

УДК 622

Ю.Ф. Васючков, А.Ю. Стулишенко

АНАЛИЗ БАКТЕРИАЛЬНЫХ КУЛЬТУР ДЛЯ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ УГОЛЬНОГО МАССИВА

Исследована возможность достижения внутрипластовой дезинтеграции угольного пласта с использованием методов биотехнологий. Учитывая широкий спектр минералов, содержащихся в ископаемых углях, в рамках исследований проводится анализ бактериальных культур, способных к дезинтеграции угольного массива посредством выщелачивания конкретных минеральных соединений.

Ключевые слова: биотехнология, дезинтеграция, выщелачивание, скважинные технологии, физико-химия, уголь, тионовые бактерии, микроорганизм.

Учитывая широкий спектр минералов, содержащихся в ископаемых углях, для биотехнологического воздействия на угольный массив следует применять в качестве средств воздействия культуры, выщелачивающие оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , минералы каолина ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$), сидерита (FeCO_3), кальцита (CaCO_3) и серосодержащие соединения. Рассмотрим выщелачивающее действие культур на указанные вещества.

В табл. 1 приведен банк культур, жизненным ареалом которых являются сульфидные и серные месторождения. Сульфатредуцирующие культуры могут выщелачивать серосодержащие минералы.

Многочисленными исследованиями было показано, что рациональным и экологически чистым способом удаления является использование железозакисляющих микроорганизмов, которые переводят железо в растворимую форму и понижают его содержание в глинах. В связи с этим, проведены исследования по возможности использования железозакисляющих микроорганизмов для обезжелезнения сырых вторичных каолинов (табл. 2). После выщелачивания содержание

оксида железа снизилось в 1,79 раза до промывки пробы и в 2,35 раза после её промывки.

Модельные опыты были поставлены в конических колбах при содержании Т:Ж=1:7 с применением ассоциации бактерий *A. ferrooxidans* КСБ с использованием питательной среды с содержанием железа 6,6 г/л. Продолжительность культивирования микроорганизмов составляла 7 суток, исходное значение рН пульпы 2,0.

На рис. 1 представлены результаты выщелачивания алюмосиликата - шельчного полевого шпата.

Выщелачивание силикатов. В работе [1] приведены результаты исследования процесса биовыщелачивания силикатов и алюмосиликатов островной, ленточно-цепочечной и слоистой структур. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Среди слоистых силикатов и алюмосиликатов наиболее разлагаемыми оказались алюмосиликаты. Интенсивность биовыщелачивания наиболее высокая у шамозита и глауконита, кристаллическая структура которых мало совершенна. Наиболее устойчив в процессе бактериальной деструкции оказался тальк, слоистая структура

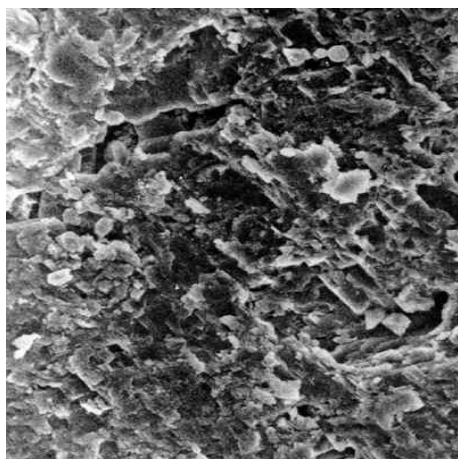
Таблица 1

Характеристика главных бактерий, распространенных на сульфидных и серных месторождениях

