

## Исследование процесса бактериального выщелачивания металлов из промышленных отходов

© 2022. Ф. Ф. Нидзведский, студент, В. А. Снегирев, аспирант, М. А. Безматерных, к. х. н., доцент, М. Н. Иванцова, к. х. н., доцент, И. С. Селезнева, к. х. н., доцент, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 28, e-mail: m.n.ivantsova@urfu.ru

Рассмотрены вопросы использования биовыщелачивания металлов из золы уноса теплоэлектростанции, минеральный и химический состав которой был установлен экспериментально. Объектом исследования стали зола и фракции, полученные при разделении золы с помощью неодимового магнита. Для проведения исследования из природных источников были выделены чистые бактериальные культуры *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thioeparus*, *Bacillus mucilaginosus*. Оптимальный состав питательной среды определен по методу Бокса-Уилсона, выход биомассы *A. ferrooxidans* при культивировании удалось увеличить в 1,5 раза. Установлено, что под воздействием *A. ferrooxidans* происходит более полное окисление железа и понижение рН культуральной жидкости. Для определения в культуральной жидкости концентрации металлов, перешедших в раствор из золы после выщелачивания, использовали гравиметрический и комплексометрический методы. Показано, что наиболее эффективно происходит биовыщелачивание меди по сравнению с цинком и марганцем. Применение метода бактериального выщелачивания позволит снизить негативное воздействие на окружающую среду и будет способствовать извлечению микроэлементов из золошлаковых отходов энергетической и металлургической промышленности.

**Ключевые слова:** золошлаковые отходы, выщелачивание, редкие металлы, цветные металлы, тионовые бактерии, почвенные бактерии.

## The study of bacterial metal leaching process from industrial waste

© 2022. F. F. Nidzvedskiy ORCID: 0000-0001-5980-4562  
V. A. Snegirev ORCID: 0000-0002-6348-4271, M. A. Bezmaternykh ORCID: 0000-0002-3286-9179  
M. N. Ivantsova ORCID: 0000-0002-2389-0523, I. S. Selezneva ORCID: 0000-0002-7039-1874  
Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin,  
28, Mira St., Yekaterinburg, Russia, 620002,  
e-mail: m.n.ivantsova@urfu.ru

The results of a study on the metals extraction from ash and slag waste of thermal power plants (TPP) by the bacterial leaching method are presented. Fly ash from the Troitskaya TPP was the study object. The phase-mineralogical composition of ash and slag from TPPs has been established. The composition includes burnt clay substance, glass phase, quartz, magnetite, and hematite. The mineral and chemical composition of fly ash from this thermal power plant has been determined by X-ray phase and differential thermal analysis which showed the following results, in %: mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) up to 75, quartz ( $\text{SiO}_2$ ) – 7–8, hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  up to 65%) – 7–8, magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  up to 72%) – 5–7. These data suggested the possibility of silicate destruction by *Bacillus mucilaginosus*. Additionally, ash has sufficient energetic potential for the growth of chemolithoautotrophic microorganisms such as *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Pure bacterial cultures of *A. ferrooxidans*, *Thiobacillus thioeparus* and *B. mucilaginosus* were isolated by Drygalsky's method from several native substrates. The composition optimization of the nutrient medium for the cultivation of *A. ferrooxidans* by Box-Wilson steep ascent method was carried out. Using this nutrient medium, it was possible to increase the *A. ferrooxidans* biomass yield by 1.5 times.

Cell growth was viewed by the change in the protein concentration in the culture liquid by the Lowry method. It was found that the bioleaching of copper occurs to the greatest extent (46.9%) in comparison with zinc and manganese, and in addition, a more complete oxidation of iron occurs under the influence of *A. ferrooxidans*. Leaching in the same nutrient medium without bacteria was carried out as a control experiment. To determine the concentration of metals in the culture liquid that passed into solution from the ash after leaching, gravimetric and complexometric methods were used. In general, the data obtained indicate the effectiveness and prospects of the metals bioleaching application from

the fuel, energy and metallurgical industries wastes. Using bacterial leaching method should help to reduce the negative impact on the ecological state of the region.

