

УДК 542.8:546.3

**А. А. Джамбек, О. И. Джамбек, И. А. Блайда, Т. В. Васильева,
Л. И. Слюсаренко**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
Биотехнологический научно-учебный центр,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина,
e-mail: odzhambek@gmail.com

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ГЕРМАНИЯ ИЗ ОТВАЛОВ УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ

Проведено исследование процесса биовыщелачивания германия из твердого техногенного субстрата в потенциостатическом режиме. Установлено, что максимальное выщелачивание наблюдается при постоянном потенциале системы 0,65 В и концентрации ионов Fe^{2+} в питательной среде 8,96 г/л. Скорость биовыщелачивания германия практически не зависит от типа отвала и составляет $(8 \pm 2) \cdot 10^{-2}$ мг/л·ч. Механизм биовыщелачивания Ge отличается для красного и черного образцов отвала.

Ключевые слова: биовыщелачивание германия, отвал, потенциостатический режим.

Экологически опасные породные отвалы, образующиеся в результате обогащения отечественного угля, промышленно значимые, поскольку являются носителями редких и цветных металлов, в частности германия [1]. Породный отвал представляет собой достаточно выкристаллизованную твердую слоистую глинистую породу аргиллита алевролитистого (с преобладанием в ней монтмориллонита), каолинита, кварцевого минерала типа песчаника, пирита. Особенность породных отвалов как минерального сырья – присутствие ценных компонентов в виде микропримесей. Германий относится к металлам попутного извлечения, объем которых зависит от производства основной продукции. Тенденция увеличения спроса на германий обоснована сферами его применения (оптика тепловизорных камер, детекторы инфракрасного излучения и т.д.), что требует привлечения для его производства новых сырьевых источников, какими являются указанные выше отвалы [2]. Извлечение ценных компонентов из них традиционными химическими методами усложняется многокомпонентностью, наличием большого количества макропримесей и балластных веществ, которые требуют затрат дорогих, часто агрессивных, экологически опасных реагентов. В последнее время получение ценных металлов осуществляется наряду с химическими также и методами бактериального выщелачивания, которые являются экологически безопасными и ресурсосберегающими [3-8]. Использование биогидрометаллургических технологий основывается на применении высокоактивных специализированных групп микроорганизмов. Установлено наличие в исследуемых техногенных отходах сравнительно богатого специфического аборигенного сообщества, способного выщелачивать металлы из исследуемых отходов, разрушая достаточно устойчивые кристаллические структуры. Из твердой фазы в выщелачивающий

раствор практически количественно извлекаются германий, галлий, кадмий и никель, в меньшей степени – медь, марганец, цинк и свинец [9].

Целью данной работы являлось изучение биовыщелачивания германия из отвала техногенного происхождения электрохимическим методом при постоянном значении потенциала.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных использовали образцы отвалов углеобогащения с длительным (красный) и коротким (черный) сроком хранения в природных условиях, в которых возможно присутствие аборигенных бактерий. Источником энергии для активизации выщелачивающей активности различных групп бактерий, обитающих в аборигенном консорциуме техногенных отходов, могут служить ионы двухвалентного железа в виде FeSO_4 . Электрохимическое исследование процесса биовыщелачивания в минеральном растворе проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8 в двухкамерной трехэлектродной электрохимической ячейке [10] с двумя типами мембран на основе полиэтилена и пористого полипропилена. Испытания проводили при соотношении твердой и жидкой фазы 1:10, температуре 30°C, на воздухе. Состав питательной среды (г/л): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 3,0; KCl – 0,1; K_2HPO_4 – 0,5; MgSO_4 – 0,5; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 0,01; FeSO_4 – 44,5; 0,001н H_2SO_4 ; $\text{pH} \leq 1,6 \div 1,7$.

Методика испытаний включала проведение разряда в потенциостатическом режиме при потенциале 0,65 В на протяжении 3 суток. Запись разрядных кривых осуществляли с помощью X-Y-recorder ПДА 1 в координатах 500 с/см и 0,1 ÷ 2,0 мА/см в зависимости от величины тока. Электрод сравнения – Ag/AgCl . В качестве рабочего и вспомогательного электрода использовали пористые электроды на основе ацетиленовой сажи, изготовленные прессованием гидрофобизированных активного и запорного слоев с токовым коллектором и последующей термической обработкой. Масса активного слоя получена на основе гидрофильной сажи, а запорного – на основе гидрофобной.

При использовании непроницаемой мембраны на основе полиэтилена достигается возможность определения электрохимических характеристик отдельно для процесса окисления или восстановления, которые протекают в объеме электролита камеры рабочего электрода при потенциостатических испытаниях. Мембрана из пористого полипропилена дает возможность поддерживать постоянную концентрацию ионов Fe^{2+} питательной среды, и система находится в состоянии равновесия.

