

Beata CWALINA*

Teresa FARBISZEWSKA**

Zofia DZIERŻEWICZ*

BIOEKSTRAKCJA METALI Z PIRYTÓW WĘGLOWYCH W UBOGICH ROZTWORACH ŁUGUJĄCYCH

Znaczna zawartość składników o charakterze alkalicznym w badanych piritach węglowych powoduje wytrącanie się wodorotlenku żelazowego oraz hydroksysiarczanów: żelazowego i bardziej złożonych - jazyotów. Procesowi temu towarzyszy "ucieczka" metali z roztworu ługującego do warstwy osadów. Przeprowadzone badania zmierzały do dobrania płynu ługującego zabezpieczającego układ przed tymi niekorzystnymi procesami. Zastosowano ubogie media ługujące uwzględniające zapotrzebowanie bakterii *T. ferrooxidans* na azot i fosfor oraz odpowiednią kwasowość środowiska. Określono ilości H_2SO_4 konieczne dla przeprowadzenia stabilizacji pH układu ługującego.

1. Wprowadzenie

Obserwowane w ostatnich latach zmniejszanie się zawartości metali w eksploatowanych rudach przy równoczesnym wzroście złożoności ich składu mineralnego, a także konieczność ochrony środowiska naturalnego doprowadziły do podjęcia badań nad możliwością stworzenia bezodpadowych i małoodpadowych technologii zapewniających kompleksowe zagospodarowanie złóż mineralnych. Wydaje się, że jedną z szans realizacji tych zadań jest wykorzystanie biogeotechnologii zajmującej się ekstrakcją metali z rud, koncentratów, skał i roztworów pod wpływem oddziaływania mikroorganizmów lub ich metabolitów (Karawajko i wsp. 1989). W ostatnich latach coraz częściej prezentowany jest pogląd, że połączenie metod mikrobiologicznych, chemicznych i technicznych umożliwi powstanie nowych, efektywnych technologii pozyskiwania metali - tak z pozabilansowych lub trudno-dostępnych rud, jak i wielu materiałów odpadowych.

* Śląska Akademia Medyczna, Katedra Biochemii i Biofizyki, 41200 Sosnowiec

** Wyższa Szkoła Inżynierska, Inst. Mat. Fiz. Chem., Zakł. Chemii, 46056 Opole

Jednym z materiałów odpadowych, które mogłyby stanowić potencjalny surowiec w procesie bakteriynego ługowania, są tzw. piryty węglowe, powodujące zakwaszenie wód gruntowych i gleb oraz skażenie ich metalami ciężkimi (Hycnar, 1985; Cwalina i Zawada, 1988; Cwalina i Dzierżewicz, 1989; Cwalina i Farbiszewska, 1989). Stwierdzono także, że w przypadku obecności w tych odpadach większych ilości ankerytu $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{CO}_3]_2$ oraz kaolinitu $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ następuje alkalizacja układu ługującego, co prowadzi do wytrącania się osadów wodorotlenku żelazowego oraz hydroksy-siarczanów: żelazowego i bardziej złożonych - jarozytów (Cwalina i wsp., 1989; Cwalina i Farbiszewska, 1989). Procesowi temu towarzyszy "ucieczka" metali z roztworu ługującego do warstwy osadów, jednak mechanizm tego zjawiska nie jest znany.

Badania przedstawione w niniejszej pracy zmierzały do dobrania takiego składu chemicznego płynu ługującego, który w możliwie największym stopniu zabezpieczałby układ przed tymi niekorzystnymi procesami.

2. Materiały i metodyka

W przeprowadzonych procesach ługowania wykorzystano drugą partię piritów węglowych IIa, uzyskanych dzięki uprzejmości Dyrekcji Elektrowni "Siersza" w Trzebini - Sierszy. W doświadczeniach wykorzystano materiał o rozdrobnieniu <10mm. Przed rozpoczęciem ługowania próbki piritów sterylizowano w suszarce w temperaturze 100°C przez okres 1 godz. w trzech kolejnych dniach.