**Keywords:** ash and slag waste, leaching, rare metals, nonferrous metals, thionic bacteria, soil bacteria.

Среди промышленных отходов одно из первых мест по объёмам занимают золы и шлаки от сжигания твёрдого топлива (уголь разных видов, горючие сланцы, торф) на тепловых электрических станциях. По статистике в России каждый год образуется примерно 27 млн т таких отходов. В Свердловской области ежегодно образуется около 6800 тыс. т золошлаковых отходов, которые примерно на 80% состоят из золы и на 20% из угольного шлака. Выбросы золы на одной только Рефтинской государственной районной электростанции составили 251,2 тыс. т [1]. Огромные количества золы и шлака скопились в отвалах, занимающих ценные земельные угодья.

В течение ряда лет исследования в области разработки ресурсосберегающих технологий переработки золошлаковых отходов теплоэлектростанций (ТЭС) являются актуальным направлением развития научных исследований и прикладных разработок. В настоящее время для извлечения металлов из золошлаковых отходов широко используется гидрометаллургия.

К достоинствам гидрометаллургии следует отнести высокую комплексность использования сырья, малую загазованность и запылённость производственных помещений, высокий уровень автоматизации и механизации, высокое качество конечной продукции, возможность переработки низкосортных концентратов, шлаков, шламов; а к недостаткам – громоздкость аппаратурно-технологических схем, низкую производительность оборудования, что ведёт к многоступенчатости переделов, а также нерешённость проблем с замкнутым водооборотом, исключая загрязнение почв и водоёмов производственными стоками.

В связи с этим актуальным направлением современных научных исследований является поиск и апробация альтернативного метода переработки многотоннажных промышленных отходов. В результате анализа литературных данных нами был выбран метод бактериального выщелачивания металлов, который заключается в использовании бактерий или их метаболитов для извлечения металлов из руд, концентратов и горных пород. В настоящее время бактериальным выщелачиванием до-

бывается около 20% меди, стоимость которой в 1,5–2 раза ниже, чем меди, получаемой традиционными способами [2]. Известно, что бактериальное выщелачивание способствует снижению расхода кислот для проведения процесса выщелачивания металла из субстрата, а также не требует больших затрат электроэнергии и использования дорогостоящего оборудования.

Цель настоящей работы – оптимизировать процесс бактериального выщелачивания металлов из золы и определить эффективность процесса.

### Объекты и методы исследования

В настоящее время для обеспечения работы ТЭС Свердловской и Челябинской областей наиболее широко применяется каменный уголь Экибастузского бассейна с высокой удельной теплотой сгорания, который характеризуется большим содержанием связанного углерода (90–97%), низким количеством сернистых соединений, влаги и летучих веществ. Зольность данного вида топлива достигает 40–50%. Зола Экибастузского угля содержит максимальное количество оксидов кремния и алюминия: 70 и 25% соответственно. Плотность органической массы таких углей составляет около 1500–1700 кг/м<sup>3</sup>.

В качестве субстрата для исследования процесса бактериального выщелачивания была выбрана зола уноса Троицкой ТЭС. Для установления минерального и химического состава золы, а также для определения количества органического вещества был проведён дифференциальный термический анализ (ДТА) и рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ золы, неразделённой на фракции, был выполнен на рентгеновском дифрактометре XRD-7000-SHIMADZU в медном излучении. Количество органического вещества золы определяли методом ДТА на дериватографе TG/DTA DIAMOND. Химический анализ золы выполнен в соответствии с требованиями ГОСТ 10538-87 на базе АО «Восточный углехимический институт».

