

M. CHWISTEK, J. CHMIEŁOWSKI, J. KAIUS

Zakład Biochemii i Pracownia Izotopowa,
Uniwersytet Śląski, Katowice

J. ŁACZNY

Instytut Kształtowania Środowiska, Katowice

BIOCHEMICZNE ŁUGOWANIE URANU Z WĘGLOWYCH POPIOŁÓW LOTNYCH

Ługowanie metali powodowane przez bakterie rodzaju Thiobacillus polega na biochemicznym utlenianiu minerałów siarczkowych lub tlenkowych przy współudziale jonów żelaza [1,2]. Tworzą się przy tym związki rozpuszczalne, głównie siarczany, które mogą być wykorzystywane w dalszych procesach hydrometalurgicznych do odzysku metali. Obecnie w praktyce przemysłowej stosuje się bakteryjne ługowanie miedzi i innych metali z niskoprocentowych rud siarczkowych. Przeprowadzono też badania, które dały podstawę procesowi biochemicznego ługowania uranu z zastosowaniem bakterii Thiobacillus ferrooxidans [1,2,3,4]. Proces ten prowadzi się również w skali przemysłowej, w warunkach gdy obok rudy uranowej występują również minerały siarczkowe.

Interesujące wydawało się zastosowanie bakterii Thiobacillus ferrooxidans do ługowania uranu z materiałów o niewielkiej zawartości tego pierwiastka. W niniejszej pracy podjęto próbę wykorzystania do tego celu popiołów lotnych węgla brunatnego i kamiennego zawierających uran w ilościach śladowych obok innych radionuklidów [5].

Celowe również było przeprowadzenie badań, które mogły wykazać wpływ substancji zawartych w popiołach lotnych na proces biochemicznego ługowania uranu. Umożliwiły to modelowe ługowania uranu z uranitu.

Materiały i metody

Preparaty i odczynniki

Azotan uranylu, Jonson Matthey, London. NH_4NO_3 cz.d.a., Reachim.
Arsenazo III cz.d.a., Reachim, Fosforan trójbutylu (TBP), Fluka. Per-

mafluor I, Packard. Pozostałe odczynniki cz.d.a. produkcji PCH. Uranit z Jachymowa.

Popioły lotne z węgla brunatnego pochodziły z elektrowni Turów i zawierały 10,5 μg U/g popiołu, natomiast popioły lotne z węgla kamiennego pobrano z elektrowni Siersza i zawierały 13,0 μg U/g popiołu. Wielkość ziarna tych popiołów odpowiada około 0,01 mm. Oznaczenia zawartości uranu w popiołach wykonano metodą fluorymetryczną w Zakładzie Analitycznym Instytutu Badań Jądrowych w Warszawie-Zeraniu.

Aparatura i sprzęt

Licznik scyntylacyjny, Packard 3230. Spektrofotometr Spekol, Carl Zeiss Jena, Fiolki scyntylacyjne szklane, Packard. pH-metr N511, Mera-Elmat, z elektrodą szklaną kombinowaną SAGF/207.

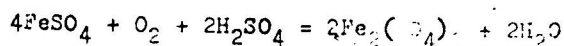
Modowla bakterii

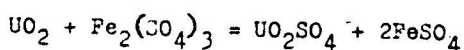
W niniejszej pracy stosowano szczep bakterii Thiobacillus ferrooxidans izolowany z wód kopalni węgla kamiennego. Bakterie te hodowano w pożywce SILBERMANA-LUNGRENA [6] o składzie: NH_4SO_4 - 3g; KCl - 0,1 g; K_2HPO_4 - 0,5 g; $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ - 0,5 g; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ - 0,01 g; $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ - 44,2 g; H_2SO_4 1N - 10 ml na litr wody. Pożywkę zakwaszono 1 N H_2SO_4 do pH 2,3.