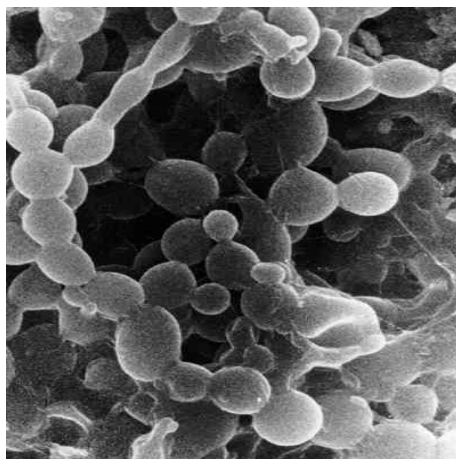
Серные (тионовые) и сульфат-редуцирующие бактерии	Форма, размер (мкм) клетки	Интервал pH среды	Окисляемый или восстанавливаемый субстрат	Тип месторождений
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	Палочка с одним жгутиком, 0,4x(1-1,5)	1-5	S^0 , SO_3^{2-} , S^{2-} , S_2^{2-} , Fe^{2+} , S^0 , SO_3^{2-}	Сульфидные и серные руды
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	Палочка со спиралевидным жгутиком (0,5-0,8)x1	1-5	S^0 , H_2S	Преимущественно серные месторождения
<i>Thiobacillus thioparus</i>	Палочка с закругленными концами с полярным жгутиком. Длина до 1,5	3-10	S^0 , H_2S , S_2^{2-} , Fe^{2+}	То же
<i>Thiobacillus neapolitanus</i>	Палочка с одним жгутиком, 0,5x1	3-7	S^0 , S^{2-}	Преимущественно пиритизированные угольные месторождения
<i>Thiobacillus "y"</i>	Палочка с одним жгутиком, 0,5x1	5-9	S^0 , органика	
<i>Thiobacillus organoparus</i>	Палочка с закругленными концами с 1-2 субтерминальными жгутиками, (0,5-0,8)x(1-1,5)	2-5	Sb^{3+}	Галенит-антимонитовые и висмутиновые руды Серные руды
<i>Stibiobacter senarmonitii</i>	Палочка с субтерминальным жгутиком 0,5x(0,5-1,8)	5-5,8	S^{+6} , органика	Антимонитовые руды
Сульфитредуцирующие бактерии	Вибрионы, палочки	4-10		Сульфидные и серные руды

Динамика изменения концентрации вещества в процессе биовыщелачивания

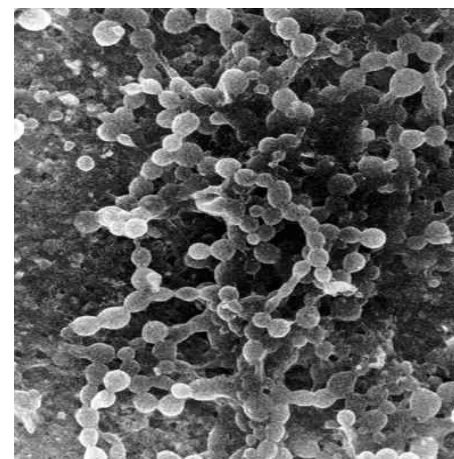
Продукт	Наименование соединений, входящих в состав Антреноского каолина										
	Концентрация веществ, %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Содержание железа в пересчете на Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Собщ.
Исходный каолин	51,20	0,65	27,8	2,33	0,44	0,11	0,30	0,06	2,29	0,10	0,59
После бактериальной обработки, 3 суток культивирования	52,54	0,63	29,73	До промывки 1,64 После 1,16	0,20	0,05	0,44	0,05	2,28	0,10	0,18
После бактериальной обработки, 3 суток культивирования	51,54	0,55	29,87	До промывки 1,38 После 0,97	0,20	0,05	0,51	0,05	2,25	0,10	0,17
После бактериальной обработки, 3 суток культивирования	53,44	0,58	29,70	До промывки 1,30 После 0,99	0,20	0,05	0,40	0,05	2,25	0,10	0,17



(а)



(б)



(в)

Рис. 1. Вид пластинки альбитизированного микроклина: а - после холостого опыта, б, в - после бактериального выщелачивания

