

Doc. dr inż. JERZY CHMIEŁOWSKI, T. CZAJKOWSKI  
Katedra Technologii Wody i Ścieków

PROBLEMY FLOTACYJNE W ŚWIEŹLE BADAŃ  
BIOCHEMICZNEGO ROZKŁADU KSANTOGENIANU  
ETYLU

Ksantogenian etylowo-sodowy jest powszechnie stosowanym zbieraczem rud siarczkowych w procesie flotacyjnego wzbogacania [1, 2, 3]. Proces flotacji przebiega w urządzeniach tworzących zamknięty obieg wodny. Flotacja nie powinna w zasadzie dostarczać wód odpadowych obciążonych przez odczynniki flotacyjne. Zwykle jednak pewne ilości tych substancji przedostają się do wód poflotacyjnych. Dopuszczalne stężenie ksantogenianu w flotacyjnych wodach odpadowych nie powinno przekraczać 0,01 mg/l [3]. Wskutek tego wody te muszą podlegać procesowi oczyszczania przed wprowadzeniem do odbiorników wodnych. Stężenie ksantogenianu w wodach tych odbiorników nie może być wyższe od 0,001 mg/l [4] ze względu na toksyczność ksantogenianu.

Problem zrzutów odczynników flotacyjnych do środowisk naturalnych silniej uwidacznia się wskutek konieczności usuwania odpadów flotacyjnych. Odpady te złożone głównie ze skały płonnej zawierają znaczny procent ksantogenianów użytych w procesie flotacji, sorbowanych na powierzchni kruszywa [1]. Wymywanie ksantogenianów ze zwałowisk tych odpadów zwiększa problem przedstawiania się odczynników flotacyjnych do wód naturalnych.

Odczynniki flotacyjne stanowią więc poważne zagrożenie dla ochrony czystości zasobów wodnych tych rejonów, w których rozwija się wydobywanie i wzbogacanie rud.

Współczesna działalność przemysłowa wymaga wnikliwego poznania wpływu substancji stosowanych w procesach przemysłowych na środowisko naturalne. W przypadku zrzucania takich

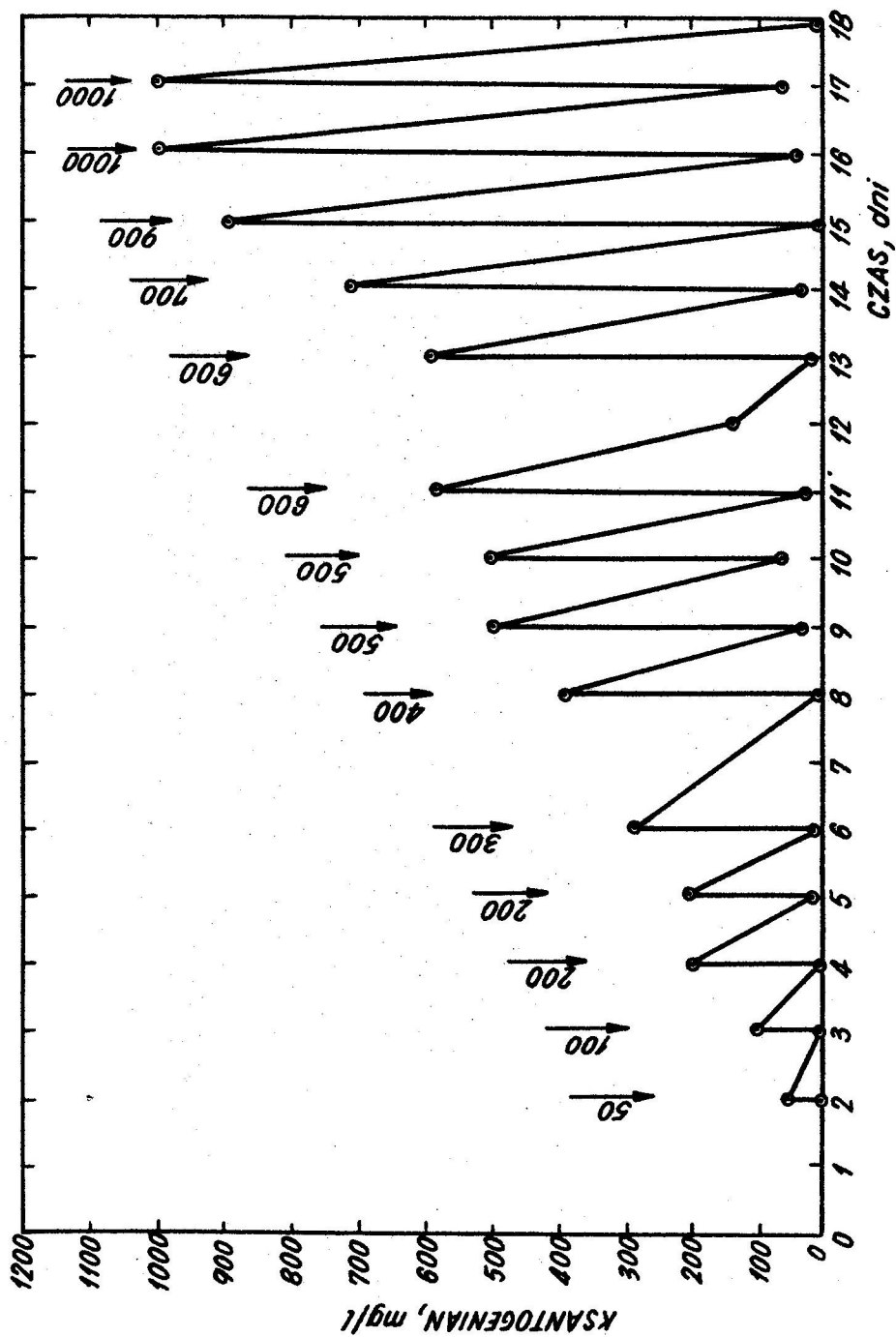
substancji do środowiska należy znać możliwości ich biochemicznego rozkładu.