Doświadczenia prowadzono przy wykorzystaniu autochtonicznego szczepu bakterii *T. ferrooxidans* FP1-87 wyizolowanego z piritów węglowych (Cwalina i Farbiszewska, 1989).

Jako roztwory ługujące w poszczególnych wariantach doświadczeń stosowano media, których skład chemiczny zamieszczono w tabeli 1.

Przed rozpoczęciem zasadniczych doświadczeń przeprowadzono próbę określenia ilości kwasu siarkowego, koniecznej dla neutralizacji alkalicznych składników piritów węglowych IIa i stabilizacji pH układu na zadanym poziomie (pH=1,9). Badania przeprowadzono w zlewkach umieszczonych na mieszadłach magnetycznych. Do zlewek wprowadzono 100, 150, 300, 350, 600 i 750 cm³ roztworu ługującego 5K oraz odpady w takiej ilości, aby uzyskać gęstość pulpy 5% wag./obj. Co 0,5 godziny mierzono pH pulpy. Wzrost pH kompensowano przez wkraplanie z biurety 9M roztworu H_2SO_4 aż do uzyskania pH=1,9. Procedurę powtarzano do momentu, kiedy wymagana kwasowość utrzymywała się przez 3 godziny. Sumaryczną ilość kwasu wprowadzonego przy odpowiedniej objętości roztworu ługującego dla uzyskania stabilnego pH układu należy traktować jako wskazaną dla zainicjowania

Tabela 1. Skład roztworów wykorzystywanych w procesach bakteriynego ługowania pirytów węglowych IIa

Składnik mineralny	Stężenie w roztworze ługującym [g/dm ³]					
	5K	W	WH ⁺	R1	R2	R3
H ₂ O dest. ad 1dm ³	+	+	+	+	+	+
H ₂ SO ₄ 10N ad pH=1,9	+	-	+	+	+	+
FeSO ₄ ·7H ₂ O	24,5	-	-	-	-	-
(NH ₄) ₂ SO ₄	3,0	-	-	0,2	0,4	0,4
KCl	0,1	-	-	-	-	-
K ₂ HPO ₄	0,5	-	-	0,02	0,02	0,04
Ca(NO ₃) ₂	0,01	-	-	-	-	-
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5	-	-	-	-	-

+ składnik obecny

- składnik nieobecny

i efektywnego przebiegu procesu ługowania pirytów węglowych IIa oraz innych partii tych odpadów, wykazujących zwiększoną koncentrację minerałów o charakterze alkalicznym.

Procesy ługowania prowadzono w kolbach Erlenmeyer'a pojemności 250 cm³, umieszczonych na wytrząsarce laboratoryjnej typ 317, przy temperaturze 21±2°C. Do kolb wprowadzano 5g pirytów węglowych IIa i wlewano 100 cm³ poszczególnych roztworów ługujących oraz dodatkowo 0,5 cm³ roztworu H₂SO₄ (1:1) - dla stabilizacji układu. Pulpe szczepiono aktywną kulturą bakterii *T. ferrooxidans* FP1-87 do uzyskania ilości 10⁶ komórek w 1 cm³ płynu ługującego. Równolegle prowadzono ługowanie w układach kontrolnych bez bakterii, do których dodawano 1g tymolu jako substancji bakteriostatycznej. Doświadczenia realizowano w trzech seriach. Po 20 dniach ługowania pobierano próbki płynu ługującego do oznaczeń chemicznych.

Badania dynamiki ługowania pirytów węglowych IIa prowadzono w warunkach opisanych wyżej, stosując roztwory ługujące: 5K, WH⁺ i R1, w układach nie stabilizowanych oraz stabilizowanych przez dodatek kwasu siarkowego. Co 4 dni pobierano po 5 cm³ płynu do oznaczeń, uzupełniając ubytek odpowiednim, świeżym roztworem ługującym.

