

Teresa FARBISZEWSKA*
Jadwiga FARBISZEWSKA-BAJER**

BIOEKSTRAKCCJA SIARKI Z WĘGLA BRUNATNEGO: WPLYW pH PŁYNU ŁUGUJĄCEGO

Zbadano wpływ pH płynu ługującego na intensyfikację procesu bioekstrakcji siarki z węgla brunatnego. Wykazano, że w płynie ługującym o pH 1,0 wylugowaniu uległo 60% S zawartej w węglu brunatnym.

WPROWADZENIE

Prowadząc dalsze badania nad bioekstrakcją siarki z węgla brunatnego, jednego z podstawowych źródeł energii w ostatnich czasach [6], postanowiono zbadać wpływ kwasowości płynu ługującego na wydajność procesu. We wcześniejszych badaniach stwierdzono, że proces bakteryjnego ługowania węgla brunatnego musi być poprzedzony obróbką wstępną [6], w czasie której zostają usunięte związki zasadowe, pochodzące ze złożeń. Obróbka ta wydawała się być konieczna, gdyż proces bioekstrakcji siarki z węgla brunatnego prowadzony był przy użyciu szczepów bakterii *Thiobacillus thiooxidans* i *Thiobacillus ferrooxidans*, których wzrost przebiega najintensywniej przy pH 1,8 -2,2 [1-5]. Wprowadzanie węgla brunatnego do płynów ługujących o pH >1,5 powodowało gwałtowny wzrost pH układów i zahamowanie wzrostu bakterii. Stosowanie wstępnej obróbki węgla wyeliminowało to zjawisko. Wprowadziło jednak dodatkową operację w procesie ługowania [6].

Analiza warunków rozwoju bakterii *T. ferrooxidans* i *T. thiooxidans* [9,10,13-15,17] zasugerowała możliwość stosowania płynu ługującego o pH znacznie niższym od optymalnego dla wzrostu stosowanych bakterii.

Celem przedstawionych badań był taki dobór wartości pH płynu ługującego, jaka wyeliminuje prowadzenie obróbki wstępnej, co w efekcie spowodowałoby znaczne uproszczenie procesu bioekstrakcji siarki z węgla brunatnego.

MATERIAŁY I METODY

W przedstawionych badaniach stosowano węgiel brunatny z odkrywkowej kopalni węgla brunatnego w Turossowie o zawartości siarki ogólnej 0,8% i uziarnieniu 1,0-0,4 mm. Proces ługowania prowadzono przy współudziale autochtonicznych szczepów bakterii *T. thio-*

* Wyższa Szkoła Inżynierska, Instytut Mat.Fiz.Chem., 45-036 Opole

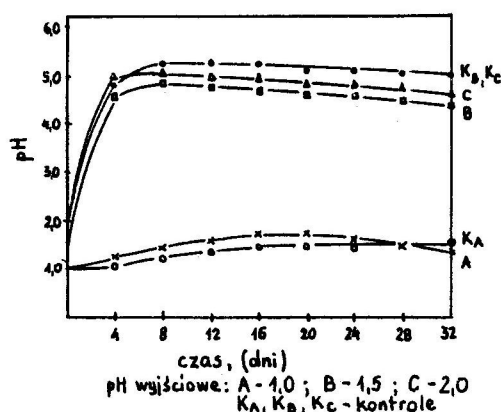
** Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Techniki, 45-365 Opole

oxidans T 1-87 i *T.ferrooxidans* F7-87, hodowanych odpowiednio w pożywkach Waksmana [18] i Silvermana-Lundgrenia [17].