Informacje o prawdopodobnym biochemicznym rozkładzie ksantogenianu butylowego podał ŁOSZAKOW [4]. Badania te jednak nie były wystarczające. Dotyczyły one oznaczeń biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT) ksantogenianu i przebiegały bez udziału aklimatyzowanych populacji bakteryjnych. Dotychczas w literaturze nie spotkano jednak informacji o zastosowaniu technologicznych metod biochemicznych do degradacji ksantogenianów obciążających środowisko wodne. Obserwacje nad biochemicznym rozkładem ksantogenianu należało więc przeprowadzić w warunkach poprawnych, w których ksantogenian byłby jedynym źródłem węgla i energii dla drobnoustrojów rozkładających ten związek. W tym celu badano biochemiczną degradację ksantogenianu przez mieszane populacje drobnoustrojowe osadu czynnego przystosowanego do rozkładu tego substratu [5]. Praca ta dała podstawę do rozważania możliwości zastosowania metody osadu czynnego do biochemicznego niszczenia ksantogenianu w wodach odpadowych z flotacji rud.

Stwierdzenie biochemicznego rozkładu ksantogenianu w środowiskach o pH 7 do 8, a więc w zakresie odpowiadającym warunkom flotacji rud [3], wyłoniło dalsze zagadnienie praktycznie ważne. Można mianowicie przypuszczać, że biochemiczny rozkład ksantogenianu przebiega niekiedy również w komorach flotacyjnych. Zamknięte obiegi wodne w procesie flotacji, uzupełniane przez wody stawów poflotacyjnych mogą sprzyjać pojawianiu się zakwitów bakteryjnych zdolnych do biochemicznej degradacji ksantogenianu. Zjawisko takie mogłoby tłumaczyć występowanie niektórych zaburzeń w procesie flotacji. Przypuszczenie to wymaga jednak doświadczalnego sprawdzenia.

#### Osad czynny przystosowany do biochemicznej degradacji ksantogenianu

Jednym z zadań przeprowadzonych prac [5] było ustalenie sposobu szybkiego otrzymywania osadu czynnego adaptowanego do rozkładu ksantogenianu. Substrat ten był źródłem węgla i ener-

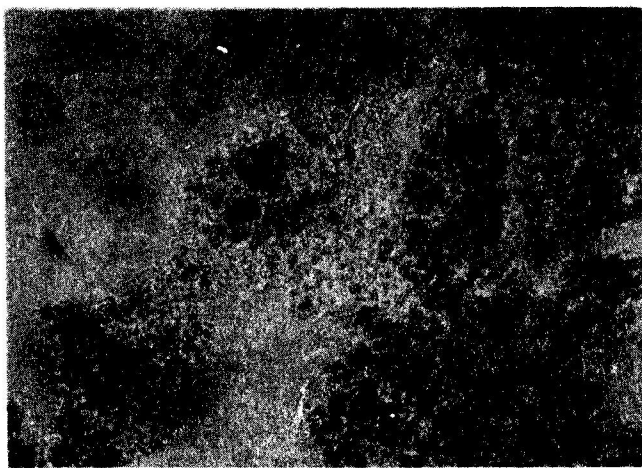


Rys. 1. Wytwarzanie osadu czynnego z równoczesną adaptacją do degradacji ksantogenianu etylu

gii dla drobnoustrojów podczas adaptacji osadu czynnego. Opracowanie sposobu otrzymywania aklimatyzowanego osadu czynnego umożliwiłoby rozwiązywanie problemów związanych z praktycznym oczyszczaniem wód pofiltracyjnych. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń za skuteczny i szybki sposób otrzymywania osadu czynnego przystosowanego do degradacji ksantogenu uznano transformację surowych osadów biogennych w osad czynny, z równoczesną adaptacją do rozkładu ksantogenu.

Proces polegał na napowietrzaniu surowych osadów biogennych i dozowaniu progresywnie rosnących dawek ksantogenu od 50 do 1000 mg/l. Postępując w opisany sposób otrzymano po 10 dniach aeracji osad czynny w ilości około 20% objętości cieczy napowietrzanej wykazujący około 3000 mg/l suchej masy zawiesiny. Osad ten był przystosowany do degradacji wysokich stężeń ksantogenu. Przebieg wytwarzania osadu czynnego z równoczesną adaptacją podaje rys. 1.

