

Elżbieta KONOPKA*

Kazimierz SZTABA*

ZAŁOŻENIA TECHNOLOGICZNE CHEMICZNO-BIOLOGICZNEJ METODY ODZYSKU ŚLADOWYCH IŁOŚCI METALI

Występujący w p.n.-wsch. części Polski pozabilansowy łupek czarny zawiera śladowe ilości wielu cennych gospodarczo metali. Geochemiczne właściwości tego surowca nie pozwalają na ich odzysk przy zastosowaniu klasycznych metod metalurgicznych. Przeprowadzone zostały badania laboratoryjne nad zastosowaniem niekonwencjonalnej chemiczno-biologicznej metody odzysku wybranych metali. Uzyskane wyniki pozwoliły na sformułowanie założeń procesu technologicznego zaproponowanej metody.

1. Wstęp

Znaczna część występujących w Polsce pozabilansowych surowców pochodzenia mineralnego: kopalin i odpadów, charakteryzuje się podwyższoną zawartością niektórych - w tym cennych gospodarczo - metali, w stosunku do średniej zawartości w skorupie ziemskiej [1,2,3,8]. Geochemiczne właściwości tych surowców są tego typu, że odzysk metali przy zastosowaniu klasycznych metod metalurgicznych nie jest technologicznie i ekonomicznie uzasadniony. Z tego też powodu dotychczas w Polsce tego rodzaju surowce nie były brane pod uwagę jako ewentualne źródło pozyskiwania metali na skalę przemysłową.

W warunkach krajowych problem ten może mieć jednak w przyszłości istotne znaczenie. Podjęliśmy więc próbę zastosowania do tego celu niekonwencjonalnej metody wzbogacania, za jaką można uważać proces ługowania chemicznego, wspomaganego działalnością mikroorganizmów.

Proces taki posiada niewątpliwie złożony charakter, gdyż ulegają w nim nałożeniu czynniki związane zarówno z geologiczno-chemicznym zróżnicowaniem warunków środowiskowych określonego surowca, jak też ze

*Instytut Przeróbki i Wykorzystania Surowców Mineralnych AGH
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30.

specyfiką właściwości materii ożywionej. Naszym celem - na obecnym etapie badań, głównie poznawczych - jest potraktowanie tych zagadnień kompleksowo. Za praktyczne kryterium oceny procesu przyjęliśmy uzysk metali.

Przedmiotem badań szczegółowych realizowanych w ramach CPBP 03.08 - był tzw. łupek czarny, będący najbardziej metalonośną odmianą mikrolitofacjalną jednego z występujących w Polsce pozabilansowych surowców omawianego rodzaju.

2. Badania nad efektywnością ługowania śladowych ilości metali występujących w łupku czarnym

Celem badań było opracowanie założeń technologicznych dla metody odzysku śladowych ilości metali zawartych w łupku czarnym z wykorzystaniem ługowania chemicznego, wspomaganego przez udział mikroorganizmów.

W pierwszej kolejności przeprowadziliśmy badania mające na celu scharakteryzowanie materiału doświadczalnego ze względu na jego skład mineralogiczny i chemiczny - ze szczególnym uwzględnieniem metalonośności [7] - oraz mikroflorę autochtoniczną [8]. Badany łupek charakteryzował się przeważającym udziałem części glinokrzemianowej i organicznej, z minimalnym udziałem składników węglanowych (1.30 %). Zawierał ponadto znaczącą ilość pirytu (3.50 %). Występujące w nim metale: U, V, Mo, Ti, Zn, Pb, Cu i inne są rozproszone (zawartości 10^{-3} - 10^{-5} i niższe) zarówno w części mineralnej jak i organicznej, a także w koncentracjach pirytowych, nie posiadają ponadto jednoznacznie określonych form mineralnych. Środowisko łupku w zasadzie sprzyja - przynajmniej do pewnego zakresu koncentracji fazy stałej - intensyfikacji dość zróżnicowanego życia biologicznego, przy czym dominującą formą są bakterie tione.

Uzyskaliśmy wyniki, które świadczą, że badany łupek czarny z chemicznego punktu widzenia może stanowić bardzo korzystny układ ze względu na cel i zakres prowadzonych badań, w szczególności dla praktycznego wykorzystania w przyjętej koncepcji ługowania, produktów metabolizmu bakterii *Thiobacillus ferrooxidans*.

Po stwierdzeniu, że istnieją potencjalne możliwości wykorzystania tego rodzaju ługowania do odzysku występujących w łupku metali [4], przeprowadziliśmy badania szczegółowe nad optymalizacją przyjętego procesu ze względu na uzysk poszczególnych metali, aby określić, jakie są graniczne wartości tego uzysku. Badano efektywność ługowania U, V, Mo oraz w ograniczonym zakresie Zn i Pb, w cyklu 7-miesięcznym w zmiennych warunkach środowiska, określanych przez różne warianty wymiany roztworu ługującego, stopień sterylności materiału ługowanego, regulowanie ilości

bakterii, pH itp. [5,8,9].