Badanie prowadzono w kolbach Erlenmajera o pojemności 250 cm³, w potrójnych układach pomiarowych, którym odpowiadały potrójne bezbakteryjne układy kontrolne, zawierające tymol jako substancję bakteriostatyczną. We wszystkich przypadkach płynem ługującym była woda destylowana, zakwaszona kwasem siarkowym. Płyn ługujący w układach bakteryjnych zawierał 20% mieszaniny aktywnych hodowli bakterii zmieszanych w stosunku T1-87:F7-87 równym 1:1, zawierających 10⁹ komórek w 1cm³. Płyn ługujący w układach kontrolnych nie zawierał hodowli bakterii. Do kolb pomiarowych wprowadzano po 20g węgla brunatnego i po 100cm³ płynu ługującego, którego wyjściowe pH wynosiło odpowiednio 1,0; 1,5 i 2,0. Procesy prowadzono przez 32 dni w temperaturze 20°C, oznaczając co 4 dni pH płynu ługującego, ilość tlenu pobieranego przez bakterie zawarte w 1cm³ płynu w czasie 1h, (którą przyjęto za miarę aktywności biologicznej bakterii w badanym procesie) oraz zawartość w płynie ługującym jonów Fe²⁺, Fe³⁺, i SO₄²⁻.

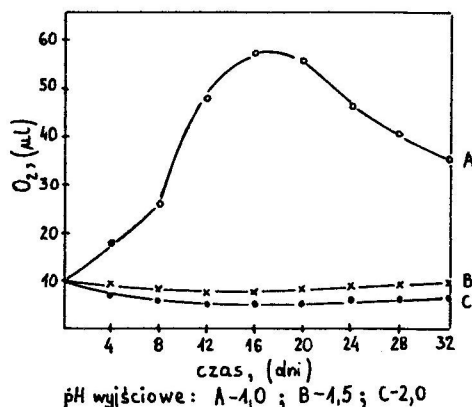
WYNIKI I OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na rys.1. przedstawiono zmiany pH płynów ługujących w czasie trwania procesów ługowania. Z przebiegu krzywych wynika, że w płynie ługującym o wyjściowym pH=1,0 kwasowość w układzie kontrolnym w pierwszych czterech dniach jest stała, w następnych 4



Rys.1. Zmiana pH płynu ługującego w czasie procesu ługowania.

Fig.1. pH change of the leaching medium in the course of the leaching process



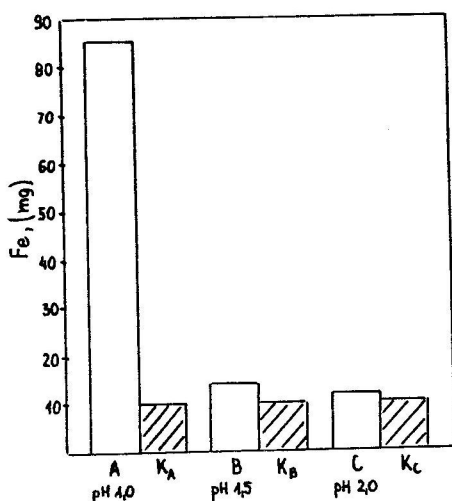
Rys.2. Aktywność biologiczna bakterii podczas ługowania węgla

Fig.2. Biological activity of bacteria during the lignite leaching process

dniach maleje do 1,2 i dalej stopniowo maleje do wartości 1,5, a w układzie bakteryjnym w pierwszych 15 dniach maleje do wartości 1,8, a następnie minimalnie wzrasta. Przebieg zmiany pH płynu ługującego w czasie trwania procesu jest w tym przypadku charakterystyczny dla procesów ługowania prowadzonych przy współdziale bakterii rodzaju

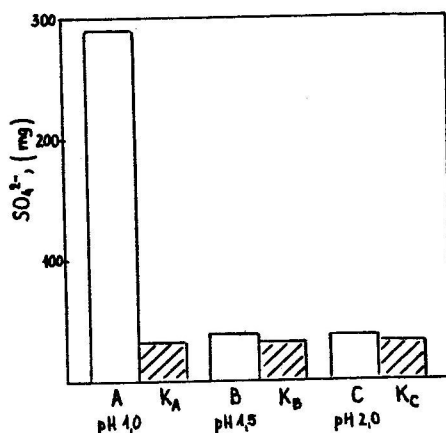
Thiobacillus. W układzie, w którym użyto płynu ługującego o wyjściowym pH=1,5 i 2,0, w pierwszych 4 dniach trwania procesu następował gwałtowny wzrost pH do wartości około 5,0 i w układach bakteryjnych po 16 dniu trwania procesu obserwowano minimalny spadek pH.