Okazało się, że drobnoustroje osadu czynnego łatwo i szybko przystosowywały się do rozkładu ksantogenu jako jedyne źródła węgla i energii. Dawkowany ksantogen działał wybór-



Rys. 2. Obraz mikroskopowy drobnoustrojów osadu czynnego przystosowanego do rozkładu ksantogenu etylu



czo na wzrost mikroorganizmów i powodował wytwarzanie się specyficznej dla tego substratu masy drobnoustrojowej. Wytworzony osad czynny wykazywał wyraźny charakter bakteryjny (rys. 2). Niekiedy jednak, w przypadku obniżenia stężeń rozkładanego ksantogenianu, pojawiły się również organizmy wyższe.

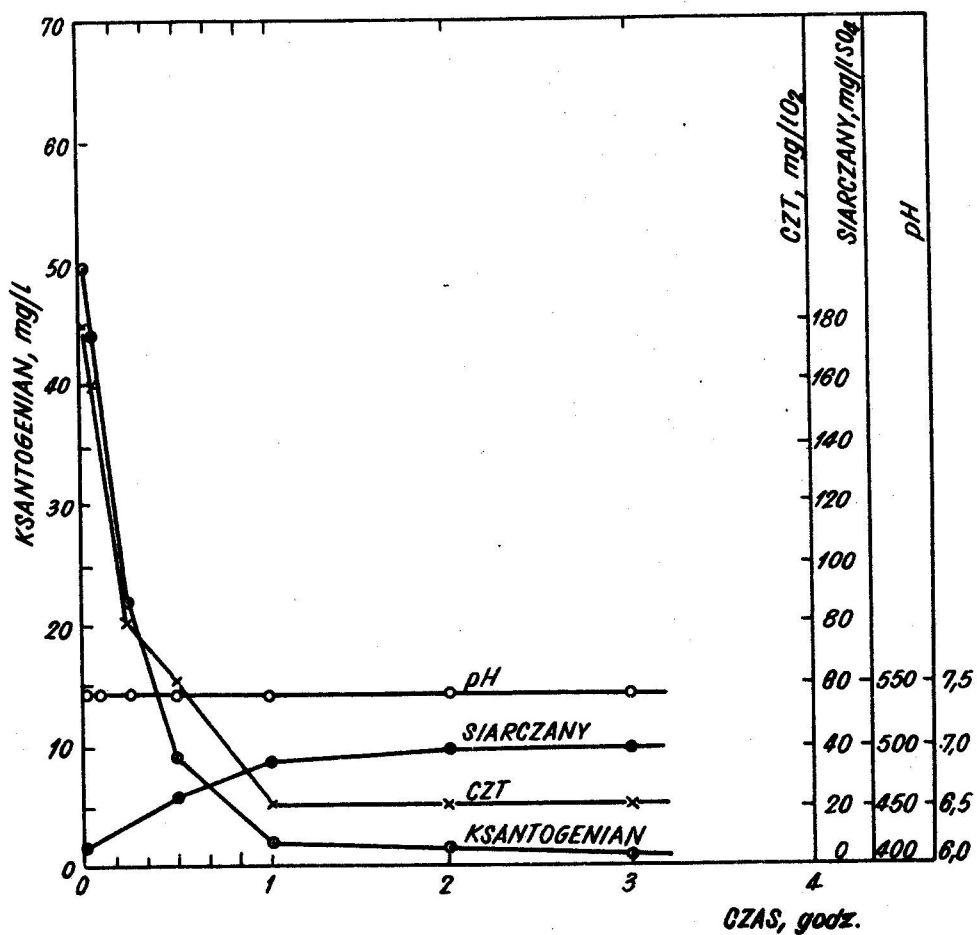
#### Biochemiczna degradacja ksantogenianu etylu w warunkach periodycznego napowietrzania

Otrzymanie osadu czynnego aklimatyzowanego do degradacji ksantogenianu umożliwiło obserwację dynamiki rozkładu ksantogenianu w roztworach o różnych stężeniach początkowych. Ze względów praktycznych związanych z procesem flotacji rud interesujące było poznanie przebiegu rozkładu ksantogenianu w stężeniach 35 do 75 mg/l. Badanie degradacji ksantogenianu w wyższych stężeniach miało dostarczyć informacji przydatnych dla biochemicznej charakterystyki procesu.