Оксид кремния (SiO<sub>2</sub>) определяли гравиметрическим методом. Навеску золы сплавляли с бурой, добавляли раствор соляной кислоты (1 : 1), затем выделяли кремниевую

кислоту, многократно выпаривая раствор досуха. Оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ) определяли комплексометрически при образовании комплексного соединения алюминия с ди- $Na$ -ЭДТА с последующим его разрушением фтористым натрием и титровании освобожденного раствора ди- $Na$ -ЭДТА, эквивалентного количеству алюминия, раствором ацетата цинка. Оксид железа(III) определяли комплексометрически при образовании яркоокрашенного комплекса трёхвалентного железа с сульфосалициловой кислотой в кислой среде, разрушении этого комплекса при титровании ди- $Na$ -ЭДТА и образовании слабоокрашенного комплексного соединения трёхвалентного железа с ди- $Na$ -ЭДТА. Оксид кальция ( $CaO$ ) и оксид магния ( $MgO$ ) определяли титрованием магния в сумме с кальцием раствором ди- $Na$ -ЭДТА при pH 11,5–12,5 с индикатором метилтимоловым синим. Затем титровали кальций раствором ди- $Na$ -ЭДТА при pH 12–13 в присутствии индикаторной смеси флуорексона с тимолфталейном. Оксид титана(IV) определяли фотометрически с добавлением диантипирилметана в кислой среде (ГОСТ 10538-87). Определение содержания микроэлементов в золе и степени их выщелачивания проводили в соответствии с ГОСТ 32977-2014 «Топливо твёрдое минеральное. Определение микроэлементов в золе атомно-абсорбционным методом». Химический анализ золы выполнен на базе Екатеринбургского медицинского научного центра профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий Роспотребнадзора. Пробу золы дожигали при температуре  $500 \pm 10$  °C. Затем количественно извлекали микроэлементы и переводили их в раствор путём разложения золы смесью концентрированных соляной, азотной и фтористоводородной кислот при нагревании на водяной бане, избыток фтора нейтрализовали борной кислотой.

Состав и свойства золы позволили нам успешно применить бактериальное выщелачивание полезных компонентов из золошлаковых отходов.

Поскольку различные фракции золы отличаются по содержанию металлов, то выщелачиванию подвергалась не только исходная зола, но и её магнитная и немагнитная фракции по отдельности. В качестве концентрированного стока при отделении магнитных компонентов использовали бумагу. Для сухой магнитной сепарации применяли неодимовый магнит (магнитная энергия которого составля-

ет  $400 \text{ кДж/м}^3$ ). Степень разделения фракций контролировали весовым методом.

В биогидрометаллургии используется ряд хемолитотрофных бактерий. Особое внимание в практике добычи металлов уделяется бактериям *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *A. caldus* и *Leptospirillum ferrooxidans*, которые окисляют  $Fe^{2+}$ ,  $S^0$  и сульфидные минералы ( $S^{2-}$ ).

Микроорганизмы, необходимые для проведения исследований, выделяли из их нативных мест обитания. *Acidithiobacillus ferrooxidans* – грамотрицательные палочки, экстремальные ацидофилы, мезофилы, обитают в кислых водах и почвах, рудничных водах. Выделение их производили из воды Дегтярского шламового озера, образовавшегося в ходе разработки медных шахт. *Thiobacillus thioparus* – грамотрицательные палочки, мезофилы, были выделены из воды реки Исеть. *Bacillus mucilaginosus* – грамотрицательные спорообразующие бактерии, мезофилы, выделены из глинистого грунта месторождения россыпного золота Увальное.

Накопительные культуры получали в колбах Эрленмейера объёмом 250 мл путём культивирования микроорганизмов на шейкере-инкубаторе при 30 °C и скорости вращения платформы 150 об./мин на среде Сильвериана и Люндгрена 9К [3] в течение двух недель. Из накопительных культур получили чистые культуры по методу Дригальского. Для оценки роста биомассы в культуральной жидкости использовали метод определения белка по Лоури [4]. Оптическую плотность культуральной жидкости измеряли на двулучевом спектрофотометре «Shimadzu-1800» при длине волны 425 нм в кювете с длиной поглощающего слоя 10 мм.

Для эффективного накопления биомассы *A. ferrooxidans* была проведена оптимизация состава питательной среды по методу Бокса-Уилсона [5, 6]. При проведении серии опытов значения факторов (компонентов питательной среды) находились на двух уровнях – верхнем и нижнем, каждый из них отличался от основного уровня на интервал варьирования. В качестве основного фона выбрана среда Сильвериана и Люндгрена 9К [3].