Modowę prowadzono w temperaturze 30°C w kolbach szklanych zawierających 1 l pożywki. Co 6 do 8 dni, gdy pożywka przybierała zabarwienie brunatno-czerwone kulturę pasozowano. Przeszczepiano przy tym 50 ml zawiesiny bakterii do świeżego podłoża. W trakcie hodowli liczone bakterie metodą hemocytometru w komorze Thoma. Kulturę Thiobacillus ferrooxidans stosowano do zaszczepiania zawiesiny popiołów lotnych gdy liczba bakterii w 1 ml wynosiła $5 \cdot 10^7$.

Biochemiczne ługowanie uranu

Proces ługowania przebiegał zgodnie z reakcją ogólną [2], w której bakterie T. ferrooxidans powodowały regenerację siarczanu żelazowego, jako utleniacza dwutlenku uranu do rozpuszczalnego w wodzie siarczanu uranylu:





Komory doświadczalne o pojemności 3 l zawierały: 1,5 l pożywki mineralnej, 150 g popiołów lotnych lub 0,45 g uranitu oraz 50 ml zawiesiny bakterii. Do jałowych komór kontrolnych nie dodawano bakterii, wprowadzono natomiast małe ilości tymolu o działaniu bakteriobójczym. W trakcie biochemicznego ługowania uranu, które trwało od 12 do 34 dni komory napowietrzano. Co 2 do 3 dni pobierano próby do oznaczeń zawartości uranu w cieczy. Jednocześnie korygowano za pomocą kwasu siarkowego wzrastające pH od wartości około 2,3.

Oznaczanie ługowanego uranu

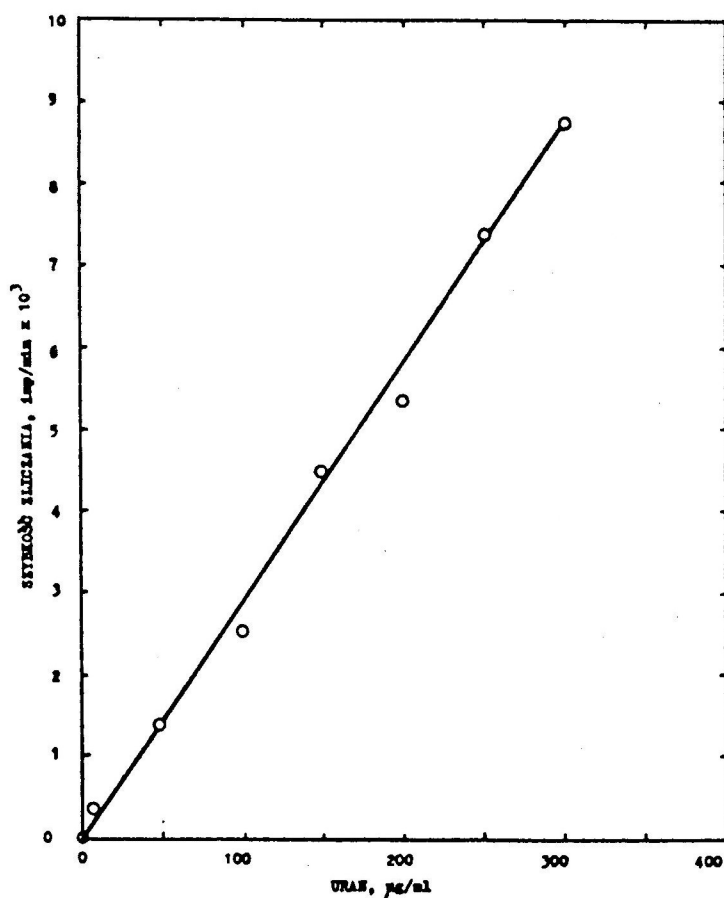
Uran ługowany z popiołów lotnych oznaczano metodą spektrofotometryczną stosując reakcję barwną z Arsenazo III[7], a także metodą radiometryczną. Natomiast uran wyługowany z uranitu oznaczano wyłącznie radiometrycznie z użyciem techniki ciekłych scyntylatorów.

Pierwsza faza oznaczenia analitycznego była jednakowa dla obu metod od momentu ekstrakcji uranu do fazy organicznej. Do prób oznaczanych radiometrycznie dodawano jedynie koncentratu scyntylicyjnego Permafluor I, natomiast próby do oznaczeń spektrofotometrycznych poddawano dalszemu przebiegowi analitycznemu [8].