Химический анализ растворов на содержание металлов осуществляли с применением метода атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе С-115.ПК [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные исследования в потенциостатическом режиме (табл. 1), которые проводили в течение суток с использованием красного образца отвала и питательной среды, содержащей Fe в разной степени окисления и концентрации,

показали, что максимальное биовыщелачивание Ge наблюдается при потенциале 0,65 В для питательной среды, содержащей ионы Fe^{2+} . При этом, чем выше концентрация ионов Fe^{2+} , тем выше скорость биовыщелачивания. Очевидно, при данном потенциале в процессе окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} в момент перехода образуется активная форма иона Fe^{2+} , которая способствует увеличению выщелачивающей активности аборигенных бактерий [12], разрушающих кристаллическую структуру отвала с переходом в раствор соединений Ge.

Таблица 1

Зависимость скорости биовыщелачивания Ge от состава питательной среды и режима испытаний

$C_{\text{Fe}^{2+}}$, г/л	E, В	$\tau_{\text{раз.}}$, ч	$(dC/d\tau)_{\text{Ge}} \cdot 10^2$, мг/л·ч
2,99 Fe^{3+}	0,65	6,2	1,29
8,96 Fe^{2+}	0,25	6,04	0,99
3,02 Fe^{2+}	0,25	6,13	1,86
3,02 Fe^{2+}	0,65	5,82	2,19
8,96 Fe^{2+}	0,65	5,61	6,54

На основании полученных предварительных данных электрохимические исследования процесса биовыщелачивания для образцов отвала проводили в потенциостатическом режиме при $E=0,65$ В в питательной среде, содержащей 8,96 г/л Fe^{2+} .

Результаты электрохимических исследований в потенциостатическом режиме процесса биовыщелачивания для разных образцов отвала приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты исследований процесса биовыщелачивания Ge при $E=0,65$ В

Характеристики	Красный образец, непроницаемая мембрана				Черный образец, непроницаемая мембрана				Черный образец, проницаемая мембрана			
	I сутки	II сутки	III сутки	Σ	I сутки	II сутки	III сутки	Σ	I сутки	II сутки	III сутки	Σ
$I_{\text{сред.}}$, мА	4,82	2,42	1,2	2,8	3,44	0,5	0,33	1,44	5,19	4,69	4,1	4,64
$\tau_{\text{раз.}}$, ч	5,46	5,72	5,58	16,76	5,65	5,82	5,28	16,75	4,38	5,31	5,0	14,69
ΔC_{Ge} , мг/л	0,36	0,66	0,35	1,37	0,48	0,17	0,8	1,45	0,43	0,41	0,59	1,43
$(dC/d\tau) \cdot 10^2$, мг/л·ч	6,54	11,6	6,29	8,17	8,5	2,9	15,2	8,7	9,7	7,8	11,8	9,7
Q, мА·ч	-	-	-	46,9	-	-	-	24,1	-	-	-	68,2
$(dC/dQ) \cdot 10^2$, мг/л·мА·ч	-	-	-	2,9	-	-	-	6,0	-	-	-	2,1

Анализ полученных результатов показал, что в процессе биовыщелачивания при использовании непроницаемой мембраны среднее значение тока уменьшается в 4 раза для красного образца отвала и в 10 раз для черного. Уменьшение

среднего значения тока связано с тем, что при разделении камеры рабочего и вспомогательного электродов с помощью непроницаемой мембраны концентрация ионов Fe^{2+} питательной среды снижается до 0 в результате перехода $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Концентрация Ge на II сутки проходит через максимум для красного образца отвала и через минимум – для черного.

Замена непроницаемой мембраны на пористую полипропиленовую позволило проводить биовыщелачивание Ge из черного образца отвала без системы электролитических ключей. При этом на рабочем и вспомогательном электродах протекают две противоположные реакции $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. В результате среднее значение тока незначительно изменяется по сравнению с начальным, а количество Ge в растворе для I-III суток приблизительно одинаковое.