Таблица 3

Результаты биовыщелачивания силикатов в течение 15 недель

Минерал и его формула	Место отбора образца	Структурные особенности, координационное число алюминия	Содержание SiO ₂ в 1 г, мг	Количество выщелоченного SiO ₂	
				мг/г	% от содержания
Дистен Al ₂ [SiO ₄]O	Таганай, Урал	Субцепочечный, 6	370	27	7
Андалузит Al ₂ [SiO ₄]O	Семиз-Бугу, Казахстан	Субслоистый, 6 и 5	370	32	8
Силлиманит Al[AlSiO ₆]	Не известно	Ленточный, 6 и 4	370	40	11
Таумасит* Ca ₃ [Si(OH) ₆][SO ₄][CO ₃]·9H ₂ O	Кодинский массив, Якутия	Цепочечный (Al отсутствует), Si=6	100	50	50
Шамозит e ₄ (Fe, Al) ₂ (Si, Al) ₂ Si ₂ O ₁₀](OH) ₈	Висловское месторождение, КМА	6 и 4	250	90	35
Глауконит K _{0,8} (Fe _{1,4} ³⁺ Mg _{0,5} Al _{0,1}) (OH) ₂ [Al _{0,3} Si _{3,7} O ₁₀]	Бахчисарай, Крым	6 и 4	500	80	16
Мусковит KAl ₂ (OH) ₂ [AlSi ₃ O ₁₀]	Мамское месторождение Иркутской области	6 и 4	460	54	12
Каолинит Al ₄ (OH) ₈ [Si ₄ O ₁₀]	Просьяновское месторождение Днепропетровской области	6	460	54	12
Монтмориллонит Al ₂ (OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀]·2H ₂ O	Аскани, Грузия	6	600	52	9
Тальк Mg ₃ (OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀]	Афганистан		620	28	4

*Длительность опыта четыре недели.

Таблица 4

Результаты биовыщелачивания кварца в течение четырех недель

№ обр.	Общая характеристика образца. Место рождения	Плотность (0,005)	Показатель преломления		Содержание примесей, %	Индекс кристалличности. Структурная упорядоченность	Количество выщелоченного SiO ₂ (% от содержания)
			n _e	n _o			
1	Горный хрусталь	2,645	1,553	1,544	CaO, Fe ₂ O ₃ , (0,18-0,20)	10,9	0,8
2	Крупноблочный, бесцветный, полупрозрачный. Ахалцихе, Грузия	2,625	1,553	1,543	Al ₂ O ₃ (0,08-0,10); K ₂ O и Na ₂ O (0,04-0,07)	Крупные кристаллиты, структурно упорядоченные	0,7
3	Дымчатые, прозрачные, дипирамидальные кристаллы. Тырнауз	2,615	1,552	1,542	Al ₂ O ₃ (1,4), K ₂ O (0,9) и Na ₂ O (0,25)	7 Сравнительно крупные, упорядоченные кристаллиты	1,4
4	Зернистый, слабо фиолетовый халцедон. Ахалцихе, Грузия	2,605	1,537	1,532		5	0,9
5	Зернистый, серый халцедон, Ступино Московской области	2,505	n _{ср.} около 1,539	Заметно увеличено содержание слабо связанной воды (0,25-0,30)	Весьма мелкие слабо упорядоченные кристаллиты	1,0	

которого, особенно тетраэдрические безглиноземистые сетки, наиболее идеальна, а магний не замещен ни алюминием, ни железом. Особый интерес представляет деструкция с помощью бактерий таумасита, в составе которого при полном отсутствии алюминия находился кремний шестикоординационный. Силикатный мотив структуры таумасита, подобно гидрогелям кремниевой кислоты, характеризуется удлинненными и существенно ослабленными связями Si-OH. В условиях деструктирующего действия на минерал водных, особенно близнеитральных растворов, эти связи, очевидно, остаются химически инертными. Абиогенное разрушение таумасита должно происходить в сильно кислых средах, при действии водородных ионов на связи Ca-O-S и Ca-O-C, характеризующих сульфатный и карбонатный мотивы структуры этого минерала. Через четыре недели бактериального выщелачивания таумасит был разрушен почти полностью. Об этом свидетельствовало быстрое уменьшение количества исходной пробы и активное развитие бактерий. В накопленном фильтрате оказалось 50% SiO₂, содержащегося в минерале перед экспериментом. Таким образом, в данном случае решающую роль в разрушении силиката играли его структурные особенности.