Celem wyznaczenia krzywych do oznaczeń zawartości uranu, po godzinie napowietrzania pobierano 0,5 l zawiesiny, przesączano, zaś osad usuwano. Z przesączu przygotowywano następnie 7 prób po 50 ml, do których wprowadzono roztwór wzorcowy uranu, ustalając stężenia w zakresie od 0,2 do 1,4 $\mu\text{g/ml}$ dla metody spektrofotometrycznej oraz od 10 do 300 $\mu\text{g/ml}$ dla metody radiometrycznej. Dalszy przebieg analityczny był identyczny dla prób kalibracyjnych i oznaczanych. Jony Fe^{2+} występujące w cieczy ługującej w znacznych stężeniach szczególnie w pierwszych dniach procesu, utleniano przez dodatek 2 ml perhydrolu i podgrzewano w temperaturze 90°C przez 0,5 h do zaniku wydzielania się tlenu. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej roztwór przesączano. Do dalszych badań pobierano 25 ml tego przesączu. Dalszy tok analityczny był zgodny z opisem ekstrakcyjnego rozdzielenia uranu, zawartym w pracy MARCZENKI [8]. Do przesączu wprowadzono 25 g NH_4NO_3 i 0,5 g EDTA. Roztwór ogrzewano do temperatury 70°C i po schłodzeniu sprawdzono odczyn do pH 1 za pomocą stężonego HNO_3 .

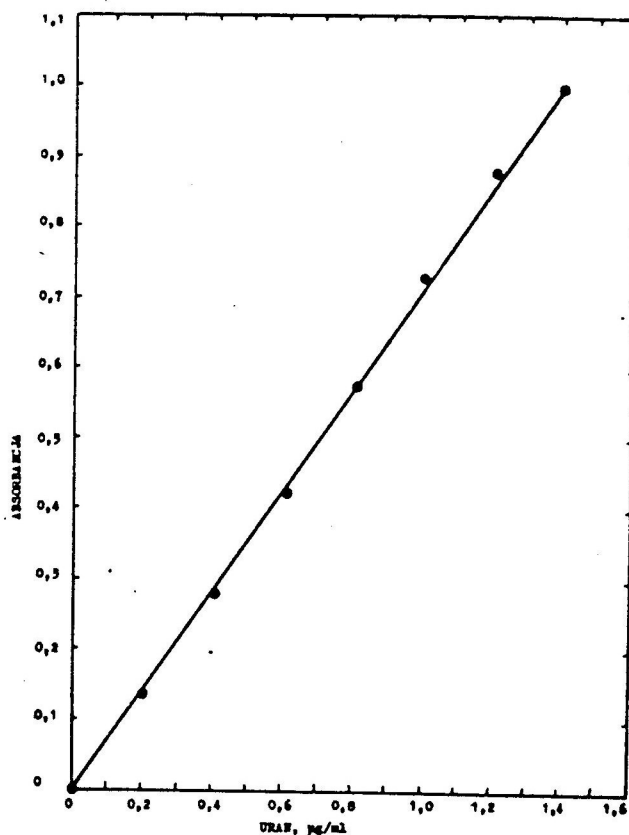
Ekstrakcję uranu przeprowadzono dwukrotnie stosując za każdym razem 10 ml 20% roztworu fosforanu trójbutylu i wytrząsając po 10 min. Po

rozdzieleniu się, fazę wodną poddawano powtórnej ekstrakcji zaś fazę organiczną przemywano dwoma porcjami 4 ml roztworu zawierającego 0,5g EDTA w 100 ml o pH 2, stosując wytrząsanie przez 4 do 5 sekund. Po przemyciu fazę organiczną zbierano do fiolek scyntylacyjnych. W rezultacie otrzymywano 20 ml ekstraktu, od którego w przypadku pomiaru radiometrycznego dodawano 0,8 ml mieszaniny scyntylacyjnej Permafluor I. Rejestrację szybkości zliczeń prowadzono z użyciem automatycznego licznika scyntylacyjnego w czasie 10 minut. Krzywą kalibracji do radiometrycznego oznaczania uranu biochemicznie ługowanego z uranitu przedstawiono na rys. 1. Szczególnie dogodna wydaje się możliwość radiometrycznego oznaczania uranu w szerokim zakresie stężeń.