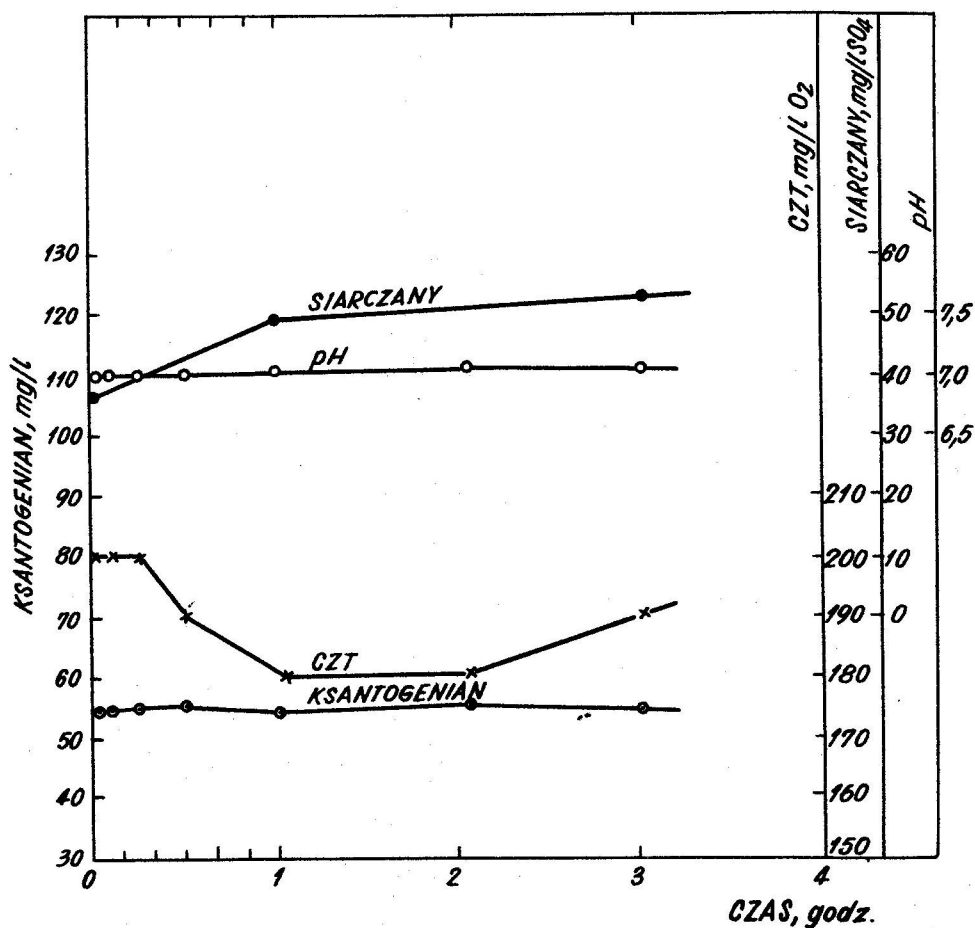
Badania dynamiki rozkładu przeprowadzono w ośmiu seriach doświadczalnych dla stężeń ksantogenianu wynoszących około: 35; 50; 75; 150; 300; 500; 700 i 1000 mg/l. Obserwacje te prowadzono w sposób periodyczny w cyklach 3 do 8 godzinowego napowietrzania i około godziny sedymentacji. Charakterystykę przebiegu procesu degradacyjnego stanowiło spektrofotometryczne oznaczenie stężeń ksantogenianu oraz oznaczenie chemicznego zapotrzebowania tlenu (CZT) i siarczanów w cieczy nadosadowej, suchej masy osadu czynnego i zawartości popiołu w osadzie oraz pH środowiska.

Stwierdzono, że drobnoustroje aklimatyzowanego osadu czynnego w czasie aeracji powodują szybki rozkład ksantogenianu i wzrost stężenia siarczanów w środowisku. Świadczyło to o biochemicznym utlenieniu tego związku. Przebieg tego procesu w sposób przykładowy dla początkowego stężenia 50 mg/l ksantogenianu podaje rys. 3.

Po wykazaniu intensywnej degradacji ksantogenianu w czasie napowietrzania w kontakcie z osadem czynnym należało stwierdzić udział chemicznego rozkładu tego związku. Wiadomo bowiem, że w określonych warunkach pH ksantogenian dość łatwo ulega



Rys. 3. Dynamika biochemicznej degradacji ksantogenianu etylu w stężeniu około 50 mg/l w czasie napowietrzania z osadem czynnym o stężeniu 1760 mg/l