Для полиэтиленовой мембраны скорость биовыщелачивания практически не зависит от типа отвала и составляет $(8,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ мг/л·ч. А при использовании полипропиленовой мембраны скорость биовыщелачивания выше $(9,7 \cdot 10^{-2}$ мг/л·ч), так как в процессе разряда поддерживается практически постоянная концентрация ионов Fe^{2+} , участвующих в переходе $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при потенциале 0,65 В происходит, очевидно, разрушение кристаллической структуры отвала аборигенными бактериями в момент перехода $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, что способствует биовыщелачиванию ионов Ge. Четкой корреляции между количеством прошедшего электричества и концентрацией Ge не наблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пашков Г.Л. Зола природных углей – нетрадиционный сырьевой источник редких элементов // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, № 11. – С. 67-72.
2. Усова Т.Ю., Линдер Т.П. Конъюнктура мирового рынка редких металлов // Рідкісні метали України – погляд у майбутнє. – Киев, 2001. – С. 102-103.
3. Briely J.A. Expanding role microbiology in metallurgical processes // Mining Eng. – 2000. – Vol. 52, N 11. – P. 49-53.
4. Толстов Е.А., Латышев В.Е., Лильбок Л.А. Возможности применения биотехнологии при выщелачивании бедных и упорных руд // Горный журнал. – 2003. – № 8. – С. 63 – 65.
5. Abhakumari and Natarajan K.A.. Electrobioreaching of chalcopyrite // XXVI International Mineral Processing congress (MPC): Proceedings. - New Delhi, India, 2012. – N 3. - P. 773-783.
6. Hansford G.S., Vargas T. Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes. // J. Hydrometall. – 2001. – Vol. 59. – P. 135-145.
7. Джамбек А.А., Джамбек О.И., Блайда И.А., Васильева Т.В. Электрохимическое исследование процессов химического и бактериального выщелачивания металлов // Сб. докл. II Междунар. науч.-практ. конф. "Современные ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы." - Одесса, 2012. – С. 247-252.
8. Джамбек О.И., Джамбек А.А., Блайда И.А., Васильева Т.В. Потенциометрическое исследование процесса биовыщелачивания // Материалы II Междунар. конф. "Прикладная физико-неорганическая химия". – Севастополь, 2013. – С. 293-294.
9. Блайда И.А. Извлечение ценных металлов при переработке промышленных отходов биотехнологическими методами (Обзор) // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 6. – С. 39-45.
10. Пат. 104788 UA, МПК Н 01 М 4/00. Спосіб виготовлення двокамерної триелектродної електрохімічної комірки / Джамбек О.А., Джамбек О.І., Блайда І.А., Іваниця В.О., Васильєва Т.В.; Бюл. № 4. Заявл. 05.05.2015. Опубл. 25.02.2016.
11. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
12. Nemat M., Harrison S.T.L., Hansford G.S., Webb C. Biological oxidation of ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review on kinetic aspects // Biochem. Eng. J. 1. – 1998. – P. 171-190.

Стаття надійшла до редакції 25.01.2019

О. А. Джамбек, О. І. Джамбек, І. А. Блайда, Т. В. Васильєва, Л. І. Слюсаренко
Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
Біотехнологічний науково-навчальний центр,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна, e-mail: odzhambek@gmail.com

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ БІОВИЛУГОВУВАННЯ ГЕРМАНІЮ З ВІДВАЛІВ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ

Метою даної роботи було вивчення добування германію з відвалу техногенного походження електрохімічним методом при постійному значенні потенціалу. Проведено електрохімічне дослідження процесу біовилуговування германію з твердого техногенного субстрату з аборигенними бактеріями в потенціостатичному режимі.

Об'єкт дослідження - відвали техногенного походження з тривалим (червоний) та коротким (чорний) терміном збереження в природних умовах, в яких можлива присутність аборигенних бактерій. Джерелом енергії для активізації вилуговуючої активності різних груп бактерій, що мешкають в аборигенному консорціумі техногенних відходів, можуть бути іони двовалентного заліза у вигляді FeSO_4 . Електрохімічні дослідження проведено на потенціостаті ПИ 50.1. в двокамерній триелектродній комірці з двома типами мембран (поліетилен та пористий поліпропілен). Проведено біовилуговування при потенціалі розряду 0,65 В в мінеральному розчині при температурі 30 °С протягом 3 діб. Встановлено, що максимальне вилуговування спостерігається при постійному потенціалі системи 0,65 В і концентрації іонів Fe^{2+} в поживному середовищі 8,96 г/л.

Для поліетиленової мембрани швидкість біовилуговування германію практично не залежить від типу відвалу та складає $(8,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ мг/л · год. Механізм вилуговування Ge відрізняється для червоного і чорного зразків відвалу. Концентрація Ge на II добу проходить через максимум для червоного та через мінімум для чорного зразка відвалу. При використанні поліпропіленової мембрани швидкість біовилуговування вище $(9,7 \cdot 10^{-2}$ мг/л · год). В процесі розряду підтримується практично постійна концентрація іонів Fe^{2+} , необхідних для двох протилежних процесів $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. Кількість Ge в розчині для I-III діб приблизно однакова.

Отримані дані свідчать про те, що при потенціалі 0,65 В відбувається, очевидно, руйнування кристалічної структури відвалу в момент переходу $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Це сприяє біовилуговуванню іонів Ge.

Ключові слова: біовилуговування германію, відвал, потенціостатичний режим.