Для исследований в работах [2, 3] было подготовлено для биовыщелачивания пять образцов кварца, охарактеризованных в табл. 4. Среди них три образца представляют крупнокристаллический кварц, один из которых (обр. 3) окрашен в дымчатый цвет, имеет повышенное количество алюминия и компенсирующих отрицательный заряд на тетраэдре AlO₄ калия и натрия (центры O-Al), а два другие (обр. 1, 2) - горный хрусталь; остальные образцы (4, 5) - типичный халцедон.

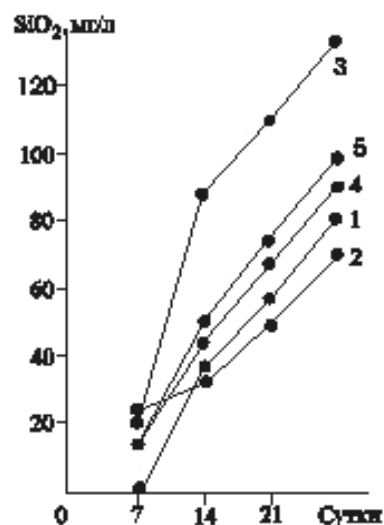


Рис. 2. Графики бактериального выщелачивания SiO₂ из образцов кварца разной кристалличности; номера графиков соответствуют номерам образцов (см. табл. 4)

Опыты по бактериальному выщелачиванию кварца проводились четыре недели. В абиогенном растворе за это время все образцы разлагались очень слабо и однотипно. На рис. 2 показаны графики накопления SiO₂ в культуральном растворе. Обращает на себя внимание сохранение высокой скорости процесса в конце экспериментального времени.

Наибольшей интенсивностью бактериальной деструкции обладает обр. 3 - кварц высокой степени кристалличности, затем следуют пробы халцедона, а за ними - горный хрусталь с наиболее совершенной структурой в изученном ряду. Таким образом, "нарушителем" ряда оказался кварц, хотя и достаточно кристаллический (K=7), но содержащий структурные дефекты, обязанные замещению Si-Al в тетраэдре. На опале силикатные бактерии не развивались - минерал практически не выщелачивается.

Полученные результаты позволили сделать следующие выводы: 1) с помощью силикатных бактерий кварц разрушается даже в нейтральном растворе; 2) наиболее интенсивно выщелачивается кварц с примесными дефектами - тетраэдрическим алюминием; 3) для интенсивности изученного процесса более благоприятна низкая степень кристалличности образцов; 4) аморфные разновидности SiO_2 с высокой энтропийной сорбцией бактерии не разрушали.

Таким образом, прочность кварца связана прежде всего со степенью его структурного совершенства - чем меньше ослабленных Si-O-Al связей, т.е. дефектных тетраэдров, тем труднее разрушается минерал. Степень кристалличности кварца в процессе деструкции отодвигается на второй план. При этом, хотя в абиогенном и биогенном вариантах разрушения минерала действуют общие принципы и закономерности, бактериальный фактор, способствуя более интенсивному развитию процесса, осуществляет его даже в малоблагоприятных для абиогенной системы близонейтральных условиях. Силикатные бактерии развиваются лишь на кристаллическом минеральном субстрате. Таким образом, контроль за биовыщелачиванием кварца следует вести, опираясь на данные по концентрации в минерале Al-дефектов.

Проведенная экспериментальная работа по длительному выщелачиванию кварца и некоторых силикатов с помощью силикатных бактерий показала высокую интенсивность этого процесса, намного превышающую скорость и интенсивность разрушения исследованных минералов в абиогенном водном растворе с pH 5-7.