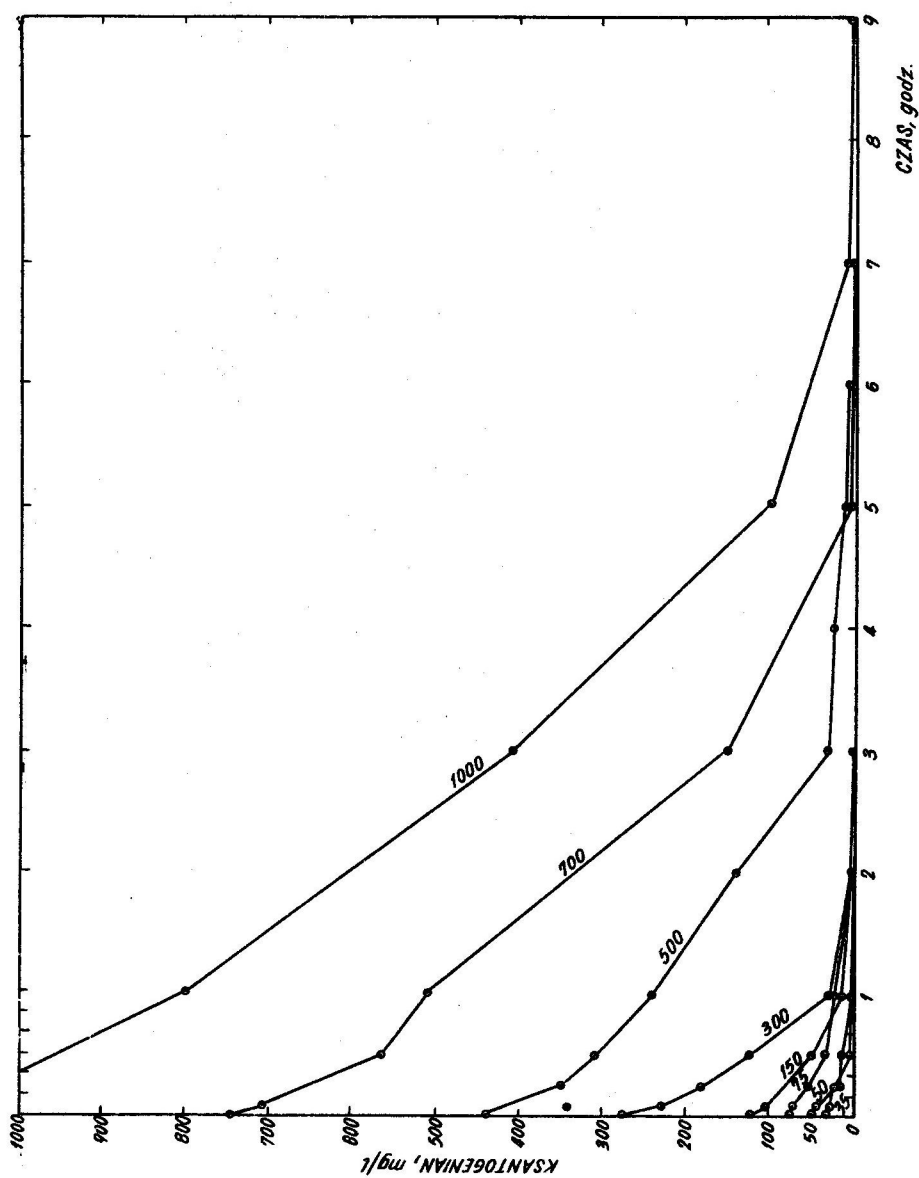
Rys. 4. Napowietrzanie roztworu wodnego ksantogenu etylowo-sodowego w stężeniu około 50 mg/l (próba kontrolna)

hydrolitycznemu rozkładowi na dwusiarczek węgla i alkohol [3]. W tym celu równocześnie z badaniami dynamiki rozkładu ksantogenianu etyloво sodowego napowietrzanego z osadem czynnym - prowadzono próby kontrolne. Polegały one na napowietrzaniu roztworów etylo-ksantogenianu sodowego. W wodzie destylowanej o stężeniach 35; 50; 75; 150; 300; 500; 900 i 1000 mg/l w warunkach pH 7 do 8, zbliżonych do odczynu środowiska obciążonego osadem czynnym. Badania te stwierdziły trwałość ksantogenianu w próbach kontrolnych. W sposób przykładowy demonstruje to rys. 4.

Porównując przebieg rozkładu ksantogenianu napowietrzanego z osadem czynnym oraz zachowanie się ksantogenianu w próbach kontrolnych aeracji bakteryjnie niezaszczepionych wodnych roztworów ksantogenianu (rys. 3 i 4) stwierdzono krańcowo różne zachowanie się badanych układów. Próby kontrolne nie wykazywały praktycznie żadnego obniżenia stężenia ksantogenianu w czasie aeracji. Udowodniło to biochemiczny charakter procesu rozkładu etyloksantogenianu sodu przez osad czynny. Rozkład stężenia 50 mg/l ksantogenianu do wartości szczątkowych w roztworze napowietrzonym z osadem czynnym następował po 45 minutach aeracji, natomiast rozkład roztworu napowietrzanego bez osadu czynnego o początkowym stężeniu 50 mg/l w ogóle w tym czasie nie nastąpił. Obserwacje te także dotyczyły wartości CZT napowietrzanych środowisk.

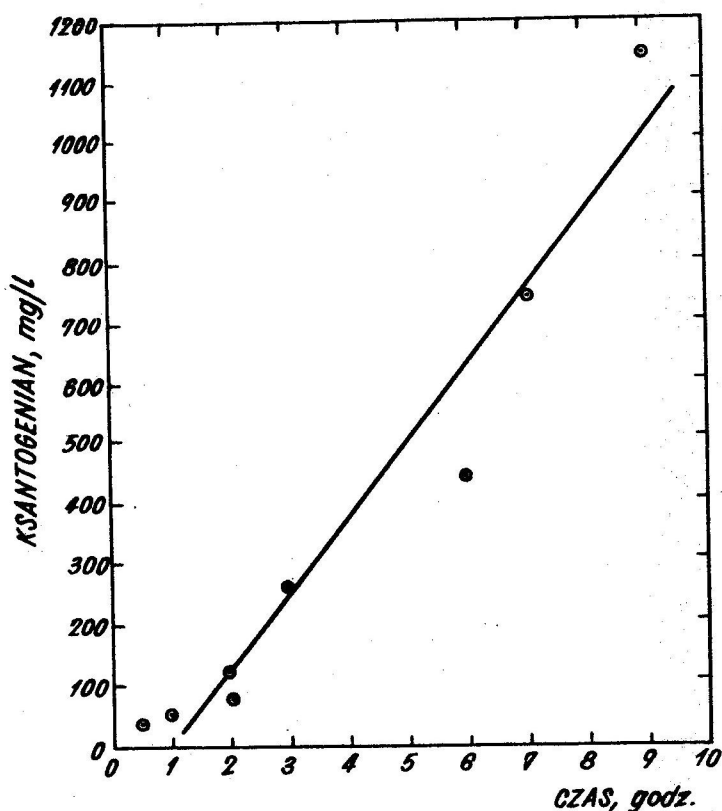
Stężenie siarczanów w próbach napowietrzanych z osadem czynnym zwiększało się w miarę wpływu czasu napowietrzania. Wskazywało to na przebieg procesu pełnego utlenienia produktów pośrednich rozkładu ksantogenianu. Stężenie siarczanu w próbach kontrolnych było stałe. Wykazane wahania tego stężenia wiązano z błędami analitycznymi tego oznaczenia.