Rys. 1. Krzywa kalibracji radiometrycznego oznaczania uranu w pożywce mineralnej z dodatkiem popiołów lotnych.

Próbki oznaczane spektrofotometrycznie poddawano odmiennemu przebiegowi analitycznemu. Do przemytego ekstraktu dodawano 1,5 ml wzorcowego roztworu Arsenazo III, a następnie 0,6 ml wody destylowanej i 0,2 ml stężonego amoniaku, po czym wytrząsano 3 min. Po rozdzieleniu się faz przelewano roztwór wodny do kolby miarowej o pojemności 10 ml. Fazę organiczną przemywano dwiema porcjami roztworu do przemywania po 1 ml, każdorazowo wytrząsając przez 2 minuty. Wodne ekstrakty przenoszono do kolbki miarowej zawierającej ekstrakt pierwotny. Dodawano następnie 4 ml stężonego HNO_3 nasyconego mocznikiem i mieszano. Po osadzeniu dopełniano wodą do 10 ml. Po upływie 5 do 10 minut mierzono absorbancję przy długości fali 655 nm wobec ślepej próby. Wynik postępowania kalibracyjnego dla metody spektrofotometrycznej przedstawia rys. 2. Tę krzywą kalibracyjną wykorzystywano do oznaczeń podczas biochemicznego ługowania uranu z węglowych popiołów lotnych, gdy metal ten występował w ilościach śladowych. Ocenę statystyczną stosowanych metod oznaczania uranu zawiera oddzielna praca [9].



Rys. 2. Krzywa kalibracji spektrofotometrycznego oznaczenia uranu z Arsenazo III w pożywce mineralnej z dodatkiem popiołów lotnych.

Wyniki i dyskusja

Biochemiczne ługowanie uranu z uranitu

Biochemiczne ługowanie uranu z uranitu przeprowadzono celem wykazania zdolności ługowania tego pierwiastka przez posiadany szczep bakterii Thiobacillus ferrooxidans. Jednocześnie zachodziła potrzeba ujawnienia wpływu popiołów lotnych na przebieg biochemicznego ługowania. Prace MANCHEE[2] oraz HARRISONA i GOWA[3] wykazały, że proces biochemicznego ługowania uranu z niskoprocentowych rud uranowych powinien trwać około 10 dni. Opierając się na tych informacjach oczekiwano w badaniach nad ługowaniem uranu z uranitu zakończenia tego procesu w zbliżonym czasie.

