



Экологическая химия 2019, 28(2); 107–113.

ПЕРЕРАБОТКА ОТВАЛОВ УГОЛЬНЫХ ШАХТ ЛУГАНЩИНЫ КАК ТЕХНОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Е. И. Верех-Белоусова*

*Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
Луганской Народной Республики "Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко"
ул. Оборонная 2, г. Луганск, 91011
e-mail: kate3152@yandex.ru

Поступило в редакцию 30 января 2019 г.

Складируемая отвальная порода угольных шахт содержит большое количество редких и ценных микроэлементов и является единым сложным механизмом химического и биохимического превращения веществ, а основную роль в таких превращениях играет серная кислота, образованная в результате жизнедеятельности тионовых бактерий *Th. Ferrooxidans*. Целью работы является предложение экологически безопасной биотехнологии переработки породных отвалов угольных шахт Луганщины как техногенных месторождений металлов. Проведенный спектральный анализ проб отвальной породы угольных шахт Луганщины показал высокое содержание ценных, редкоземельных и рассеянных элементов. По галлию и германию обнаружено значительное превышение кларков и фактическое содержание их в породе приближенно к минимальной промышленной концентрации. Результаты химического анализа образцов отвальной породы на содержание алюминия (Al_2O_3) показали, что его содержание приближено к содержанию в традиционном сырье – в бедных бокситах. В работе предложен метод и технология биохимического выщелачивания алюминия, галлия и германия, используя естественные процессы образования серной кислоты в отвальной породе. Экспериментально доказана высокая эффективность биохимического выщелачивания из отвальной породы алюминия, галлия и германия. Предложенная биохимическая технология переработки породных отвалов угольных шахт может служить основным способом уменьшения их негативного влияния на окружающую среду и рациональному использованию природных ресурсов.

Ключевые слова: породные отвалы, серная кислота, бактерии *Th. Ferrooxidans*, биохимическое выщелачивание, переработка отвальной породы, алюминий, галлий, германий

ВВЕДЕНИЕ

В Луганщине в угледобывающих районах действуют 80 шахт, выдавая на поверхность на каждые 1000 т угля от 150 до 800 т породы,

которая складывается в отвалы и терриконы [1]. Такие крупнотоннажные отходы создают большую техногенную нагрузку на экологическое состояние региона, и потому перед учеными остро стоит вопрос борьбы с негативными последствиями

отвалообразования и одним из таких направлений, по нашему мнению, является переработка отвальной породы.

Проблема переработки породных отвалов угольных шахт в регионе, как и в целом в Донбассе, на сегодняшний день остается нерешенной и выступает предметом многочисленных научных исследований.

С середины 20 века проблеме переработки и вопросам утилизации отходов добычи угля уделялось большое внимание. Среди отечественных исследователей можно выделить В.Н. Бурмистрова, Ю.В. Иткина, В.М. Ратынского, В.Р. Клер, М.Я. Шпирга, Б.Ф. Нифантова, Л. Г. Зубову и др. В зарубежных странах решением данного вопроса занимаются D. Leinenger, E. Raask, A.K.M. Rainbow, I. Twardowska и другие ученые.

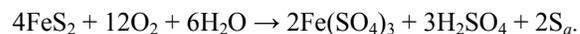
Исследователи в большинстве случаев предлагают отходы добычи и обогащения угля использовать для производства строительных материалов, удобрений, заменителей почвогрунтов и как сырье для получения некоторых металлов [2–7]. Некоторыми исследователями для минимизации негативного воздействия породных отвалов на окружающую среду предлагаются технологии их консервации [8, 9].

ЭКСПЕРИМЕНТ

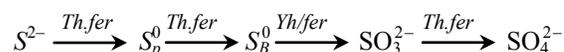
Постановка проблемы. Складируемая отвальная порода угольных шахт является единым сложным механизмом химического и биохимического превращения веществ, и основную роль в таких превращениях играет серная кислота, образованная в результате жизнедеятельности тионовых бактерий *Th. ferrooxidans*.