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили расчётным методом, используя рекомендации авторов [6]. В результате получили значения дисперсии воспроизводимости, значимость коэффициентов регрессии, коэффициенты Стьюдента и Фишера, дисперсию адекватности. Степень

адекватности математического описания оценивали по критерию Фишера, сравнивая его расчётные значения со справочными данными [7, 8].

Также культивирование *A. ferrooxidans* проводили в ферментаторе системы Winpact One FS-06 со скоростью вращения мешалки 300 об./мин, при начальном уровне pH 2,5, постоянно поддерживаемой температуре 30 °C и аэрации 0,5 м<sup>3</sup>/(м<sup>3</sup> · мин). Количество растворённого кислорода поддерживали на уровне 3–5 мг/л. При этом начальная концентрация ионов Fe<sup>2+</sup> (FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) в питательной среде составляла 13,31 г/л.

Выщелачивание микроэлементов из золы производили на шейкере-инкубаторе в колбах Эрленмейера объёмом 250 мл с использованием среды, полученной в ходе оптимизации, при 30 °C и скорости вращения платформы 150 об./мин в течение двух недель. В качестве контрольного опыта использовали такую же питательную среду, но без добавления бактерий *A. ferrooxidans*.

Для определения в культуральной жидкости концентрации металлов, перешедших в раствор из золы после выщелачивания, применили такой же метод, который мы использовали для анализа золы, поскольку фаза минерализации в случае раствора отсутствует, что упрощает анализ.

### Результаты и обсуждение

При проведении исследований нами был установлен фазово-минералогический состав золы и шлака ТЭС, в %: муллит (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>) – до 75, кварц (SiO<sub>2</sub>) – 7–8, гематит (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 65%) – 7–8, магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до 72%) – 5–7. Таким образом, зола состоит преимущественно из алюмосиликатного минерала – муллита и характеризуется высоким процентным содержанием соединений железа.

При проведении химического анализа золы, не разделённой на фракции, получены

следующие результаты содержания сухих веществ, в %: оксид кремния – 56,46, оксид алюминия – 24,65, оксид железа(III) – 7,71, оксид кальция – 2,03, оксид магния – 0,97, оксид титана(IV) – 0,95, оксид меди(II) – 0,80.

В ходе дальнейших экспериментов по изучению процесса разделения золы на фракции было установлено, что в магнитную фракцию уходило не более 7,5% от общей золы, что примерно соответствует определённому нами ранее содержанию магнетита (7–8%).

Таким образом, основная часть золы приходится на долю диоксида кремния, что хорошо согласуется с результатами проведённого нами рентгеноструктурного анализа. Также стоит отметить высокое содержание железа и алюминия в исследуемой золе.

Эти данные являются подтверждением возможности использования золы в качестве субстрата для роста силикатных *B. mucillaginosus* и железистоокисляющих *A. ferrooxidans* и последующего выщелачивания из неё металлов. В то же время мы предположили возможность деструкции силикатов с помощью *B. mucillaginosus*. Кроме того, зола обладает достаточным энергетическим потенциалом для роста хемолитоавтотрофных микроорганизмов типа *A. ferrooxidans*. Следует отметить, что малое количество органических веществ (менее 2%) является благоприятным фактором для развития хемолитоавтотрофных *A. ferrooxidans*, поскольку из литературных данных известно, что органический субстрат может ингибировать рост бактерий данного вида [5].

В дальнейшем было принято решение использовать *A. ferrooxidans*, *T. thioparus* для извлечения металлов из золошлаковых отходов. В то же время в золе Троицкой ТЭС основной минерал – алюмосиликат муллит, для разрушения кристаллической решётки которого необходимо использовать бактерии *B. mucillaginosus*.