Dla wszystkich badań dynamiki rozkładu ksantogenianu przez osad czynny i próbach kontrolnych pH utrzymywało się w granicach 6,0 do 8,1. W próbach napowietrzanych z osadem czynnym w większości przypadków następował niewielki wzrost pH. Stężenie jonów wodorowych w próbach kontrolnych utrzymywało się prawie na stałym poziomie.



Rys. 5. Biochemiczna degradacja ksantogenianu etylowo-sodowego w stężeniu około 35 do 1000 mg/l w czasie napowietrzania z adaptowanym osadem czynnym o zawartości biomasy około 1500 do 2300 mg/l

Przebieg biochemicznego rozkładu ksantogenianu w stężeniu 35 do 1000 mg/l w czasie periodycznego napowietrzania z adaptowanym osadem czynnym w sposób zbiorczy podaje rys. 5. Stwierdzono wyraźną zależność czasu degradacji ksantogenianu do stężeń szczątkowych od początkowego stężenia tego substratu podczas aeracji z osadem czynnym o stężeniu około 1500 do 2500 mg/l biomasy. Zależność tę w sposób graficzny podaje rys. 6. Okazało się, że zależność ta układała się w sposób wynikający z obliczeń teoretycznych [6, 7].



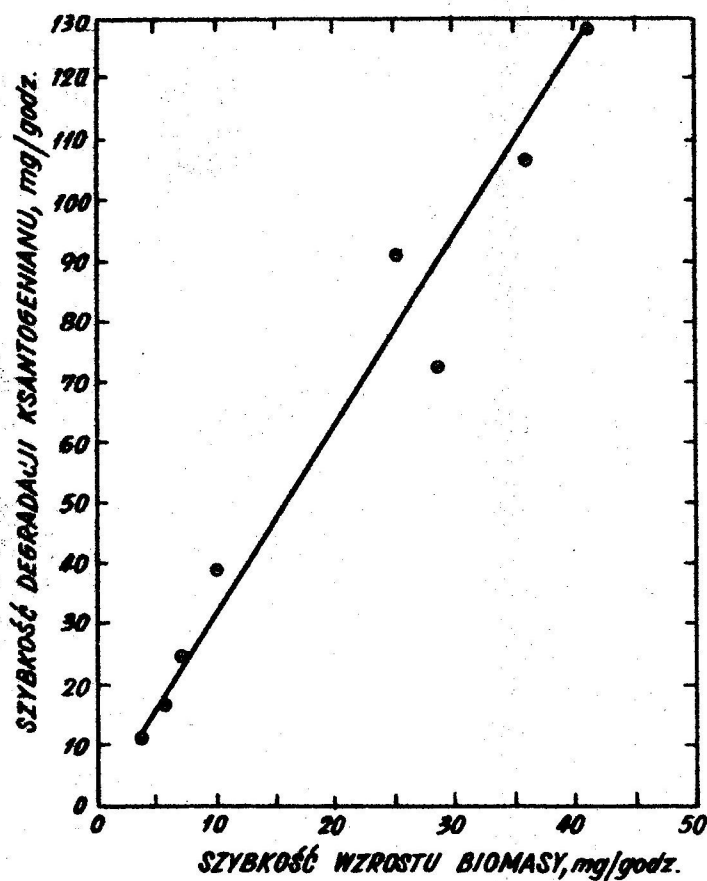
Rys. 6. Zależność czasu degradacji ksantogenianu etylowo-sodowego do stężeń szczątkowych od początkowego stężenia substratu w zakresie od 35 do 1000 mg/l. Stężenie biomasy osadu czynnego od 1500 do 2300 mg/l

Wyniki obserwacji biochemicznego rozkładu ksantogenianu przez osad czynny w warunkach periodycznego napowietrzania umożliwiły przeprowadzenie dyskusji przebiegu tego procesu w oparciu o racjonalne zasady technologii biochemicznej podane przez RICHa [6], ECKENFELDERa i GLOYNA [7]. Matematyczna interpretacja procesu biochemicznego usunięcia ksantogenianu jako funkcji obciążenia osadu czynnego przeprowadzona w oparciu o wyniki doświadczeń periodycznych, umożliwiło jednoznaczne funkcyjne zobrazowanie tego procesu.