Как известно [10, 11], основная среда обитания *Th. Ferrooxidans* – кислые воды месторождений сульфидных руд и угольных месторождений. Здесь на каждую тонну H_2SO_4 , выделяющуюся химическим путем, 4 т ее образуется под действием бактерий. Если поверхностные воды по трещинам просачиваются через угольный пласт и обогащаются закисным железом, то в дальнейшем, когда эти воды проходят через мелко раздробленный пиритизированный уголь в хорошо аэрируемых условиях шахты, начинается процесс быстрого окисления пирита при участии микроорганизмов.

Поднятая на поверхность при добыче угля порода, состоящая в основном из силикатных и сульфидных минералов, а также примесей угля, оказывается в резко окислительных условиях. Под действием кислорода и атмосферной влаги активизируются биохимические процессы окисления сульфидов, большей частью пирита и марказита. Процесс биохимического окисления пирита бактериями *Th. Ferrooxidans* можно представить следующей реакцией [10]:



Окисление бактериями сульфидной серы до сульфатиона проходит по следующей схеме [10]:



Микроорганизмы регулируют кислотность среды путем окисления соответствующего количества элементарной серы. Часть неокисленной серы переходит в кислой среде в коллоидный раствор. Причем на 1 моль биохимически выщелачиваемого пирита выделяется от 998 до 1350 кДж теплоты. Так процесс окислительного выщелачивания пирита приобретает благодаря бактериям автокаталитический характер [10, 11].

Целью работы является предложение экологически безопасной биотехнологии переработки породных отвалов угольных шахт Луганщины как техногенных месторождений металлов.

Объектами исследования выступили четыре типичных для Донбасса породных отвала, которые отличаются по степени метаморфизма и маркой добытого угля. Отвалы расположены на территории Луганщины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный анализ минералогического состава отвальной породы установил, что в ее золе преобладают оксиды кремния, алюминия и железа, а пирит является основным минералом породы. Причем содержание оксида алюминия приближено к его содержанию в бедных бокситах (табл. 1).

Известно, что в отвальной породе или в побочных продуктах процессов добычи и обогащения угля накапливается большое количество редких и ценных микроэлементов. Кроме того, даже при относительно низком содержании микроэлементов в результате

Таблица 1. Валовое содержание оксида алюминия в исследуемых образцах отвальной породы

Отвальная порода	Содержание Al ₂ O ₃ , %
Сильнометаморфизированная (г. Свердловск)	20.87
Сильнометаморфизированная (г. Антрацит)	19.80
Среднеметаморфизированная (г. Луганск)	13.79
Слабометаморфизированная (г. Лисичанск)	18.30

огромного объема добычи угля из недр, изымается и поступает на переработку в десятки, а иногда и в сотни раз больше этих элементов, чем в традиционном сырье [12, 13].

Проведенный спектральный анализ проб отвальной породы показал в составе всех образцов высокое содержание ценных, редкоземельных и рассеянных элементов. По галлию и германию обнаружено значительное превышение кларков и фактическое содержание их в породе приближенно к минимальной промышленной концентрации (табл. 2).

Из литературных источников известно, что основная масса германия находится в виде изоморфных примесей (в количестве более 1%) в разных силикатных, сульфидных и сульфатных минералах. Исследователями отмечается постоянное присутствие германия в каменном угле [13–16]. Галлий входит в состав алюминиевых, силикатных, железных и сульфидных руд. Вместе с германием входит в состав каменного угля [12, 17].

Из приведенных данных можно сделать вывод, что исследованная отвальная порода может использоваться в качестве техногенных месторождений алюминия, галлия и германия.