Для оценки роста биомассы *A. ferrooxidans* опыты проводили в двух параллельных

Таблица 1 / Table 1

Результаты количественного определения белка методом Лоури  
The results of quantitative determination of protein by the Lowry method

Вид микроорганизма Microorganism species	До начала культивирования Before cultivation				После культивирования After cultivation			
	<i>D</i> <sub>1</sub>	<i>D</i> <sub>2</sub>	<i>C</i> <sub>1</sub> , мг/л <i>C</i> <sub>1</sub> , mg/L	<i>C</i> <sub>2</sub> , мг/л <i>C</i> <sub>2</sub> , mg/L	<i>D</i> <sub>1</sub>	<i>D</i> <sub>2</sub>	<i>C</i> <sub>1</sub> , мг/л <i>C</i> <sub>1</sub> , mg/L	<i>C</i> <sub>2</sub> , мг/л <i>C</i> <sub>2</sub> , mg/L
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	0,031	0,036	0,2200	0,2550	0,072	0,077	0,5110	0,5460
<i>Thiobacillus thioparus</i>	0,044	0,047	0,3124	0,3337	0,091	0,095	0,6461	0,6745
<i>Bacillus mucillaginosus</i>	0,045	0,040	0,3195	0,2840	0,121	0,117	0,8591	0,8307

Таблица 2 / Table 2

Кодификация факторов и планирование эксперимента 2<sup>4</sup>  
Factor codification and experiment design 2<sup>4</sup>

Фактор ( $S_i$ – компонент питательной среды) Factor ( $S_i$ is a component of the nutrient medium)	Уровень концентраций (мг/л) Concentration level (mg/L)		Матрица планирования эксперимента Experiment design matrix							
	min (-)	max (+)	1	2	3	4	5	6	7	8
$S_1$ – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	22,10	66,30	-	+	-	+	-	+	-	+
$S_2$ – $\text{K}_2\text{HPO}_4$	0,75	0,25	-	-	+	+	-	-	+	+
$S_3$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4,50	1,50	-	+	+	-	+	-	-	+
$S_4$ – $\text{MgSO}_4$	0,75	0,25	-	-	-	-	+	+	+	+

Таблица 3 / Table 3

Содержание микроэлементов в золе до выщелачивания  
Trace element content in ash before leaching

Фракция золы Ash fraction	Содержание металла, млн <sup>-1</sup> / Metal content, ppm		
	Cu	Mn	Zn
Магнитная фракция Magnetic fraction	18,775±0,005	1408,850±0,005	89,325±0,005
Немагнитная фракция Non-magnetic fraction	2,125±0,005	6609,625±0,005	140,325±0,005
Зола без разделения Ash without separation	16,675±0,005	1150,325±0,005	86,975±0,005

измерениях. Экспериментальные данные представлены в таблице 1, где  $D_1$  и  $D_2$  – значения оптических плотностей исследуемых растворов;  $C_1$  и  $C_2$  – концентрации белка в культуральной жидкости, определённые по градуировочной кривой.

Поскольку в процессе биовыщелачивания ведущая роль принадлежит *A. ferrooxidans*, для наиболее эффективного роста его биомассы провели оптимизацию состава питательной среды. Уровни варьируемых факторов (компонентов), входящих в состав питательных сред для каждого опыта, и сама матрица планирования приведены в таблице 2.

В качестве критерия оптимизации была выбрана биомасса *A. ferrooxidans* после культивирования и рассчитано уравнение регрессии:

$$P = 0,3633 + 0,2303S_1 + 0,0571S_2 - 0,0593S_3 + 0,0473S_4,$$

где  $S_1$  – концентрация  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в питательной среде, мг/л;  $S_2$  – концентрация  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  в питательной среде, мг/л;  $S_3$  – концентрация  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в питательной среде, мг/л;  $S_4$  – концентрация  $\text{MgSO}_4$  в питательной среде, мг/л.

Показана адекватность уравнения и принято решение о крутом восхождении оптимизируемого параметра. Таким образом, в результате проделанной работы методом математического

планирования эксперимента были определены оптимальные концентрации компонентов питательной среды для культивирования *A. ferrooxidans* (мг/л):  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 66,300;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – 0,562;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 3,386;  $\text{MgSO}_4$  – 0,500. На этой питательной среде удалось накопить биомассу в большем количестве (0,6022 г/л) по сравнению с её количеством до оптимизации питательной среды (0,3960 г/л).