Osiągnęliśmy 98 % uzysk Zn, 75 % uzysk U, oraz 50-60 % uzysk pozostałych metali; określone zostały ponadto współzależności pomiędzy zachodzącymi procesami biologicznymi, a osiągniętymi uzyskami, a także wykazano fakty występowania zjawisk niekorzystnych z punktu widzenia efektywności ługowania, które ze względu na ich znaczenie technologiczne stały się przedmiotem badań szczegółowych.

Komplet wyników badań nad efektywnością chemiczno-biologicznego ługowania metali w ciągu siedmiu miesięcy trwania procesu, poddany został analizie liczbowej z zastosowaniem przybliżenia zespołów danych wielowymiarową funkcją liniową z wykorzystaniem metody najmniejszych kwadratów. Została w ten sposób wykazana wysoka ranga czasu trwania eksperymentu oraz krotności wymiany roztworu ługującego. Nie określono natomiast jednoznacznie na osiągniętym etapie rozpoznania procesu, wyboru zmiennej sterującej dla zadania jego optymalizacji.

Niektóre z wariantów badań przeprowadzonych w warunkach stacjonarnych zostały powtórzone w większej skali laboratoryjnej z zastosowaniem cyrkulacji roztworu. Wykazano, że zabieg ten może wydatnie zmniejszyć zakres ingerencji w środowisko ługowania ze względu na racjonalne wykorzystanie naturalnych warunków środowiskowych: chemicznych i biologicznych, przy porównywalnym, a nawet wyższym uzysku - dla U do 85 %.

Jak więc widać, już w badaniach nad efektywnością ługowania udało się zaobserwować i uściślić szereg czynników o znaczeniu technologicznym. Ze względu jednak na docelowy charakter prowadzonych badań - opracowanie założeń proponowanej technologii ługowania metali - ten etap okazał się dalece niewystarczający i okazało się konieczne pogłębienie już wykonanych badań dla wyjaśnienia zasygnalizowanych problemów technologicznych, jak również przebadanie nie branych do tej chwili pod uwagę innych, ważnych czynników, mających istotne znaczenie dla przebiegu procesu.

Pełny zakres badań nad tym zagadnieniem objął następujące czynniki i warunki:

- 1) wpływ uziarnienia,
- 2) wpływ dotowania pirytu,
- 3) dotowanie świeżej zawiesiny bakteryjnej,
- 4) ługowanie chemiczne roztworem $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,
- 5) ługowanie chemiczne (i biologiczne) roztworami pożywek bakteryjnych - próbek sterylnych i naturalnych,
- 6) minimalizowanie zawartości głównego składnika pożywki - FeSO_4 - aż do jego wyłączenia,
- 7) uaktywnienie autochtonicznej mikroflory badanego łupku w celu

- wykorzystania jej w procesie ługowania,
- 8) dotowanie stałych składników pożywki,
 - 9) ługowanie wodą i roztworami H_2SO_4 ,
 - 10) wpływ utlenienia powierzchni na efektywność ługowania,
 - 11) ługowanie w różnych wariantach wymiany roztworu ługującego (bez wymiany, z wymianą połowy objętości, z całkowitą wymianą roztworu ługującego),
 - 12) ługowanie z cyrkulacją różnych roztworów ługujących sprawdzonych w warunkach stacjonarnych,
 - 13) ługowanie grubych warstw łupku (w kolumnach),
 - 14) określenie zjawisk niekorzystnych (badanie mineralogiczne i sorpcyjne) występujących w procesie ługowania bakteryjnego,
 - 15) odzysk metali z produktów ługowania,
 - 16) możliwości utylizacji roztworów potrawiennych.

3. Założenia technologiczne chemiczno-biologicznej metody odzysku śladowych ilości metali

Analiza uzyskanych wyników badań laboratoryjnych prowadzonych w warunkach stacjonarnych oraz symulowanego procesu ciągłego - w różnych warunkach środowiskowych - nad odzyskiem śladowych ilości metali zawartych w łupku czarnym metodą ługowania chemiczno-biologicznego z wykorzystaniem uzdolnień biochemicznych bakterii *Thiobacillus ferrooxidans*, pozwoliła na sformułowanie założeń procesu technologicznego tej metody odzysku.

Wstępna ocena stosunków wodnych i geologiczno-inżynierskich złóż łupków dictyonemowych (1987 r.) wykazała, że w zależności od przyjętej technologii, nie jest wykluczone ługowanie złóż metodą otworową. Możliwe jest także jego udostępnienie i eksploatacja górnicza z prowadzeniem ługowania materiału pod ziemią lub po jego wydobyciu na powierzchnię.