Таблица 2. Спектральный анализ проб отвальной породы

№ п/п	Место отбора отвальной породы	Содержание, мг/кг породы	
		Ge	Ga
1	Шахта имени Я. Свердлова (г. Свердловск)	0.0020	0.010
2	Шахта имени М. Фрунзе (г. Антрацит)	1.00000	1.000
3	Шахта “Луганская” (г. Луганск)	0.0015	1.500
4	Шахта “Матросская” (г. Лисичанск)	0.0150	0.015

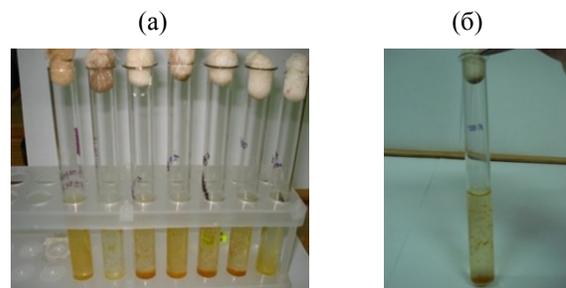


Рис. 1. Культуры *Th. Ferrooxidans*: (а) временные; (б) обогащенная культура.

Так как современные приоритеты переработки отвальной породы с целью получения ценных для промышленности веществ и компонентов находятся на стороне комплексных и экологически чистых способов, одним из таких способов, по нашему мнению, выступает биохимическое (бактериальное) получение металлов с помощью бактерий, продукты жизнедеятельности которых позволяет выщелачивать из породы полезные металлы с минимальными затратами и существенным экологическим и экономическим эффектом. Особый интерес для нас представляет биохимическое получение галлия и германия из отвальной породы угольных шахт Луганщины с помощью тионовых бактерий *Th. Ferrooxidans*.

Для выделения микроорганизмов *Th. Ferrooxidans* из проб шахтных вод, отобранных на месте выработки угольного пласта I₁ на глубине 640 м и проб шахтной отвальной породы, была использована жидкая среда 9Ж Сильвермана и Ландгрена [11]. При выделении культуры использовались общепринятые методики получения временной и обогащенных культур.

Культивировали микроорганизмы в термостате при температуре 35°C. Рост бактерий проявлялся уже на 2–3 сутки появлением пленки на повер-

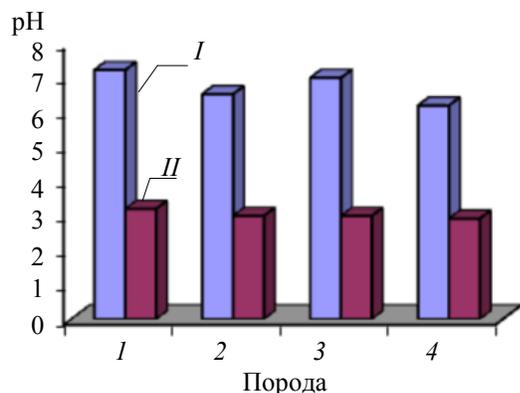


Рис. 2. Результаты изменения рН после биохимического выщелачивания: (I) сильнометаморфизированная порода (г. Свердловск); (2) сильнометаморфизированная порода (г. Антрацит); (3) среднеметаморфизированная порода (г. Луганск); (4) слабометаморфизированная порода (г. Лисичанск). (I) перед выщелачиванием; (II) после выщелачивания.

хности пробирки и осадка гидроксида железа(III) на дне, в изменении цвета раствора с голубо-зеленого до желтого или бурого, в уменьшении рН. На рис. 1 представлены фото развитых временных культур *Th. Ferrooxidans* и обогащенной культуры в жидкой питательной среде.

В начале проведения эксперимента была определена кислотность (рН) образцов опытной отвальной породы. Из литературных источников известно, что окисное железо – один из источников получения энергии бактериями *Th. Ferrooxidans* поддерживается в растворе при рН = 3 и меньше, а при рН = 4 и выше продукты окисления препятствуют последующему контакту клетки со средой, и потому скорость окисления может замедляться. По окончании эксперимента – на восьмые сутки – было определено изменение показателя рН. Результаты приведены на рис. 2.