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że mimo szerokich zmian intensywności obciążenia osadu czynnego od 0,018 do 0,284 g/g.godz. usunięcie ksantogenianu było wysokie i wynosiło od 0,943 do 0,588. Wartości te są obliczone jako wielkości średnie poszczególnych serii badań rozkładu ksantogenianu. Są więc niższe od rzeczywistego, końcowego usunięcia ksantogenianu. To samo stwierdzenie dotyczy usunięcia CZT. Intensywności obciążenia osadu ładunkiem CZT były nieco mniejsze i wynosiły od 0,084 do 0,209 g/g.godz. Usunięcie CZT wahało się od 0,456 do 0,858.

Stwierdzono, że wielkości przyrostu biomasy osadu czynnego, szybkość wzrostu tej biomasy oraz szybkości rozkładu substratu i CZT były zbliżone do wielkości wynikających z obliczeń teoretycznych [6, 7]. Zależność szybkości wzrostu biomasy od szybkości degradacji ksantogenianu podaje rys. 7.

Przyrosty biomasy wynikające z rozkładu ksantogenianu w poszczególnych seriach badań różniły się niewiele. Stwierdzona wartość średnia z tych obserwacji wynosiła 0,317 g biomasy osadu czynnego z utlenienia 1 g ksantogenianu. Z utlenienia 1 g CZT przyrost biomasy wynosił 0,328 g. Wartości te były niewiele mniejsze od wielkości podanych przez BOGANA i SERVIZI [8, 9] wynikłych z obliczeń termodynamicznych i wynoszących 0,39 g biomasy powstałej z utlenienia 1 g CZT. Uzyskanie mniejszej wydajności biomasy z utlenienia CZT oraz ksantogenianu mogło być spowodowane niedostatkami pierwiastków biogenych, na przykład fosforu w środowisku.



Rys. 7. Zależność szybkości wzrostu biomasy osadu czynnego od szybkości degradacji ksantogenu etylowego w zakresie stężeń 35 do 1000 mg/l tego substratu

Przeprowadzone badania biochemicznego rozkładu ksantogenu przez osad czynny w warunkach periodycznego napowietrzania stwierdzają więc, że etyloksantogenian sodu podlega łatwo biochemicznej degradacji przez adaptowany osad czynny. Biochemiczna degradacja tego związku w roztworze wodnym w kontakcie z bakteriami była wysoka i wynosiła od około 95 do 99%. Konieczny okres napowietrzania ksantogenu zależał od stężeń początkowych tego związku i wynosił od 0,5 do 7 godzin dla badanego zakresu stężeń od 35 do 1000 mg/l ksantogenu. Stwier-

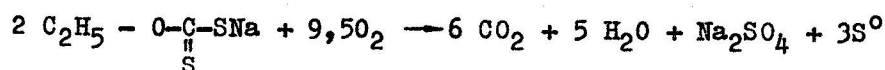


dzono również, że usunięcie CZT w tym czasie aeracji było duże i wynosiło od 72 do około 89% zależnie od początkowego stężenia ksantogenu.

Badania dostarczyły również wstępnych wytycznych technologicznych do prowadzenia tego procesu w praktyce. Jest jednak konieczne, aby wytyczne te zostały sprawdzone w warunkach przepływu ciągłego w pilotującej skali laboratoryjnej i ułamkowo - technicznej. Niniejsze badania nie uwzględniły również wpływu substancji i jonów towarzyszących ksantogenowi w wodach poftotacyjnych. Lukę tę należałoby uzupełnić w badaniu biochemicznego oczyszczania poftotacyjnych wód odpadowych określonego procesu wzbogacania rud.

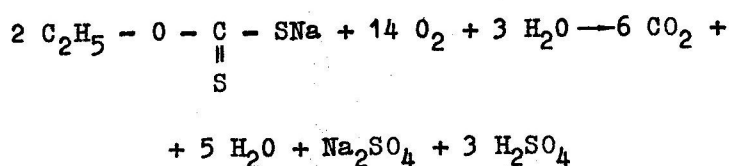
#### Mechanizm biochemicznej degradacji etyloksantogenu sodu

Podczas badań periodycznej aeracji ksantogenu z osadem czynnym zauważono, że po dodaniu dużej dawki ksantogenu do komory napowietrzania osad zaczynał po kilkunastu minutach przybierać zabarwienie jasno żółte, zaś ciecz nadosadowa silnie mętniała. Można było tłumaczyć to zjawisko przez chwilowy niedostatek tlenu w komorze po nagłym wprowadzeniu dużej porcji substratowego ksantogenu. W tych warunkach niedostatku tlenu w środowisku reakcji rozkład ksantogenu wydaje się przebiegać zgodnie z sumarycznym równaniem reakcji niepełnego utlenienia:



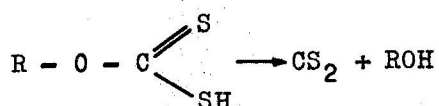
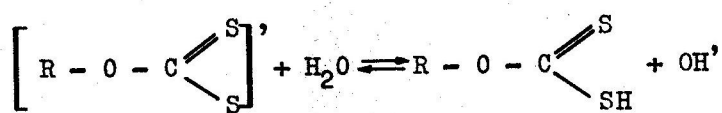
Wskutek niedostatecznej ilości tlenu w tej fazie procesu biochemicznego następowało wydzielenie wodnej, koloidalnej siarki w roztworze i adsorpcja siarki po kłaczkach osadu czynnego. Układ przybierał wspomniany wygląd mlecznożółty.