Rys.2. przedstawia zmianę aktywności biologicznej bakterii podczas ługowania węgla brunatnego w zależności od pH wyjściowego płynu ługującego. Z przebiegu krzywych wynika, że w płynie ługującym o pH wyjściowym 1,0 aktywność biologiczna bakterii wzrasta osiągając maksimum w 16 dniu trwania procesu, natomiast w płynie ługującym o wyjściowym pH 1,5 i 2,0 aktywność biologiczna początkowo spada i dopiero około 16 dnia trwania procesu minimalnie wzrasta.



Rys.3. Wpływ pH płynu ługującego na bioekstrakcję żelaza z węgla brunatnego

Fig.3. The effect of pH of leaching medium on the bioextraction of iron from lignite



Rys.4. Wpływ pH płynu ługującego na bioekstrakcję SO_4^{2-} z węgla brunatnego

Fig.4. The effect of pH of leaching medium on bioextraction of SO_4^{2-} from lignite

Całkowita ilość żelaza wyługowana z 20g próbki węgla brunatnego w 32-dniowym procesie przedstawiono na rys.3. Z wykresu wynika, że proces bakteryjnego ługowania zachodził jedynie w płynie ługującym o wyjściowym pH 1,0 i bioekstrakcji uległo 60% S zawartej w węglu. W pozostałych płynach ługujących, podobnie jak w układach kontrolnych, wyługowaniu uległo około 7% S i było to ługowanie chemiczne.

Na rys.4. przedstawiono wzrost zawartości jonów siarczanowych w płynach ługujących po 32 dniach trwania procesu. Wyniki przedstawione na rysunku potwierdzają 60% bioekstrakcję siarki w układzie z płynem ługującym o wyjściowym pH=1,0.

Oceniając wpływ wyjściowej kwasowości płynu ługującego na przebieg bioekstrakcji siarki z węgla brunatnego stwierdzono, że płyn ługujący o wyjściowym pH 1,0 jest odpow...

wiedni do prowadzenia procesu bakteryjnego ługowania. Proces ten rozpoczyna się w pierwszych 8 dniach jego trwania, następuje wtedy wyraźny wzrost aktywności biologicznej bakterii (rys.2), a pH układu spada do wartości w granicach 1,3 +1,4 (rys.1.), która jest odpowiednia dla wzrostu stosowanych szczepów bakterii [3,5,7,8]. Stosowanie tego płynu eliminuje równocześnie wcześniejszy proces obróbki wstępnej węgla brunatnego prowadząc do wylugowania 60% S zawartej w węglu. Stosowanie płynów o wyższym pH wymaga wcześniejszej wstępnej obróbki węgla brunatnego, polegającej na usunięciu zasadotwórczych składników skały płonej, gdyż gwałtowny spadek kwasowości układów (rys.1) powoduje zupełne ustanie procesów życiowych bakterii (rys.2.) i obserwowane w tych układach wylugowanie to wyłącznie proces chemiczny (rys. 3. i 4.).