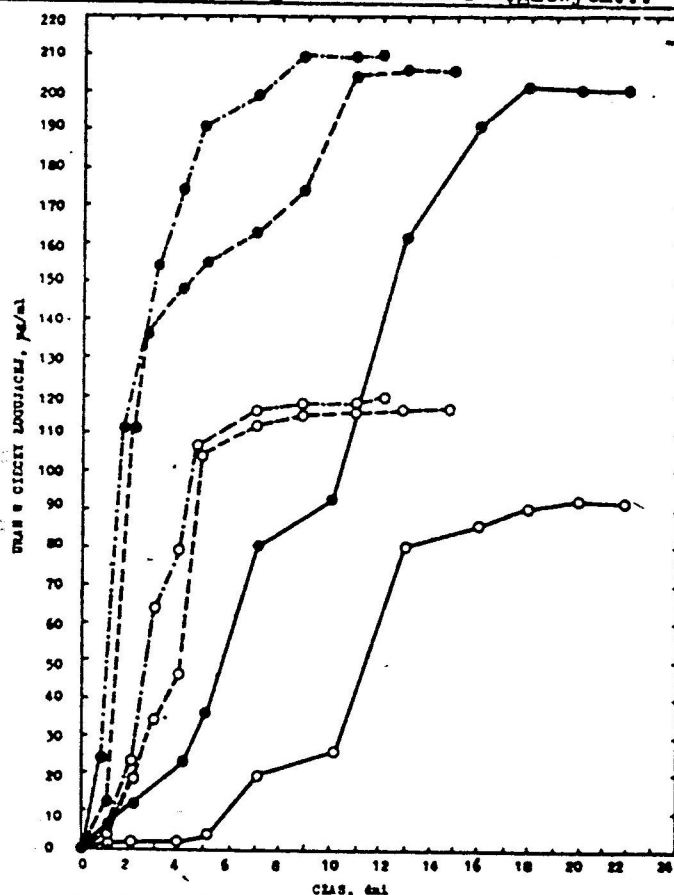
Przebieg biochemicznego ługowania uranu z uranitu bez dodatku popiołów oraz w obecności popiołów lotnych z węgla kamiennego i brunatnego przedstawia (rys. 3.) Podczas ługowania uranu z uranitu w środowisku bezpopiołowym stwierdzono, że po początkowym intensywnym wzroście, po 9 dniach następowało ustalenie się zawartości uranu w cieczy ługującej. Stężenie uranu w tej cieczy wynosiło 210 $\mu\text{g/ml}$. W tym samym czasie w bezbakteryjnej komorze kontrolnej stężenie uranu dochodziło do 120 $\mu\text{g/ml}$.

Sledząc dynamikę ługowania uranu z uranitu w środowisku popiołów lotnych węgla brunatnego stwierdzono gwałtowny wzrost uranu w cieczy początkowych 3 dniach ługowania. Przez następnych 6 dni stężenie uranu wzrastało stopniowo, po czym znowu gwałtownie podnosiło się aby uzyskać stałą wartość 205 $\mu\text{g/ml}$ około 11 dnia procesu. W tym czasie w kontrolnej komorze bezbakteryjnej uzyskano stężenie 115 $\mu\text{g/l}$ uranu.

Prowadząc biochemiczne ługowanie uranu z uranitu w środowisku popiołów lotnych z węgla kamiennego stwierdzono zakończenie tego procesu w 18 dniu doświadczenia (rys. 3). Najwyższe stężenie uranu w cieczy ługującej było równe 201 $\mu\text{g/ml}$. Przez pierwsze 5 dni ługowanie uranu przebiegało bardzo wolno. W następnym okresie obserwowano silny wzrost stężenia uranu w cieczy ługującej. Dla bezbakteryjnej próby kontrolnej uzyskano stężenie 92 $\mu\text{g/ml}$ uranu.

Z przeprowadzonych obserwacji wynika, że węglowe popioły lotne w małym stopniu wpływały na ilość ługowanego uranu z uranitu. Przedłużyły natomiast czas bakteryjnego ługowania. Popioły lotne węgla brunatnego powodowały to wydłużenie o 2 dni, zaś popioły lotne węgla kamiennego o 9 dni. W obu przypadkach stwierdzono około 90% stopień wyługowania uranu z uranitu.

Ługowanie uranu w bezbakteryjnych próbach kontrolnych mogło być związane z fizykochemicznym utlenianiem uranitu przez jon żelazowy



Rys. 3. Przebieg biochemicznego ługowania uranu z uranitu z udziałem *Thiobacillus ferrooxidans*: (—) bez popiołów lotnych, (---) w obecności popiołów lotnych z węgla brunatnego, (— · —) w obecności popiołów z węgla kamiennego, (· · · · ·) układ bałteryjny, (o-o-o) jakowy układ kontrolny. Objętość pożywki mineralnej - 1,5 l, zawartość uranitu - 0,45g, zawartość popiołów lotnych - 150 g.

częściowo regenerowany wskutek ciągłego napowietrzania. Widoczna jednak różnica ilości wyługowanego uranu pomiędzy kontrolą dla układu bezpopiołowego i układem bezbakteryjnym z popiołami lotnymi węgla kamiennego. Mogło to wynikać z obecności w tych popiołach substancji działających redukcyjnie, na przykład siarczków.