При проведении биовыщелачивания наибольший прирост биомассы зафиксирован в колбах с немагнитной фракцией (0,677 г/л), несколько меньше (0,585 г/л) – в колбах с золашлаковыми отходами, не подвергавшимися магнитному разделению. Наименьший прирост биомассы наблюдался в колбах с магнитной фракцией (0,507 г/л), что может быть связано с окислением субстрата трёхвалентным железом из магнетита. Это можно объяснить, по-видимому, высокими концентрациями трёхвалентного железа в контрольном опыте с магнитной фракцией. Концентрации выщелоченных элементов определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 32977.

Данные, полученные в ходе анализа содержания меди, марганца и цинка в золе до выщелачивания, представлены в таблице 3.

Относительно высокое содержание марганца можно объяснить тем, что марганец является спутником железа почти во всех минералах [9]. После выщелачивания проводили

Таблица 4 / Table 4

Концентрация и степень извлечения металлов из культуральной жидкости  
Concentration and leaching rate of metals in the culture liquid

Анализируемые образцы Analyzed samples	Концентрация металла в культуральной жидкости, мг/л Metal concentration in the culture liquid, mg/L					
	Степень извлечения металла, % Leaching rate of trace elements from ash, %					
	Cu		Mn		Zn	
	до выщелачивания before leaching	после выщелачивания after leaching	до выщелачивания before leaching	после выщелачивания after leaching	до выщелачивания before leaching	после выщелачивания after leaching
Магнитная фракция Magnetic fraction	$0,037 \pm 0,002$ 19,70±0,10	$0,056 \pm 0,002$ 29,60±0,10	$0,460 \pm 0,005$ 3,23±0,10	$0,500 \pm 0,005$ 3,57±0,10	$0,012 \pm 0,002$ 1,34±0,10	$0,013 \pm 0,002$ 1,44±0,10
Немагнитная фракция Non-magnetic fraction	$0,002 \pm 0,002$ 11,60±0,10	$0,008 \pm 0,002$ 36,60±0,10	$2,410 \pm 0,005$ 3,65±0,10	$2,750 \pm 0,005$ 4,17±0,10	$0,063 \pm 0,002$ 4,47±0,10	$0,094 \pm 0,002$ 6,68±0,10
Зола без разделения Ash without separation	$0,024 \pm 0,002$ 14,20±0,10	$0,078 \pm 0,002$ 46,90±0,10	$0,339 \pm 0,005$ 2,95±0,10	$0,362 \pm 0,005$ 3,15±0,10	$0,055 \pm 0,002$ 6,28±0,10	$0,059 \pm 0,002$ 6,79±0,10

