиці 1. Рентгенограми вихідного і оброблених різними методами продукту наведено на рис. 1–3.

На першому етапі досліджень визначено фазний склад сировини, що містить германій як мікродомішку [5]. У результаті досліджень встановлено, що в свинцево-цинковому відході германій, незважаючи на значний вміст розчинних сполук свинцю, цинку і інших металів, на 80,48% пов’язаний із силікатною частиною, яка важко розкривається при обробці хімічними реагентами. На рис. 1 це визначається фазами PbO і PbS [9, 10], фазою їх взаємного проростання PbO·PbS. Встановлено значний вміст кремнезему у вигляді модифікації α -SiO₂, силікатів, оксидів кальцію і цинку.

Таблиця 1

Хімічний склад продуктів переробки свинцево-цинкової сировини і їх розкриття соляною кислотою

Table 1

Chemical composition of the products of processing of lead-zinc raw materials and their dissolving by hydrochloric acid

Найменування продукту	Вміст , %								Вилучення германію при відгоні, %
	Ge	Al	Pb	Si	Fe _{заг}	S	Zn	Ca+Mg	
Свинцево-цинкові відходи	0,32	0,48	28,74	7,72	2,15	13,98	5,22	5,14	19,52
Випалені відходи при 1150,0 °С (40,0% С)	0,09	2,84	10,75	12,41	3,52	5,52	3,32	7,98	20,85
Вторинні возгони (40,0% С)	0,59	0,13	61,38	2,97	1,97	17,20	9,12	0,97	90,78

Не дивлячись на низький вміст германію, на рентгенограмі є видимою фаза GeO₂, сполуки складу PbGeO₃, Pb₃GeO₅, GeO₂·2CaO та силікогерманати. Цим пояснюється вилучення германію з даного типу сировини традиційними кислотними методами лише на 19,52%.

Для збагачення продукту германієм, відокремлення його від основної частини кремнію та інших небажаних домішок, а також переводу до летючих фаз, які легко розкриваються, в технології германію застосовують метод високотемпературного (при 1100 °С) відновлювального обпалу (з додаванням 40% вуглецю) [4, 10, 14, 15]. Цим методом нами отримано вторинні возгони, з яких із застосуванням методу відгонки германію у



вигляді GeCl_4 досягли вилучення металу на 90,78% (табл. 1) за рахунок збільшення розчинності досліджуваного продукту в кислотах у зв'язку зі зміною його фазного складу.

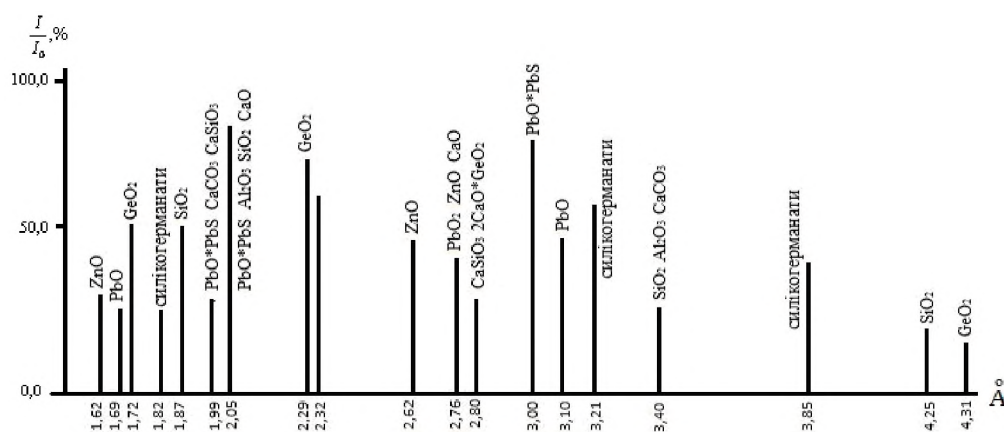


Рис. 1. Рентгенограма відходів свинцево-цинкового виробництва

Fig. 1. X-ray picture of the lead-zinc production wastes

Дійсно, рентгенограма фіксує більш виражену інтенсивність піків, що належать сульфідам і оксидам свинцю і цинку, діоксиду германію модифікації, а також сформованим фазам, які можна віднести до цинкатів, плюмбатів, а також германатів цинку і свинцю (рис. 2).