Całość przeprowadzonych badań i rozważań pozwala na przedstawienie następujących założeń realizacji procesu na dużą skalę.

3.1.

Ze względu na wielość istniejących odmian mikrolitofacjalnych o różnej charakterystyce i metaloności, przy zaproponowanym schemacie technologicznym opartym na wynikach badań laboratoryjnych przeprowadzonych dla badanego łupku, należałoby preferować układ obejmujący: górniczą eksploatację kopaliny, a następnie jej przygotowanie, obejmujące:

- ewentualną klasyfikację urobku ze względu na formy występowania i metaloność, a także obecność i koncentrację pirytu,
- rozdrabnianie i klasyfikację ziarnową, przy czym nie muszą to być

klasy tak drobne i jednorodne, jakie używano w badaniach,

- długotrwałe składowanie z ewentualnym przemieszczaniem materiału: odpowiednio długotrwałe składowanie może się okazać skuteczne dla uzyskania wystarczającego stopnia utlenienia powierzchni (w ciągu 2 lat nastąpił wzrost zawartości Fe w postaci utlenionej - z 1.20 do 1.45 % Fe kosztem zmniejszenia zawartości FeS_2).

3.2.

W czasie składowania mogłoby być realizowane ługowanie wodne z wykorzystaniem naturalnych czynników atmosferycznych.

3.3.

Ługowanie według zaproponowanego schematu mogłoby być prowadzone w systemie cykliczno-ciągłym, tzn. poszczególne operacje jednostkowe miałyby charakter ciągły, i to zarówno w odniesieniu do pojedynczego reaktora (lub zwału), jak i do zespołu równolegle ustawionych reaktorów; obieg czynnika ługującego (roztworu) byłby cykliczny.

3.4.

Reaktory, w których będzie prowadzony proces ługowania powinny mieć postać kolumn z półkami z perforowanego tworzywa kwasoodpornego lub - na odwrót - rozległych basenów. Musi być zapewniona w stosunku do powierzchni - mała grubość warstw, gdyż stwierdzono znaczną nierównomierność ługowania metali na niekorzyść warstw głębszych ługowanego materiału. Muszą być również zapewnione dobre warunki tlenowe nawet poprzez zastosowanie aeracji wymuszonej.

3.5.

Ze względu na znaczne zużycie soli żelaza właściwe dla tego rodzaju procesu - należy prowadzić proces tak długo, jak to jest możliwe - z wykorzystaniem ługowania wodnego z roztworem H_2SO_4 , co w warunkach recyrkulacji roztworu może zapewnić - zwłaszcza w technicznej skali procesu - wystarczającą ilość żelaza (Fe^{2+}), dla zachodzenia ługowania chemicznego (Fe^{3+}), oraz naturalne przejście do ługowania bakteryjnego. Stężenie 5 g Fe/dm³ roztworu przyjęto jako graniczne - zapewnia ono niezbędne minimum ilości żelaza dla optymalnych warunków zachodzenia procesu biologicznego.

3.6.

Funkcję regulatora procesów biologicznych będzie pełnił bioreaktor, w którym byłby prowadzony proces regeneracji roztworu ługującego (Fe^{2+} - Fe^{3+}), z wykorzystaniem głównie mikroflory autochtonicznej, ale również i dotowanej, świeżej zawiesiny bakteryjnej *Thiobacillus ferrooxidans* z dodatkiem *Thiobacillus thiooxidans* oraz składników mineralnych w postaci stałej.

3.7.

Ze względu na koncentrację i łatwość ługowania Zn (ewentualnie i

innych metali, zwłaszcza U) w przypadku ługowania wodą i roztworem H_2SO_4 należałoby wydzielić ten metal w początkowym etapie ługowania (ew. także Cu), co pozwoliłoby na bardziej ekonomiczne wykorzystanie sorbentów (ekstrahentów) w końcowej fazie procesu.

3.8.

W przypadku przemysłowego powiększenia skali procesu wskazany i celowy jest "łagodny" sposób jego prowadzenia, przynajmniej w początkowej fazie. Nadmierna intensyfikacja daje wprawdzie efekt doraźny w postaci wyższego uzysku, może jednak stwarzać określone trudności technologiczne, w tym również niekorzystne zmiany powierzchniowe ługowanego materiału.

3.9.

Ingerencja w środowisko ługowania powinna następować dopiero w momencie wyraźnego spowolnienia procesu. Dotyczy to wszystkich istotnych dla procesu czynników: ilości dotowanej zawiesiny bakteryjnej, składników mineralnych - w tym również soli żelaza - zwiększenia prędkości cyrkulacji, aeracji.