Получены следующие ряды снижения устойчивости кварца, силикатов и алюмосиликатов при биогенном вы-

щелачивании (в скобках отмечены относительные индексы устойчивости; индекс 10 имеет наиболее, а индекс 1 - наименее устойчивый минерал в данном ряду): горный хрусталь (10-9) - халцедон (7-6) - кварц с Al-О-центрами (1); альбит упорядоченный (10) - альбит разупорядоченный (8,5) - лабрадор (7) - анортит (1); дистен (10) - андалузит (8) - силлиманит (1); тальк (10) - монтмориллонит (9) - каолинит (8) - мусковит (8) - глауконит (6) - шамотит (1).

На основании изложенного можно сделать следующие выводы: процесс разрушения минералов силикатными бактериями интенсифицируется ферментативно (энзиматически) и по аналогии с другими микроорганизмами (например, тионовыми бактериями) является так же жизнеобеспечивающим. Будучи гетеротрофами, силикатные микроорганизмы активно развиваются на органических (углеводных) соединениях - сахарозе, глюкозе и др., разрушая их до CO_2 и H_2O . При отсутствии органического "питания" силикатные бактерии существуют и размножаются на кристаллических силикатах (кварце, нефелине, полевых шпатах и т.д.). В этом случае метаболизм клетки, протекает с участием транспорта электронов с более низкопотенциальной системы (силикаты или углеводы) на более высокопотенциальную (органические структуры самого микроорганизма). Подобные представления уже нашли свое развитие при рассмотрении жизнеобеспечения тионовых бактерий, деструктурирующих сульфиды.

Вывод

Учитывая, что алюмосиликат формируют значительную часть минеральной составляющей углей следует признать, что силикатные микроорганизмы могут быть весьма перспективными для целей скважинной разра-

ботки угольных месторождений. Кроме того, промышленные испытания тионовых микроорганизмов, проведенные МГГУ, показали перспективность их применения для биовыщелачивания сернистых примесей в углях. Метанотрофы могут быть использованы для биохимического окисления угольного метана и получения при этом кормовых культур.

Применение биовыщелачивания минеральной части углей обеспечит значительное повышение полноты и комплексности использования недр, а также качества добываемых полезных ископаемых. Это позволит существенно снизить не только количество

шахт, но и объемы отходов по всей технологической цепочке добычи и переработки на горных, обогатительных, энергетических и металлургических предприятиях. Если при традиционном варианте разработки некоторых угольных месторождений потери достигают 18-20 %, а зольность добытого угля в среднем по России составляет около 25 %, то при использовании биотехнологии имеется возможность существенно снизить зольность добываемого угля и эксплуатировать на 30 % меньшее число шахт и обогатительных фабрик, что существенно улучшило бы экологическую обстановку с стране.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шакаров Т.И., Салимов З.С., Мкртчян Р.В. О возможности повышения качества Ангренских каолинов. Химическая промышленность, М., 2002, №12.

2. Каравайко Г.И. Микроорганизмы и их роль в биоготехнологии металлов. «Биоготехнология металлов». Москва, 1989, с. 11-28.

3. Каравайко Г.И. и др. Роль микроорганизмов и некоторых физико-химических факторов среды в разрушении кварца. Микробиология, 1984, 53, №6, с.976.

4. Styriakov I, Styriak M.P, Nandakumar and B. Mattiasson, Bacterial destruction of mica during bioleaching of kaolin and quartz sands by *Bacillus cereus*, World Journal of Microbiology and Biotechnology, Volume 19, Number 6, August 2003, Pages: 583 – 590.

5. Platova R.G.I. and Platov Yu.T. Application of biotechnology for the ceramic industry, «Глины и глинистые минералы», Пушино, 2006, с. 106. **ГИАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Васючков Ю.Ф. – профессор, доктор технических наук,
Стулишенко А.Ю. – аспирант, lq-ice@mail.ru
Московский государственный горный университет,
Moscow State Mining University, Russia, ud@msmu.ru