Процесс биохимического выщелачивания металлов из опытных образцов отвальной породы

проводили с использованием полученной культуры бактерий *Th. Ferrooxidans*.

Орошение бактериальными растворами образцов породы было проведено однократно в начале эксперимента. Отвальная порода была измельчена до фракции 1 мм для улучшения адсорбции бактерий на микропорах и микротрещинах и, тем самым, более быстрого перехода бактерий к фазе активной жизнедеятельности.

Результаты биохимического выщелачивания и степень извлечения алюминия приведены в табл. 3.

В результате проведенных опытов биохимического выщелачивания металлов из отвальной породы угольных шахт экспериментально доказано, что образованная бактериями серная кислота активно взаимодействует с карбонатами кальция и ускоряет при повышенных температурах гидролиз полевых шпатов. Гидролиз полевых шпатов в породе сопровождается образованием каолина $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$. Так как реакции биохимического и химического образования серной кислоты являются экзотермическими, каолин превращается в метакаолин, и под действием кислоты алюминий переходит в свободную ионную форму, а максимальная степень его извлечения из отвальной породы составила 63.8%.

Одновременно на восьмые сутки выщелачивания проведено определение количества переведенных в раствор галлия и германия. Результаты приведены на рис. 3 и 4 соответственно.

Результаты опыта показали, что в сульфидных соединениях германием замещается в основном двухвалентное железо (Fe^{2+}), а в алюмосиликатных соединениях галлием – Al^{3+} . Увеличение содержания германия и галлия после биохимического выщелачивания объясняется тем, что образованная в результате жизнедеятельности бактерий *Th. Ferrooxidans* серная кислота выщелачивает

Таблица 3. Содержание подвижного алюминия после выщелачивания

№ п/п	Отвальная порода	Содержание Al^{3+} , г/100 г породы	Степень извлечения, %
1	Сильнометаморфизированная (г. Свердловск)	5.86	30.0
2	Сильнометаморфизированная (г. Антрацит)	3.00	15.7
3	Среднеметаморфизированная (г. Луганск)	8.91	63.8
4	Слабометаморфизированная (г. Лисичанск)	5.00	27.7

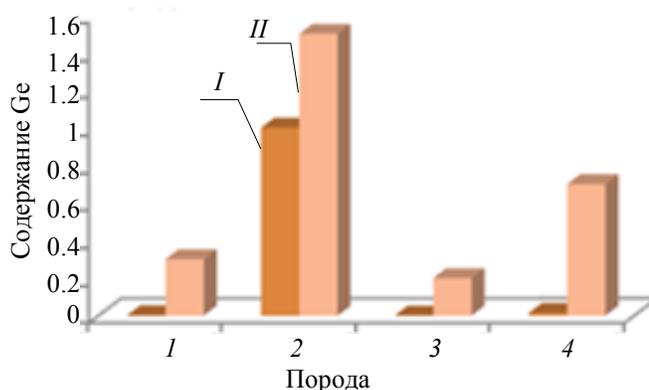


Рис. 3. Результаты бактериального выщелачивания германия: (I) сильнометаморфизированная порода (г. Свердловск); (2) сильнометаморфизированная порода (г. Антрацит); (3) среднеметаморфизированная порода (г. Луганск); (4) слабометаморфизированная порода (г. Лисичанск). (I) Ge перед выщелачиванием; (II) Ge после выщелачивания.