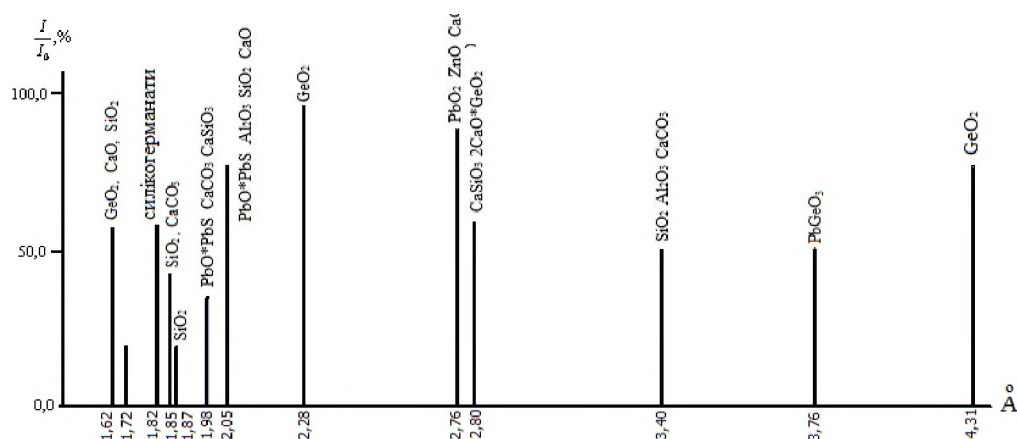


Рис. 2. Рентгенограма вторинних возгонів відходу свинцево-цинкового виробництва (1150 °C, 40% C)

Fig. 2. X-ray picture of the secondary fumes of lead-zinc production waste (1150 °C, 40% C)

Таким чином, переведення германію і інших легких компонентів вихідної сировини до возгонів у результаті високотемпературного відновного обпалення дозволяє сконцентрувати цінний компонент у возгонах у вигляді фаз, які легко розкриваються традиційними кислотними методами, і значно підвищити ступінь вилучення германію незалежно від хімічного і фазного складу вихідної сировини. Основна складність та технологічна проблема — це багатокомпонентність сировини, велика кількість макродомішок, баластних речовин, макроелементів (залізо, кремній, свинець), які супроводжують германій і потребують витрат дорогих реактивів на їх розкриття для доступу до цінних мікроскладових. Не завжди вдається зруйнувати кристалічну решітку і досягти високого ступеню вилучення необхідного металу без попередньої термічної обробки, що також потребує дорогого обладнання — печей, систем уловлювання возгонів і ін.

Таким чином, гідро- або пірометалургійне розкриття вихідного продукту вимагає використання агресивних хімічних реагентів, спеціальних умов і обладнання. Ці процеси ресурсо- і енерговитратні, екологічно небезпечні через використання кислот, лугів і утворення шкідливих возгонів.

З погляду біотехнологічних і мікробіологічних підходів свинцево-цинкові відходи є складною біокосною системою, бідною органічними речовинами. Виходячи із складу цієї мінеральної сировини — присутності значної кількості сульфідів металів, зокрема заліза, — було припущено наявність в ній різних представників ацидофільних сіркоокиснювальних бактерій, у першу чергу тіонових, як мезофільних, так і термофільних [2, 11]. Це припущення покладено до основи вивчення бактеріального вилуговування металів із відходу свинцево-цинкового виробництва.

Результати, які наведені у табл. 2, вказують на те, що за всіх умов досліджень коефіцієнт впливу природної мікробіоти на вилучення металів у розчин (K) більше 1.

Отримані результати свідчать про те, що незалежно від умов проведення процесу вилуговування існує значний вплив мікроорганізмів на ефективність процесу у цілому. Про вплив присутньої мікробіоти вказує збільшення ступеню вилучення металів у розчин, у порівнянні зі стерильними зразками, на 0,46–8,32%. Якщо врахувати достатньо м'які умови проведення процесу розкриття вихідної сировини, то отримані показники є достатньо суттєвими.

Збільшення коефіцієнту впливу (до $K=1,74$) на показники процесів при підкисленні вилуговуючого розчину свідчить на користь присутності і активізації представників ацидофільних мікроорганізмів. При збільшенні температури процесу також зростає величина K , що згідно даним літератури, пов'язано з діяльністю термофільних мікроорганізмів [1, 3].



Таблиця 2

Вплив природної мікробіоти сульфідного відходу свинцево-цинкового виробництва на процес вилугування металів

Table 2

Influence of own microbiota which are present in sulfide lead-zinc production waste on the metals leaching process

Умови біовилугування	рН розчину після вилугування		Коефіцієнт впливу мікроорганізмів на вилучення металів, К $K = E_{n/a}/E_a$			
	$pH_{n/a}$	pH_a	Ge	Fe	Pb	Zn
H ₂ O (рН 5,6) $t = 24 \pm 0,5$ °C	5,2	4,8	1,22	1,12	1,43	1,29
H ₂ O (рН 5,6) $t = 80 \pm 0,5$ °C	3,5	2,3	1,29	1,27	1,51	1,34
H ₂ SO ₄ (рН 1,8) $t = 80 \pm 0,5$ °C	6,7	3,6	1,43	1,74	1,63	1,74