3.10.

Z punktu widzenia prognozowania procesu, korzystna jest obecność Fe w formie zredukowanej. Dłuższe jednak utrzymanie się takiego stanu wymagałoby zwiększenia prędkości recyrkulacji roztworu oraz zintensyfikowania pracy bioreaktora (dotowanie zawiesiną).

3.11.

Badania nad bakteryjnym ługowaniem w warunkach stacjonarnych prowadzono przy stosunku fazy stałej do ciekłej 1:10. W badaniach z zastosowaniem recyrkulacji roztworu wykazano, że istnieje możliwość zmniejszenia tak znacznego nadmiaru fazy ciekłej - przy porównywalnej efektywności ługowania - do 1:5. Ta wielkość jest wyjściową do obliczenia intensywności cyrkulacji roztworu w warunkach procesu ciągłego, przy czym należy mieć na uwadze korzystny wpływ nadmiaru fazy ciekłej dla intensyfikacji życia biologicznego. Wykazały go badania nad adaptacją bakterii w środowisku zawierającym łupek. Z drugiej jednak strony - uciążliwości późniejszego odzyskiwania metali z roztworu zwiększają się wraz z jego rozcieńczeniem.

Rozwinięty schemat jakościowy proponowanego układu technologicznego, z uwzględnieniem sformułowanych poprzednio założeń, przedstawia rys.1.

4. Literatura

1. Bareja E., Miecznik I.B., Wołkowicz S.: Metal bearing of selected black shale formations of Poland. In: Symposium "Mineralization of black shales", Kraków 1989.
2. Cwalina B., Zawada Z.: Bioekstrakcja metali z pirytów węglowych w

- obecności mikroflory autochtonicznej materiału ługowanego. Przegląd Górniczy 6, 1988.
3. Farbiszewska T.: Intensyfikacja procesu bakteriynego ługowania metali z odpadów górnictwa węgla brunatnego. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 22, 1988.
 4. Konopka E., Kisielowska E.: Ocena możliwości zastosowania metod biotechnologicznych do odzysku metali rozproszonych występujących w łupkach. Materiały XXII Krakowskiej Konferencji N-T Przeróbki Kopalni, Kraków 1988.
 5. Konopka E., Sztaba K.: Bakteryjne ługowanie metali rozproszonych w występującym w Polsce łupku czarnym. Materiały III Międzynarodowej Konferencji "Technologiczne, techniczno-ekonomiczne i ekologiczne problemy biotechnologii" (w j. ros.), Bułgaria -Pazardżik, 1989.
 6. Kunicki-Goldfinger W., Ostrowski M., Lejczak A.: Mikrobiologiczne ługowanie miedzi w środowisku alkalicznym z kowelinu i odpadów poflotacyjnych. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 22, 1990.
 7. Sztaba K., Konopka E.: Możliwości wykorzystania polimetalicznych łupków uranonośnych jako surowca perspektywicznego przy zastosowaniu niekonwencjonalnych metod wzbogacania. Materiały Sympozjum "Optymalizacja wykorzystania surowców mineralnych w procesach przeróbki i przetwórstwa". Kraków 1988.
 8. Sztaba K., Konopka E., Kisielowska E.: Ługowanie chemiczno-biologiczne metali rozproszonych w łupku czarnym. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 21, 1989.
 9. Sztaba K., Konopka E.: Possibilities of recovery of dispersed metals occurring in black shale using microorganisms. In: Symposium "Mineralization in black shales", Kraków 1989.

ABSTRACT

Konopka E., Sztaba K., 1991. Technological concept of chemical-biological method of recovery of trace amounts of metals. Physicochem. Probl. Miner. Process., 24; 75-82 (polish text)

Black shale occurring in north-eastern part of Poland contains trace amounts of many economically valuable metals. Geochemical properties of this raw material do not permit to recover these metals by applying classical metallurgical methods. Laboratory investigations were carried out on applying non-conventional chemical-biological method of recovery of the chosen metals. The obtained results allowed to elaborate a concept of technical process for the proposed method of the metals recovery.

СОДЕРЖАНИЕ

Конопка Э., Штаба К., 1991. Технологические предпосылки химико-биологического метода извлечения металлов ничтожно малого количества. Физикохимические вопросы обогащения, 24; 75-82.

Встречающийся в северо-восточной части Польши небалансный чёрный сланец содержит ничтожно малое количество многих ценных в хозяйственном отношении металлов. Геохимические свойства этого сырья препятствуют извлечению этих металлов классическими металлургическими методами. В связи с этим в лабораторных условиях были проведены исследования неконвенционального химико-биологического метода извлечения определённых металлов. Полученные результаты позволили сформулировать технологические предпосылки предложенного метода извлечения металлов.