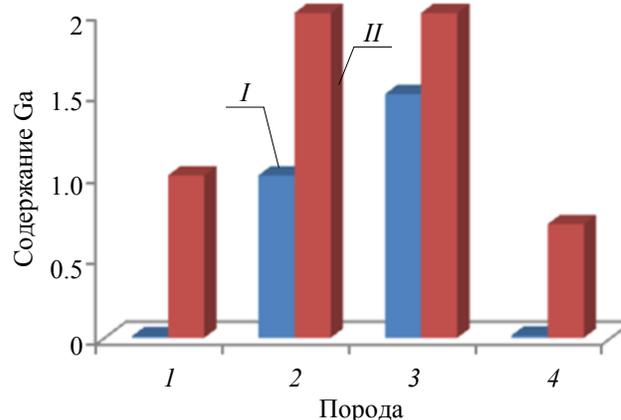


Рис. 4. Результаты бактериального выщелачивания галлия: (I) сильнометаморфизированная порода (г. Свердловск); (2) сильнометаморфизированная порода (г. Антрацит); (3) среднеметаморфизированная порода (г. Луганск); (4) слабометаморфизированная порода (г. Лисичанск). (I) Ga перед выщелачиванием; (II) Ga после выщелачивания.

изоморфно замещенные в минералах микроэлементы, т.е. в поднятой на поверхность отвальной породе под действием кислорода и атмосферной влаги активизируются биохимические процессы окисления сульфидов бактериями *Th. Ferrooxidans*.

В нашей работе мы предлагаем схему биохимического получения галлия и германия методом кучного бактериального выщелачивания отвальной породы. Для этого отвальную породу предложено формировать в породные кучи на заранее подготовленных промплощадках и орошать бактериальными растворами. Образованная бактериями серная кислота будет переводить сульфидные и алюмосиликатные минералы в растворимые соли металлов, что позволит выщелачивать не только алюминий, галлий и германий, но и другие металлы. Концентрация образованных растворов кислоты может быть разнообразная – от слабых до концентрированных. Растворы серной кислоты даже небольших концентраций способны выщелачивать металлы из минералов и служить оптимальным фактором для дальнейшего развития бактерий.

ВЫВОДЫ

(а) Складируемая отвальная порода угольных шахт является единым сложным механизмом химического и биохимического превращения веществ и основную

роль в таких превращениях играет серная кислота, образованная в результате жизнедеятельности тионовых бактерий *Th. Ferrooxidans*. В результате сложных естественных процессов выщелачиваются полезные металлы, и такую биохимическую деятельность бактерий можно использовать для получения этих металлов, а породные отвалы угольных шахт можно считать техногенными месторождениями металлов.

(б) Предложенный нами способ переработки отвальной породы является новым биохимическим методом получения металлов (методом технической микробиологии). Результаты биохимического окисления отвальной породы показали довольно высокую степень извлечения алюминия из отвальной породы (63%). Показано, что биохимическим способом можно перерабатывать любые алюмосиликаты и бедное алюминиевое сырье, содержащее от 8 до 20% алюминия. Эффективность перевода изоморфно замещенных металлов в раствор высока (по галлию до 2 мг/кг породы, по германию – до 1.6 мг/кг породы), а растворы серной кислоты даже небольших концентраций способны выщелачивать металлы из минералов и служить оптимальным фактором для развития бактерий.

(в) Экологичность от внедрения процесса получения металлов заключается в уменьшении попадания тяжелых металлов и опасных химических