Można spodziewać się, że rozkład ksantogenu przy pełnym dostępie tlenu w środowisku reakcji utlenienia przebiega zgodnie z ogólnym równaniem:



W tym procesie należy przewidywać występowanie bakterii siarkowych, które utleniają wolną siarkę do kwasu siarkowego. Wyjaśniłoby to wzrost stężenia siarczanów, stale towarzyszący biochemicznemu rozkładowi ksantogenu (rys. 3). Nie obserwowano jednak w większości badań spadku pH środowiska reakcji. Być może kwas siarkowy tworzący się z biochemicznego utlenienia nie powodował obniżenia pH ze względu na silnie zbuforowane środowisko reakcji.

W czasie obserwacji uwiadczał się raczej niewielki wzrost pH. Być może więc, że reakcje biochemicznej degradacji ksantogenu przebiegają odmiennie od hydrolitycznego rozkładu ksantogenu podanego przez DUBIENKOWA [3]:



Hydroliza ksantogenu prowadzi do rozkładu tego związku z wytworzeniem dwusiarczku węgla i alkoholu etylowego w przypadku etyloksantogenu. Towarzyszy temu powstawanie jonu hydroksylowego. Niniejsze badania nie umożliwiają jeszcze przeprowadzania rozważań, czy w przypadku biochemicznego rozkładu ksantogenu dwusiarczek węgla i etanol występują jako produkty pośrednie degradacji ksantogenu.

## STRESZCZENIE

Stwierdzono, że etyloksantogenian ulega łatwo biochemicznemu rozkładowi pod wpływem drobnoustrojów aklimatyzowanego osadu czynnego. Proces ten przebiega podczas napowietrzania środowiska wodnego o pH 7 do 8. Biochemiczna degradacja powoduje 95 do 99% usunięcie ksantogenianu z roztworu. Towarzyszy temu 72 do 89% usunięcie związków organicznych wykazywane przez spadek CZT napowietrzanego środowiska.

Podano sposób otrzymywania aklimatyzowanego osadu czynnego. Mieszane populacje bakteryjne tego osadu mają zdolność wykorzystywania ksantogenianu jako źródła węgla i energii dla budowy biomasy. Przeprowadzono również próbę ogólnego wyjaśnienia mechanizmu bakteryjnego rozkładu ksantogenianu.

Degradację ksantogenianu przez drobnoustroje można wykorzystać do opracowania biochemicznej metody unieszkodliwiania ksantogenianu obciążającego wody odpadowe z procesu flotacji rud. Stężenie ksantogenianu w wodach odprowadzanych do odbiorników wodnych nie powinno przekraczać 0,01 mg/l. Zastosowanie metod biochemicznego oczyszczania powinno zapewnić możliwości należytego oczyszczania wód poflotacyjnych.

Zjawisko drobnoustrojowego rozkładu ksantogenianu prawdopodobnie może być odpowiedzialne za pojawianie się przypadkowych zaburzeń technologicznych w procesie flotacji rud. Zakwity aklimatyzowanych bakterii w zamkniętym obiegu wodnym flotacji, w sprzyjających warunkach, mogą powodować rozkład ksantogenianu - zbieracza rudy siarczkowej. Sprzyja temu odczyn środowiska (pH 7 do 8) oraz napowietrzanie komór flotacyjnych. Przypuszczenie to wymaga jednak doświadczalnego sprawdzenia.

# LITERATURA

- [1] GAUDIN A.M.: "Flotacja" - Wydawnictwo Śląsk, Katowice (1963).
- [2] OKTAWIEC M.: "Problem odczynników flotacyjnych dla rud metali nieżelaznych w PRL" - Polsko-Radzieckie sympozjum "Synteza i zastosowanie odczynników flotacyjnych w procesie wzbogacania rud", Gliwice (1966).
- [3] DUBIENKOW C.B.: "Flotacjonnyje reagenty sobiratieli" Moskwa (1965).
- [4] ŁOSZAKOW T.: "Eksperimentalnoje obosnowanije priedielno dopustimych koncentracij ksantogienata butiłowogo i di-trofosfata kriezolnogo w wodje wodojemow" w "Saniatrnaja ochrana wodojemow ot zagrazlienija promyszliennymi stocznyimi wodami" - Wyd. Medycyna, Moskwa (1965).
- [5] CHMIEŁOWSKI J., CZAJKOWSKI T.: "Biochemiczny rozkład ksantogenu etylowo-sodowego przez adaptowany osad czynny" - w przygotowaniu do druku.
- [6] RICH L.G.: "Unit Processes of Sanitary Engineering" - J. Wiley, New York (1963).
- [7] ECKENFELDER W.W. i GLOYNA E.F.: "Nowe aspekty projektowania biologicznego oczyszczania ścieków" - Gaz, Woda i Technika Sanitarna 40, 89, 276 (1966).
- [8] SERVIZI I.A., BOGAN R.H.: "Free Energy as a Parameter in Biological Treatment" - Amer. Assoc. Civil. Eng. 89, SA3, 17 (1963).
- [9] SERVIZI I.A., BOGAN R.H.: "Thermodynamic Aspects of Biological Oxidation and Synthesis" - J. Water Pollut. Control. Federat. 36, 607 (1964).