Oznaczenia zawartości metali w roztworach ługujących wykonano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, wykorzystując spektrofotometr typ SP-1900 firmy PYE-UNICAM. Całkowita zawartość żelaza w roztworach oznaczano metodą rodankową. Metody te zastosowano także do oznaczania zawartości metali w pirytach węglowych.

Analizę mineralogiczną badanych odpadów przeprowadzono na dyfraktometrze rtg firmy Rigaku, wykorzystując promieniowanie $\lambda_{Cu,K\alpha}$ przy zastosowaniu filtra niklowego. Do analizy przygotowano próbki o rozdrobnieniu $<0,3\text{mm}$. Pomiary pH wykonywano przy użyciu pH-metru typ N-517 firmy MERA-ELWRO oraz elektrody kombinowanej.

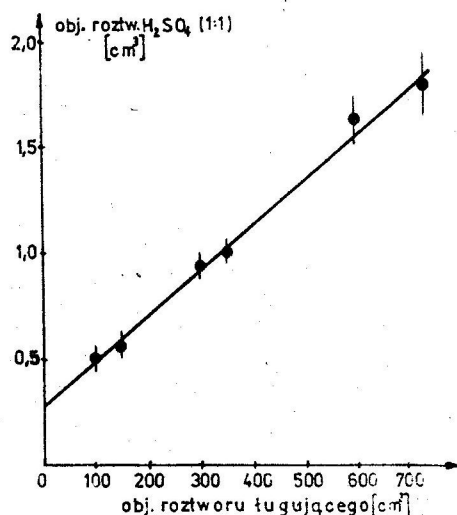
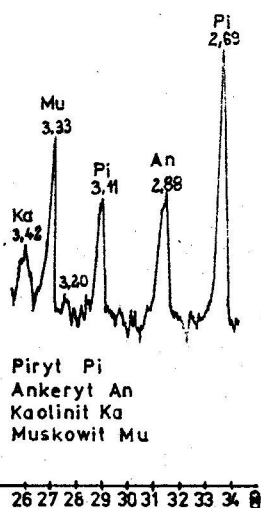
3. Wyniki

Wyniki analizy chemicznej ługowanej partii piritów węglowych IIa zamieszczono w tabeli 2, natomiast wyniki przeprowadzonej analizy mineralogicznej przedstawiono na rysunku 1.

Z rysunku 1 wynika, że badane odpady zawierają takie minerały jak: pirit FeS_2 , ankeryt $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{CO}_3]_2$, kaolinit $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ oraz muskowit $\text{K}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$. Z uwagi na obecność zwłaszcza ankerytu w ługowanym materiale konieczne jest wprowadzenie pewnej ilości kwasu siarkowego do układu jeszcze przed rozpoczęciem właściwego procesu. Ilość tę można określić z wykresu przedstawionego na rysunku 2, na którym naniesiono średnie wyniki uzyskane z badania 8-20 prób zawierających określoną objętość roztworu ługującego, przy zachowaniu gęstości pulpy 5% wag./obj. Stwierdzono, że do układu zawierającego 100 cm^3 roztworu ługującego należy wprowadzić 0,5 cm^3 9M roztworu H_2SO_4 . W tabeli 3 zamieszczono stężenia wybranych metali, ulegających ekstrakcji w wyniku bakteryjnego i bezbakteryjnego ługowania piritów węglowych w poszczególnych roztworach ługujących.