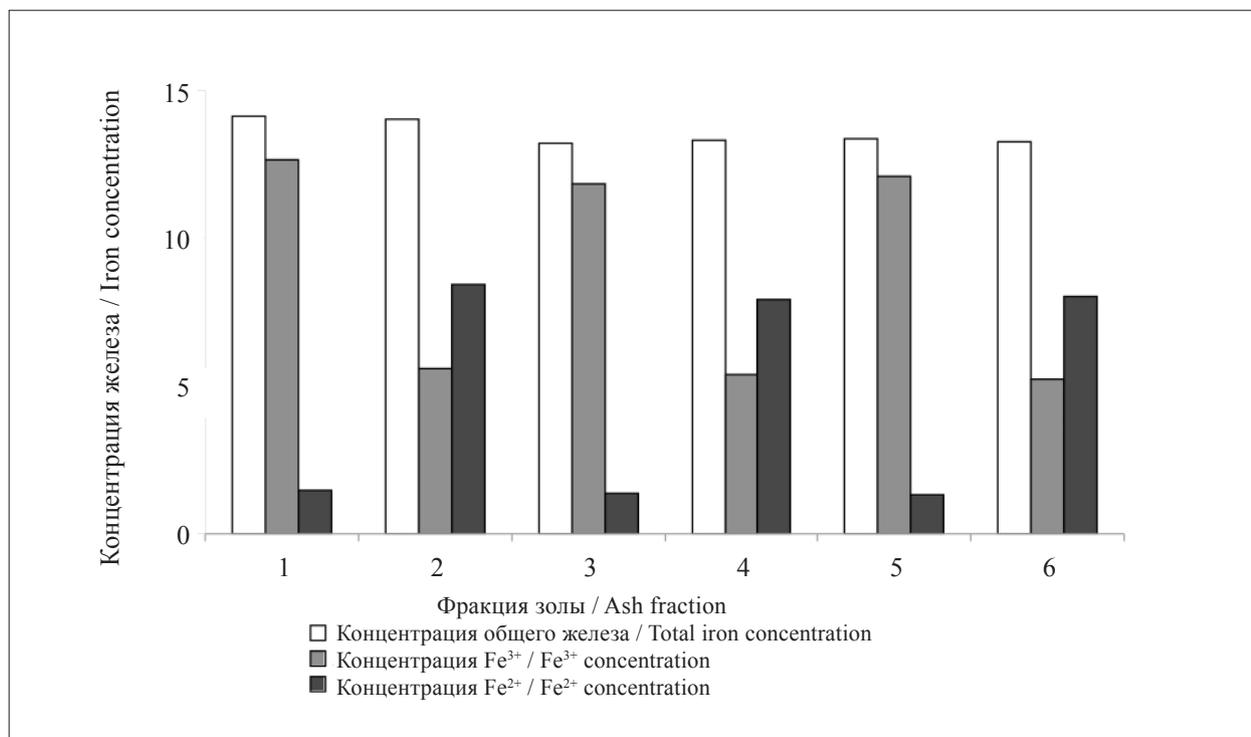


Рис. Концентрация ионов железа (мг/л) в культуральной жидкости

*A. ferrooxidans* после 2-х дней культивирования: 1 – магнитная фракция с биовыщелачиванием; 2 – магнитная фракция без биовыщелачивания; 3 – немагнитная фракция с биовыщелачиванием; 4 – немагнитная фракция без биовыщелачивания; 5 – зола без разделения с биовыщелачиванием; 6 – зола без разделения и без биовыщелачивания

Fig. Iron concentration (mg/L) in *A. ferrooxidans* culture fluid after 2 days of cultivation:

1 – magnetic fraction with bioleaching; 2 – magnetic fraction without bioleaching; 3 – non-magnetic fraction with bioleaching; 4 – non-magnetic fraction without bioleaching; 5 – without separation with bioleaching; 6 – without separation without bioleaching

анализ содержания указанных микроэлементов в культуральной жидкости (пробу культуральной жидкости анализировали аналогично золе).

В таблице 4 представлены результаты определения концентрации металлов в культуральной жидкости до и после выщелачивания. По концентрации металлов в культуральной жидкости судили о степени их выщелачивания.

Полученные данные позволяют сделать заключение, что в наибольшей степени происходит биовыщелачивание меди (46,90%) из необработанной золы в сравнении с контрольным опытом. Таким образом, было показано положительное воздействие *A. ferrooxidans* на выщелачивание меди. Более низкая степень выщелачивания марганца (4,17%) и цинка (6,79%) обусловлена более низким содержанием этих элементов в золе. Степень извлечения металлов возрастает с увеличением их содержания в образцах. Следует отметить, что содержание никеля и свинца во всех пробах оказалось ниже предела обнаружения по используемой методике анализа, следовательно, биовыщелачивание этих элементов из золы Троицкой ТЭС является экономически целесообразным.

Полученные высокие показатели биоизвлечения меди дают основания считать этот метод потенциально эффективным и перспективным. Кроме того, можно расширить спектр применяемых субстратов, а именно, использовать в качестве субстрата отвалы медных руд (халькозин, куприт).

В ходе метаболизма *A. ferrooxidans* происходит окисление  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  [10], следовательно, по увеличению содержания окисленной формы железа можно судить об успешном протекании процесса биовыщелачивания. Поскольку в исходном составе золы, не подвергавшейся разделению, и в магнитной фракции уже содержатся соединения железа  $Fe^{3+}$ , то было необходимо сделать поправку при сравнении результатов выщелачивания анализируемых объектов, используя данные по количеству общего и трёхвалентного железа.