LITERATURA

1. Brock T.D. The Genus *Sulfolobus*, in: "Termophilic Microorganisms and Life at High Temperatures", Springer-Verlag, 1978, p.118-179.
2. Farbiszewska T., Cwalina B., Wilczok T., Nowak A. Bakteryjne ługowanie tytanu z odpadów po przeróbce węgla brunatnego, *Rudy i Metale*, 33, 6, 1988, p.210-213.
3. Farbiszewska T., Cwalina B., Nowak A. Izolowanie bakterii siarkowych z wód gruntowych i nadkładu Okręgu Turoszowskiego, *Rudy i Metale*, 33, 11, 1988, p.422-424.
4. Farbiszewska T., Cwalina B., Nowak A. Ługowanie tytanu z odpadów po eksploatacji górniczej i spalaniu węgla brunatnego przy współudziale bakterii siarkowych wyizolowanych z Okręgu Turoszowskiego, *Rudy i Metale*, 34, 1, 1989, p.8-10.
5. Farbiszewska T., Cwalina B., Nowak A. Adaptacja szczepów bakterii siarkowych wyizolowanych z Okr. Turoszowskiego do materiału ługowanego, *Rudy i Metale*, 34, 12, 1989, p.421-424.
6. Farbiszewska-Bajer J., Farbiszewska T. Bioekstrakcja siarki z węgla brunatnego. Wpływ ziarnistości węgla i temperatury na wydajność procesu, *Fizykochemiczne problemy mineralurgii*, 24, 1991, p.83-95.
7. Farbiszewska T., Wilczok T., Nowakowski L., Cwalina B., Nowak A. Farbiszewska-Bajer J. Bakteryjne ługowanie odpadów po eksploatacji górniczej i spalaniu węgla brunatnego, V etap CPBP 03.08., (Sprawozdanie), Opole, 1990.
8. Farbiszewska T., Wilczok T., Nowakowski L., Cwalina B., Nowak A. Farbiszewska-Bajer J. Bakteryjne ługowanie odpadów po eksploatacji gór. i spalaniu węgla brunatnego, IV etap CPBP 03.08., (Sprawozdanie) Opole, 1989.
9. Gormely L.S., Duncan D.W. Estimation of *Thiobacillus ferrooxidans* concentrations, *Can.J.Microbiol.*, 20 (1974) 1953-55.
10. Karavaiko G.J., Kuznecov S.J., Golomzik A.J. Rola mikroorganizmów w procesach ługowania metali z rud, *Izd. Nauka, Moskwa 1972* (w języku rosyjskim).
11. Kotełko K., Sedlaczek L., Lachowicz T.M. *Biologia bakterii*, PWN W-wa 1979.
12. Kunicki-Goldfinger G.I. *Życie bakterii*, PWN, Warszawa 1982.
13. Landesman J., Duncan D.W., Walden C.G. Oxidation of inorganic sulfur compounds by washed cell suspensions of *Thiobacillus ferrooxidans*, *Can.J.Microbiol.*, 12, 1966, p.957-963.
14. Pivovarova T.A., Karavaiko G.J. Rola *Thiobacillus thiooxidans* w bakteryjnym ługowaniu, *Mikrobiologija*, 43, 1974, p.282 (w języku rosyjskim).

15. Pivovarova T.A., Karavaiko G.J. O funkcji powierzchniowych struktur membranowych *Thiobacillus thiooxidans*, *Mikrobiologija*, 44, 1975, p.209-271 (w języku rosyjskim).
16. Sand W. Ferric iron reduction by *Thiobacillus ferrooxidans* at extremely low pH-values, *Biogeochem.Vol.7.No3*, 1989,
17. Silverman M.P., Lundgren D.G., 1959, Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields, *J.Bacteriol.*77.
18. Waksman S.A., Starkey R.L., 1923, On the growth and respiration of sulphur-oxidizing bacteria, *J.Gen.Physiol.*, p.285.

Farbiszewska T., Farbiszewska-Bajer J., 1992, Bioextraction of sulphur from lignite: pH effect of the leaching medium, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 25 (1992) 77 - 81 (Polish text).

The effect of pH of the leaching medium on the intensification of bioextraction of sulphur from lignite was investigated. It was shown that in the leaching medium of pH 1.0 about 60% of sulphur can be extracted from lignite.