Tabela 2. Zawartość wybranych pierwiastków w piritach węglowych IIa

Pierwiastek		Zawartość w materiale [g/kg]		
		zakres		średnia
krzem	Si	56,9	- 71,2	64,1
glin	Al	26,3	- 38,8	22,6
wapń	Ca	20,4	- 27,2	23,8
magnez	Mg	13,8	- 18,3	16,1
żelazo	Fe	112,9	- 183,5	148,2
mangan	Mn	0,2	- 0,5	0,35
miedź	Cu	<0,1	-	<0,1
ołów	Pb	0,1	- 0,2	0,15
kobalt	Co	<0,1	-	<0,1
nikiel	Ni	0,2	- 0,4	0,3
tytan	Ti	0,5	- 0,8	0,65
antymon	Sb	0,1	- 0,2	0,15
cynk	Zn	0,3	- 0,5	0,4
siarka	S	154,3	- 171,0	162,7
popiołowość, %				40,1



Rys.1. Skład mineralny pirytów węglowych Ila

Fig.1. Mineral composition of coal pyrites Ila

Rys.2. Objętość 9M H₂SO₄ koniecznego dla stabilizacji pH pulpyFig.2. Volume of 9M H₂SO₄ necessary for stabilization of pulp pH

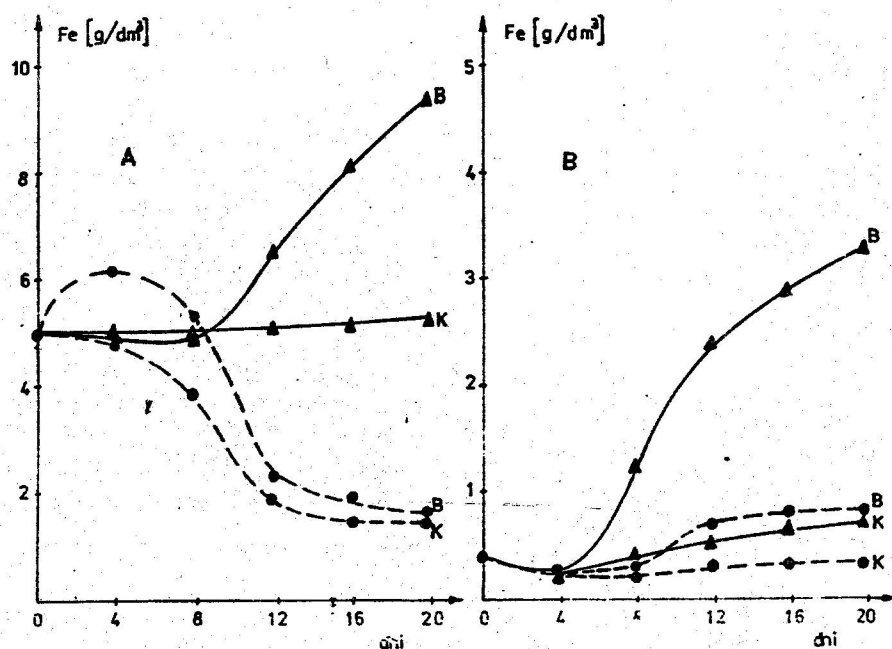
Tabela 3. Efektywność ługowania metali z pirytów węglowych Ila w różnych roztworach ługujących

Roztwór ługujący	Obecność bakterii	Stężenie metali w roztworze [mg/dm ³]				
		Fe	Zn	Al	Ni	Co
5K	+	9400,0	2,9	373,0	2,8	1,2
	-	5200,0	1,3	290,0	2,0	0
W	+	450,0	0,6	64,0	0,1	0
	-	250,0	0,5	38,5	0	0
WH ⁺	+	3300,0	0,9	104,0	2,3	0,2
	-	650,0	0,7	59,1	0,2	0
R1	+	4200,0	2,3	183,0	4,4	0,6
	-	645,0	0,7	60,0	0,2	0
R2	+	4000,0	2,2	131,0	4,0	0,5
	-	640,0	0,7	58,3	0,1	0
R3	+	4100,0	2,2	126,0	3,8	0,5
	-	640,0	0,7	58,5	0,1	0

+ układ szczepiony bakteriami T. ferrooxidans FP1-87
 - układ sterylny, bez bakterii