Примітка: $E_{n/a}$ ($pH_{n/a}$) і E_a (pH_a) — відповідно ступінь вилучення металу (рН розчину) з вихідного продукту неавтоклаованого (н/а) і після автоклаування (а), %

Наявним прикладом прояву активності мікробіоти сировини є зміна рН розчинів після проведення експериментів. При вилугуванні металів із досліджуваного продукту водою зміщення рН спостерігається у більш кислу область порівняно з вихідним середовищем. Зменшення показника рН при високій температурі більш виражене. Це пов'язано із присутністю у сировині слабо кислих оксидів та інших сполук заліза, цинку, свинцю і германію, які при розчиненні у воді створюють у результаті гідролізу слабкі мета- і ортокислоти типу H_2GeO_3 , причому рівновага процесу $GeO_2 + H_2O \leftrightarrow HGeO_3^- + H^+$ при нагріванні зміщується у бік створення цих кислот [14]. Однак у нестерильних продуктах у присутності мікробіоти це зміщення менш виражено. За умов, що активізують діяльність ацидофільних мезофільних тіонових бактерій (рН 1,8 при $t = 80 \pm 0,5$ °C), реєстрували різке зміщення значень рН у нейтральну область (табл. 2).

Результати біовилугування металів із відходів свинцево-цинкового виробництва окремими штамами тіонових бактерій наведено у табл. 3. Згідно отриманим результатам, усі штами, які використовували в процесі бактеріального вилугування, сприяли переходу германію, кальцію, заліза, цинку і свинцю з твердої фази до розчину протягом 1–2 діб; при цьому кінетика вилучення металів була різною.

За присутності досліджуваних штамів тіонових бактерій реєстрували практично повне (на $99,82 \pm 0,2\%$) вилучення германію протягом перших



24 годин. Ці спостереження можуть бути використані при вирішенні питання про відділення цінних компонентів, наприклад, германію, від супутніх макродомішок ще на стадії розкриття при необхідності переробки мінеральної сировини, з якої не вдається вилучити метали традиційними хімічними методами.

Таблиця 3

Ступінь вилучення металів тіоновими бактеріями з відходів свинцево-цинкового виробництва, %

Table 3

Extraction of the metals by thiobacteria from lead-zinc production wastes, %

Метал	<i>A. ferrooxidans</i> ATCC 23270	<i>A. thiooxidans</i> ВКМ 33	<i>A. species</i> Pb-Zn
Ge*	99,82	99,84	99,84
Ca*	99,77	99,80	99,85
Fe*	67,46	63,56	87,20
Zn**	62,35	60,23	72,40
Pb**	18,60	15,03	11,50

Примітка: * — перша доба експерименту

** — друга доба експерименту

Рентгенограма залишку (кеку) після мікробіологічної обробки відходу свинцево-цинкового виробництва характеризується значним розширенням ліній дифракції, що свідчить про появу аморфних фаз і руйнування кристалічної решітки сполук субстрату (рис. 3). Для цього залишку характерна менш виражена інтенсивність піків, що, з одного боку значно ускладнює ідентифікацію, з іншого — свідчить про здатність мікроорганізмів руйнувати достатньо стійкі кристалічні структури з високими показниками перевodu металів до розчину.

Порівняльний аналіз результатів хімічного і мікробіологічного вилуговування германію з відходів свинцево-цинкового виробництва свідчить не тільки про високу ефективність цього процесу у присутності бактерій, але й про руйнування кристалевої решітки сполук вихідної сировини, що є наявністю глибоких змін структури цієї мінеральної сировини.

Найбільш важливим отриманим результатом проведених досліджень є той факт, що практично повне вилучення германію в розчин при використанні тіонових бактерій відбувається в першу добу процесу незалежно від фазового складу вихідного субстрату і штаму. Проведені дослідження доповнюють і узгоджуються з нечисленними літературними даними про можливість використання біотехнологічних процесів в гірській і металургійній промисловостях, а їхня незаперечна перевага в порівнянні з



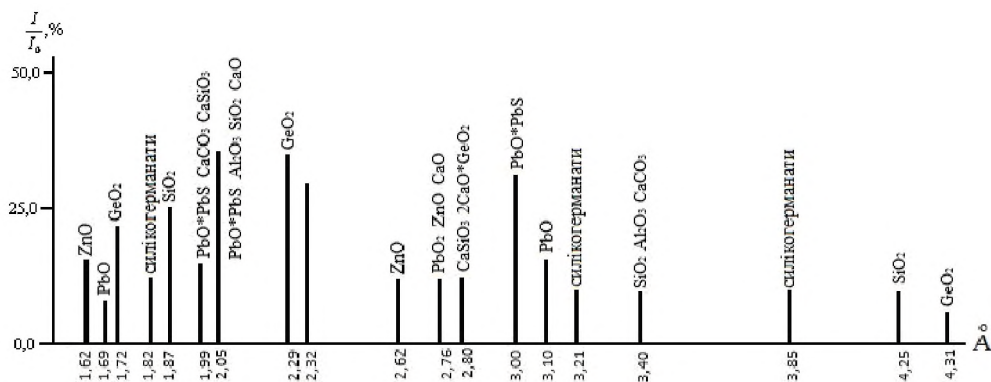


Рис. 3. Рентгенограма залишку (кек) після бактеріального вилугування відходів свинцево-цинкового виробництва