**A. A. Dzhambek, O. I. Dzhambek, I. A. Blayda, T. V. Vasyleva,
L. I. Slyusarenko**
Odessa National University, Biotechnological Scientific-educational Centre,
Dvoryanskaya Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine, e-mail: odzhambek@gmail.com

THE ELECTROCHEMICAL RESEARCH OF PROCESS OF BIOLEACHING OF GERMANIUM FROM COALCONCENTRATING DUMPS

Study of extraction of germanium from dump of technogenic origin by electrochemical method at constant of potential was the purpose of the research. The research of process of bioleaching of germanium from firm anthropogenic substrate with native bacteria was carried in a potentiostatic mode.

Objects of the research were the dumps of technogenic origin with long (red) and short (black) term of natural storage in which the presence of native bacteria is possible. The source of energy for activating the leaching activity of various groups of bacteria that inhabit the aboriginal consortium of industrial wastes can be ferrous ions in the form of FeSO_4 .

The electrochemical studies were carried out on the potentiostat ПИИ 50.1. in a two-chamber three-electrode cell with two types of membranes (polyethylene and porous polypropylene). The bioleaching in potentiostatic mode at potential of 0,65 V in mineral solution at a temperature 30°C during 3 days was carried.

It is determined, that maximal leaching is observed at a constant potential of system 0,65 V and concentration of ion Fe^{2+} in nutritious environment 8,96 g/l.

The speed of bioleaching of germanium for polythene membrane does not depend from the type of dump and amount $(8,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ mg/l·h. The mechanism of bioleaching of germanium differs for red and black types of dump. Concentration of germanium for the second day passes through a maximum for red and minimum for black dump.

When using the polypropylene membrane the speed of bioleaching of germanium is higher $(9,7 \cdot 10^{-2}$ mg/l·h). During the discharge it is maintained practically constant concentration of ions Fe^{2+} necessary for two opposite processes $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. Quantity of germanium in a solution for I-III day is approximately identical.

The obtained data indicates that, at the potential of 0,65 V, the destruction of the crystal structure of the dumps, apparently, occurs at the moment of transition $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$. It promotes the bioleaching of ions of germanium.

Key words: bioleaching of germanium, dump, potentiostatic mode.

REFERENCES

1. Pashkov G.L. *Natural coal ash - an unconventional raw materials source of rare elements*. Soros Educ. J., 2001, vol. 7, no 11, pp. 67-72 (in Russian).
2. Usova T.Ju., Linder T.P. *Konjunktura mirovogo rynka redkih metallov*. [Conjuncture of the world market of rare metals] Ridkisini metali Ukraїni – pogljad u majbutne. Kiev, 2001, pp. 102-103 (in Russian).
3. Briely J.A. *Expanding role microbiology in metallurgical processes*. Mining Eng., 2000, vol. 52, no 11, pp. 49 – 53.
4. Tolstov E.A., Latyshev V.E., Lil'bok L.A. Possibilities of using biotechnology in leaching of poor and resistant ores. Mountain J., 2003, no 8, pp. 63-65 (in Russian).
5. Abhakumari and Natarajan K.A. *Electrobioleaching of chalcopyrite*. XXVI International Mineral Processing congress (MPC): Proceedings. New Delhi, India, 2012, p. 717.
6. Hansford G.S., Vargas T. *Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes*. J. Hydro-metall., 2001, vol. 59, pp. 135-145.
7. Dzhambek A.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Vasil'eva T.V. *Electrochemical research of processes of chemical and bacterial leaching of metals*. Sbornik dokladov 2 Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii "Sovremennye resursoberegajushhie tehnologii". Odessa, 2012, pp. 247-252 (in Russian).
8. Dzhambek A.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Vasil'eva T.V. *Potentiometrycal research of bioleaching process*. Materialy 2 Mezhdunarodnoj konferencii "Prikladnaja fiziko-neorganicheskaja himija". Sevastopol, 2013, pp. 293-294. (in Russian)
9. Blajda I.A. *Izvlechenie cennyh metallov pri pererabotke promyshlennyh othodov biotehnologicheskimi metodami* [Extraction of precious metals in the processing of industrial waste by biotechnological methods]. Jenergotehnologii i resursoberezhenie. 2010, no 6, pp. 39-45. (in Russian)
10. Dzhambek O.A., Dzhambek O.I., Blajda I.A., Ivancija V.O., Vasil'eva T.V. *Spatial linkage of a two-chamber triplektroodnoe elektrokhimichnoi komirki* [A method of manufacturing a two-chamber three-electrode electrochemical cell] Patent UA, no 104788, 2016. (in Ukrainian)
11. Havezov I., Calev D. *Atomno-absorbcionnyj analiz* [Atomic absorption analysis]. Leningrad, Chemistry, 1983, 144 p. (in Russian)
12. Nemati M., Harrison S.T.L., Hansford G.S., Webb C. *Biological oxidation of ferrous sulphate by Thiobacillus ferrooxidans: a review on kinetic aspects*. J. Biochem. Eng., 1998, vol. 1, pp. 171-190.