Dane zawarte w tabeli 3 wykazują, że przyrosty stężenia metali odpowiadające oddziaływaniu samych bakterii na ługowany materiał (różnice między efektywnością procesów zachodzących z udziałem bakterii i w sterylnych układach kontrolnych są największe w środowisku uboższego roztworu ługującego R1, zawierającego jedynie 0,2g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (tj. 3mM NH_4^+) oraz 0,02g K_2HPO_4 (tj. 0,1mM HPO_4^{2-}) w 1dm³ wody destylowanej zakwaszonej kwasem siarkowym do pH=1,9. Ze względu na koszty procesu, jak również możliwość zmniejszenia efektu wydzielania się wodorotlenków i hydroksy-siarczanów żelaza w tym roztworze - postanowiono go stosować w kolejnych doświadczeniach jako medium stwarzające optymalne warunki bioekstrakcji metali z perytów węglowych IIa. Wyniki zawarte w tabeli 3 wykazują także, że niektóre metale ulegają wylugowaniu z tego materiału nawet w obecności wody destylowanej (W), co potwierdza relacje o wyjątkowo negatywnym wpływie składowania badanych odpadów na glebę i wody gruntowe. Obecność bakterii intensyfikuje ten proces ok. 2-krotnie. Jeśli środowisko staje się bardziej kwaśne - procesy ługowania (zwłaszcza bakteryjnego) ulegają dodatkowemu przyspieszeniu, czemu sprzyja także obecność katalitycznych ilości jonów NH_4^+ i HPO_4^{2-} . Nadmierna ich zawartość w roztworze ługującym (stężenia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i K_2HPO_4 odpowiednio powyżej 0,2 g/dm³ i 0,02 g/dm³) powoduje zmniejszenie efektywności bioekstrakcji metali z badanych odpadów.

Dynamikę ługowania perytów węglowych IIa w roztworach 5K, WH⁺ i R1 nie stabilizowanych oraz stabilizowanych dodatkiem H_2SO_4 oceniano w oparciu o badanie stężenia żelaza w w/w mediach ługujących. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 3. Przebieg krzywych obrazujących zmiany stężenia żelaza całkowitego w roztworze 5K wykazuje, że w układach nie poddanych stabilizacji następuje zmniejszenie się zawartości tego metalu w płynie ługującym. Wprowadzenie do układu odpowiedniej ilości kwasu siarkowego powoduje wzrost stężenia jonów żelaza w roztworze, zwłaszcza szczepionym bakteriami. Na rysunku 3b przedstawiono krzywe obrazujące przebieg ekstrakcji żelaza z badanych odpadów w środowisku zakwaszonej wody destylowanej (WH⁺) oraz tej samej wody zaszczonej bakteriami *T. ferrooxidans* FP1-87. Stwierdzono, że do 4 dnia trwania procesu następuje nieznaczne zmniejszenie stężenia jonów żelaza we wszystkich układach. Stężenie to nie ulega później zmianie w nie stabilizowanym układzie kontrolnym (bez bakterii) lub słabo rośnie w nie stabilizowanym układzie szczepionym bakteriami oraz w stabilizowanym układzie kontrolnym. Intensywny wzrost ilości żelaza w zakwaszonej wodzie destylowanej (WH⁺) stwierdzono w przypadku stabilizowanych układów szczepionych bakteriami *T. ferrooxidans* FP1-87.



— układy stabilizowane

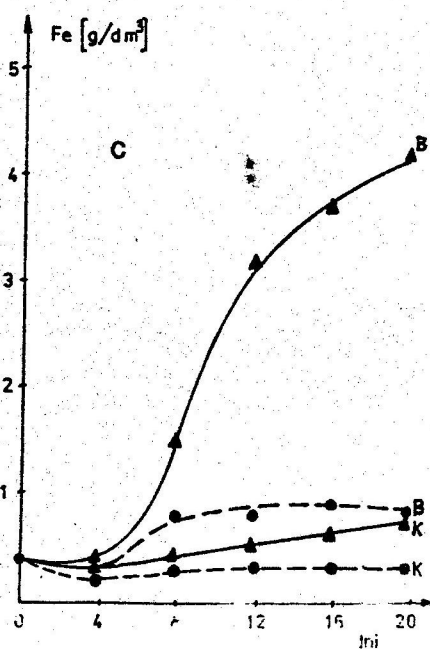
--- układy niestabilizowane

B - roztwory szczepione bakteriami ferrooksydans F26-77

K - sterylne roztwory kontrolne

Rys.3 Dynamika ługowania żelaza z pirytów węglowych IIa w roztworach: (a) SK; (b) WH⁺; (c) R1;