Fig. 3. X-ray picture of the residue (kek) after bacterial leaching of lead-zinc production waste

традиційними хімічними методами очевидна завдяки екологічній чистоті, ефективності, сприятливим економічним показникам. Ці результати мають практичне значення і можуть бути покладені до основи розробки уніфікованого біотехнологічного методу переробки техногенних відходів з метою їх знешкодження і детоксикації з одночасним отриманням концентратів цінних металів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Bogdanova T.I., Tsaplina I.A., Kondrat'eva T.F. *Sulfobacillus thermotolerans* sp. nov., a thermotolerant, chemolithotrophic bacterium //International journal of systematicic and evolutionary microbiology. — 2000. — 56. — P. 1039–1042.
2. Briely J.A. Expanding role microbiology in metallurgical processes //Mining Engineering. — 2000. — V. 52, № 11. — P. 49–53.
3. Zeng Wei-min, Wu Chang-bin, Zhang Ru-bing, Hu Pei-lei, Qiu Guan-zhou, Gu Guo-hua, Zhou Hong-bo. Isolation and identification of moderately thermophilic acidophilic iron-oxidizing bacterium and its bioleaching characterization //Trans. Nonferrous Met. Soc. China. — 2009. — V. 19. — P. 222–227.
4. Андреев В.М., Кузнецов А.С., Петров Г.И., Шигина Л.Н. Производство германия. - М.: Металлургия, 1969. — 96 с.
5. Блайда І.А., Слюсаренко Л.І., Шанина Т.П. Методи дослідження фазового складу германійсодержащого сиров'я //Український хімічний журнал. — 2006. — № 4. — С. 84–87.
6. Заварзин Г.А. Литотрофные микроорганизмы. — М.: Наука. — 1972. — 322 с.
7. Каравайко Г.И. Практическое руководство по биоготехнологии металлов. — М., АН СССР, 1989. — 371 с.



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

9. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. — М.: Госиздат ФМЛ, 1961. — 864 с.

10. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. — М.: Химия, 1967. — 452 с.

11. Толстов Е.А., Латышев В.Е., Лильбок Л.А. Возможности применение биоготехнологии при выщелачивании бедных и упорных руд // Горный журнал. — 2003. — № 8. — С. 63—65.

12. Усова Т.Ю., Линдер Т.П. Конъюнктура мирового рынка редких металлов. — В кн. «Рідкісні метали України — погляд у майбутнє». — Київ. — 2001. — С. 102—103.

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

14. Химия и технология редких и рассеянных элементов /Под ред. К.А. Большакова — М.: Высшая школа, 1976. — Т. 3. — 368 с.

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

**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 (0482) 63 51 63,
e-mail: iblayda@ukr.net

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГЕРМАНИЯ ИЗ ОТХОДОВ СВИНЦОВО-ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА ТИОНОВЫМИ БАКТЕРИЯМИ

Реферат

Приведены исследования по извлечению германия из отходов свинцово-цинкового производства микробиологическими и химическими методами. Изучена роль микроорганизмов, присутствующих в исходном сырье, содержащем германий, в процессах выщелачивания металлов из него. Показана микробиологическая природа гидрометаллургических процессов, в которых используются неагрессивные слабокислые растворы. Установлено, что использование тионовых бактерий позволяет извлекать в раствор до 99,0% германия в течение 1—2 суток.

К л ю ч е в ы е с л о в а : германий, выщелачивание, тионовые бактерии.



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

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

EXTRACTION OF GERMANIUM FROM *LEAD-ZINC* PRODUCTION WASTE BY THIOBACTERIA

Summary

The comparative results on germanium extraction from lead-zinc production waste by microbial leaching, as well as by traditional chemical methods have been showed. The role of the microorganisms present in the original germanium raw material in the process of so-called chemical leaching of metals from it was studied. The bacterial-chemical nature of hydrometallurgical processes in which as opening solutions were used nonaggressive weakly acidic solutions is showed. It is established that using of thiobacteria allows to extract in the solution 99.0% of germanium within 1–2 days.

Key words: germanium, leaching, thiobacteria.