На рисунке приведены данные по содержанию ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в культуральной жидкости после 2-х дней культивирования.

В ходе культивирования *A. ferrooxidans* в ферментаторе было зарегистрировано плавное снижение pH культуральной жидкости с 2,5 до 1,5, что связано с жизнедеятельностью бактерий и является косвенным показателем окислительных процессов, индуцированных *A. ferrooxidans*. На основании полученных

данных был сделан вывод о более полном окислении железа в присутствии бактерий *A. ferrooxidans* в изученных условиях. Таким образом, проведённые исследования свидетельствуют о высокой эффективности предлагаемого метода биовыщелачивания металлов из отходов топливно-энергетической и металлургической промышленности, что, в свою очередь, позволит снизить негативное воздействие на экологическое состояние региона.

### Заключение

В результате изучения биовыщелачивания показана возможность и эффективность применения этого метода для извлечения ценных компонентов из золошлаковых отходов Троицкой ТЭС. Определён химический и минералогический состав золы и показано, что зола является подходящим субстратом для бактериального выщелачивания металлов с помощью *A. ferrooxidans*, *T. thioparus* и *B. mucillaginosus*, получены их накопительные культуры из естественных природных источников. Оптимизирован состав питательной среды для *A. ferrooxidans* по критерию выхода биомассы методом крутого восхождения. Проведена серия опытов по бактериальному выщелачиванию ряда металлов: железо, медь, марганец, цинк, никель, свинец. Наилучшие результаты извлечения металлов из золы были получены для меди. Максимальная степень её бактериального выщелачивания из не подвергавшихся разделению золошлаковых отходов составила 46,9%.

Таким образом, биовыщелачивание может заменить такие дорогостоящие способы переработки минерального сырья, как обжиг и автоклавное выщелачивание. Следует отметить, что тионовые (железоокисляющие) бактерии, используемые в этом процессе, безвредны для человека и окружающей среды, питаются минералами, могут существовать при температуре до +80 °С и не восприимчивы к низким температурам. Бактерии выделяют тепло, процесс может идти даже зимой, поэтому бактериальное выщелачивание весьма привлекательно для российских условий.

### References

1. State report "On the state and Environmental Protection of the Sverdlovsk Region in 2018". Yekaterinburg: Institute of Plant and Animal Ecology, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2019. 348 p. (in Russian).

2. Rawlings D., Johnson B. *Biomining*. New-York: Springer, 2007. 314 p. doi: 10.1007/978-3-540-34911-2
3. *Biogeotechnology of metals* / Eds. G.I. Karavaiko, S.N. Groudev. Moskva: TsMP GKNT, 1985. 435 p. (in Russian).
4. *The State Pharmacopoeia of the Russian Federation*. Moskva: Nauchnyy tsentr ekspertizy lekarstvennykh sredstv, 2018. V. 1. 1470 p. (in Russian).
5. Biryukov V.V., Kantere N.M. Optimization of batch processes of microbiological synthesis. Moskva: Nauka, 1985. 296 p. (in Russian).
6. Biryukov V.V. *Fundamentals of industrial biotechnology*. Moskva: Koloss, 2004. 296 p. (in Russian).
7. Kobzar A.I. *Applied mathematical statistics*. Moskva: Fizmatlit, 2006. 816 p. (in Russian).
8. Kolemaev V.A., Staroverov O.V., Turundaevsky V.B. *Theory of probability and mathematical statistics*. Moskva: Vysshaya shkola, 2001. 400 p. (in Russian).
9. Zvyagintsev O.E. *Geochemistry of gold*. Moskva-Leningrad: Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, 1941. 119 p. (in Russian).
10. *Modern microbiology. Prokaryotes: in 2 volumes. V. 1.* / Eds. J. Lengeler, G. Drews, G. Schlegel. Moskva: Mir, 2005. 656 p. (in Russian).