соединений в окружающую природную среду в результате переработки источника загрязнения с последующей возможностью высвобождения больших площадей земель, отведенных под складирование отвалов угольных шахт.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щадов, В.М., *Уголь*, 2006, № 7, сс. 12–15.
2. Баталин, Б.С., Белозерова, Т.А., Гайдай, М.Ф., *Стекло и керамика*, 2014, № 3, сс. 8–10.
3. Зубова, Л. Г., Олейник, Н.В., *Уголь Украины*, 2010, № 11, сс. 39–41.
4. Уваров, Д.Р., Биломеря, М.И., *Сб. матер. Международ. конф. "Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов"*, Донецк, 2005, Т. 1, сс. 95–96.
5. Шпирт, М.Я., Артемьев, В.Б., Силютин, С.А., *Использование твердых отходов добычи и переработки углей*. Москва: "Горное дело", ООО "Киммерийский центр", 2013, 432 с.
6. Shpirt, M.Ya., Rainbow, A.K.M., *Ecological problems caused by mining and processing with suggestions for remediation*. Millpress, 2006, 162 p.
7. Nifantov, V.F., Potapov, P.V., *25 Annual International Pittsburg Coal Conf.*, Sept. 29–Oct. 2. 2008, Pittsburg, Pensilvania, 20 p.
8. Зубова, Л.Г., Тимошенко, М.М., Верех-Білоусова, К.Й., *Екологічна безпека та природокористування*, 2011, № 8, сс. 142–47.
9. Вайсман, Я.И., Гайдай, М.Ф., *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело*, 2016, Т. 15, № 19, сс.175–184.
10. Зборщик, М.П., Осокин, В.В., *Предотвращение экологически вредных проявлений в породах угольных месторождений*, Донецк: ДонГТУ, 1996, 178 с.
11. Кузнецов, С.И., Каравайко, Г.И., *Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд*, Москва: Наука, 1972, 248 с.
12. Клер, В.Р., Волкова, Г.А., Гурвич, Е.М., *Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Геохимия элементов*, Москва: Наука, 1987, 237 с.
13. Назаренко, В.А., *Аналитическая химия германия. Серия "Аналитическая химия элементов"*, Москва: Наука, 1973, 263 с.
14. Поваренных, М.Ю., Шпирт, М.Я., Кнотько, А.В., *Материалы конференции "Годичное собрание РМО 2014. Минералогия во всем пространстве сего слова"*. Российское минералогическое общество, Санкт-Петербург, 2014, сс. 57–61.
15. Butterman, W.C., Jordgenon, J.D., *Germanium, Virginia. U. S., Geological Survey*, 2005, pp. 1–20.
16. Yudovich, Ya. E., *International Journal of Coal Geology*, 2003, vol. 56, № 3–4, pp. 203–222.
17. Дымов, А.И. *Аналитическая химия галлия, Серия "Аналитическая химия элементов"*, Москва: Наука,

Processing of Dumps of Coal Mines of Luhansk Region as Technogenic Deposits of Metals

E. I. Verekh-Belousova*

Luhansk Taras Shevchenko State University, ul. Oboronnaya 2, Luhansk, 91011

**e-mail: kate3152@yandex.ru*

Abstract—The warehoused rock breed of coal mines contains plenty of rare and valuable microelements and is the single difficult mechanism of chemical and biochemical transformation of matters and a basic role in such transformations is played by sulphuric acid, formed as a result of vital functions of bacteria of *Th. Ferrooxidans*. The purpose of the advanced study is research ecologically of safe biotechnology of processing of rock dumps of coal mines of Luhansk region as technogenic deposits of metals. The conducted spectrology of tests of rock breed of coal mines of Luhansk region rotined high maintenance of valuable, rare-earth and dissipated elements. On gallium and germanium found out the considerable exceeding of clarkes and actual maintenance them in a rock approximately to the minimum industrial concentration. The results of chemical analysis of standards of rock breed on maintenance of Al_2O_3 , that his maintenance is approximate to traditional raw material – poor bauxites. A method and technology of the biochemical lixiviating of germanium and gallium is in-process offered, utilizing the natural processes of formation of sulphuric acid in a rock breed. High efficiency of the biochemical lixiviating is experimentally well-proven from the rock dumps of aluminum, germanium and gallium. The offered biochemical technology of processing of rock dumps of coal mines can serve as the basic method of diminishing of their negative influence on an environment and rational use of natural resources.

Keywords: waste rock dumps, sulphuric acid, bacteria *Th. Ferrooxidans*, bioleaching, waste rock processing, aluminum, germanium, gallium