Fig.3 Dynamics of iron leaching from coal pyrites IIa in solutions: (a) SK; (b) WH⁺; (c) R1;



Подобные происходят изменения содержания железа при выщелачивании пиритов углеродных IIa в бедном растворе R1 (рис.3c) с тем, что интенсивность биодобывания железа в системах стабилизированных добавлением кислоты сероводородной является больше, чем это было в случае при выщелачивании испытываемых отходов в закисленной водной дистиллированной (рис.3b).

Подводя итоги полученные результаты можно утверждать, что в процессах биодобывания пиритов углеродных с увеличенной концентрацией компонентов щелочных следует использовать бедный раствор, в котором концентрации ионов NH_4^+ и HPO_4^{2-} не превышают соответственно 3 мМ и 0,1 мМ, а также проводить предварительную стабилизацию кислотности системы (pH=1,9) при помощи добавки H_2SO_4 .

Работа выполнена в рамках ЦБП 03.08.

Literatura

- Cwalina B., Dzierzewicz Z. (1989) Prz.Gór. 45(5), 20
 Cwalina B., Farbiszevska T. (1989) Fizykochem. Probl. Mineralurgii, 21, 201
 Cwalina B., Zawada Z. (1988) Prz.Gór. 44(6), 10
 Cwalina B., Zawada Z., Dzierzewicz Z. (1989) Prace Naukowe Politechniki Wrocławskiej. Seria: Konferencje, Nr 14. Wrocław, s.88
 Hycnar J. (1985) Gospodarka Paliwami i Energia, 1, 1
 Karawajko G.I., Rossi G., Agate A., Grudew S., Awakjan Z.A. (1989) Biogeo-technologie Miedzi. UNEP, Moskwa

Abstract

Cwalina B., Farbiszevska T., Dzierzewicz Z., 1990. Bioextraction of metals from coal pyrites in poor leaching solutions. Physicochemical Problems of Mineral Processing. 22; 153-160 (polish text)

Considerable content of alkaline components in coal pyrites being investigated causes the precipitation of ferric hydroxide and iron hydroxy sulphates as well as more complex jarosites. This process is accompanied by "escape" of metals from leaching solution to precipitate layer. The investigations were carried out in order to select the leaching liquid to prevent these unfavourable processes in leaching system. Poor leaching media, considered the demand of T.ferrooxidans on nitrogen and phosphorous and appropriate acidity of environment, were used. Quantities of H_2SO_4 necessary for pH stabilization in leaching solutions, were also determined

СОДЕРЖАНИЕ

Б. Цвалина, Т. Фарбисевска, З. Дзержевич. 1990. Биодобывание металлов из углеродных пиритов в бедных выщелачивающих растворах. Физикохимические вопросы обогащения. 22; 153-160.

Значительное содержание щелочных компонентов в исследованных углеродных пиритах вызывает осаждение гидроксида железа и гидроксисульфатов: железа и более сложных - ярозитов. Этот процесс сопровождается "бегством" металлов из выщелачиваемого раствора в слой осадков. Проведенные исследования стремились к подбору выщелачивающей жидкости обеспечивающей систему против этих невыгодных процессов. Применены бедные растворы, принимая во внимание требование азота и фосфора через T.ferrooxidans, как и соответствующую кислотность среды. Определено количество H_2SO_4 необходимое для проведения стабилизации pH выщелачивающей системы.