Stwierdzono związek między barwą cieczy ługującej a dynamiką procesu ługowania uranu z uranitu. Barwa cieczy ługującej zależała od stopnia utlenienia jonów żelaza. Brunatno-czerwone zabarwienie świadczyło o dużej zawartości jonów żelazowych, barwa jasno-zielona była związana z zawartością jonów żelazowych. Do ługowania uranu z uranitu

stosowano hodowlę bakterii, gdyż pożywka była barwy brunatno-czerwonej. Podczas ługowania uranu w układzie bezpopiołowym barwa ta utrzymywała się stale i notowano przy tym stały szybki wzrost stężenia uranu w cieczy ługującej. W przypadku ługowania uranu z uranitu w środowisku popiołów lotnych węgla brunatnego zabarwienie brunatno-czerwone utrzymywało się przez 2 dni. W tym czasie obserwowano szybki wzrost ilości wyługowanego uranu. Okres powolnego wzrostu stężenia uranu notowano gdy zabarwienie pożywki zmieniło się na jasno-żółte. W tym czasie pożywka zawierała mniejsze ilości jonów żelazowych. Gdy pożywka wskutek napowietrzania zmieniła ponownie barwę na brunatno-czerwoną, obserwowano ponowny silny wzrost stężenia uranu w cieczy ługującej.

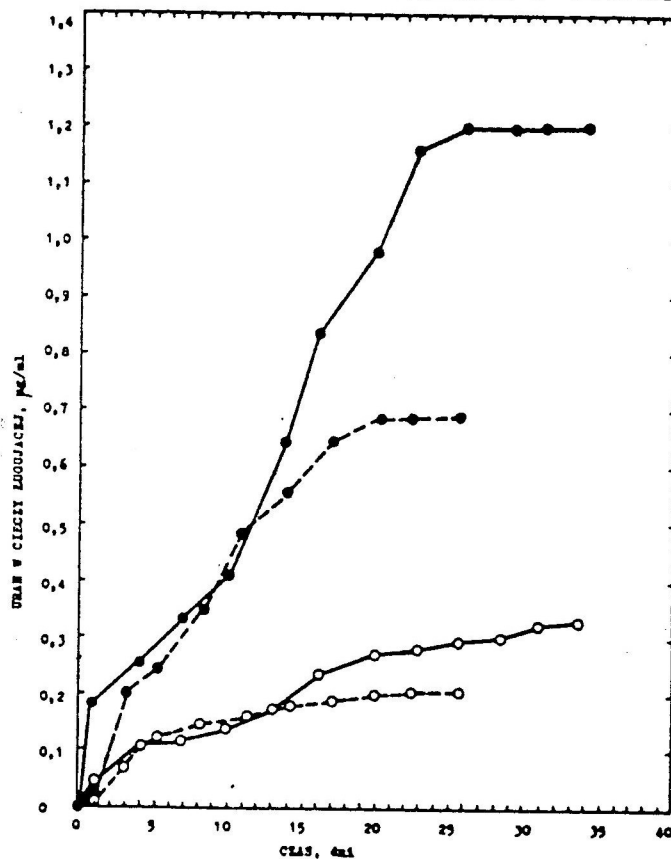
Znaczne przedłużenie czasu biochemicznego ługowania uranu z uranitu w środowisku popiołów lotnych węgla kamiennego należało wiązać z redukcją jonu żelazowego wskutek obecności znacznych stężeń siarczków w tych popiołach. Dopiero utlenianie lub usunięcie siarczków wskutek kilkudniowej aeracji umożliwiało pojawienie się jonów żelazowych w stężeniu wystarczającym w procesie ługowania uranu z uranitu. Bało to powodem blisko dwukrotnego (o 9 dni) przedłużenia czasu ługowania uranu.

Biochemiczne ługowanie uranu z węglowych popiołów lotnych

Wyniki badań procesu biochemicznego ługowania uranu z uranitu w środowisku popiołów lotnych pozwoliły przypuszczać, że stosowany szczep bakterii Thiobacillus ferrooxidans był zdolny do przeprowadzenia ługowania uranu z węglowych popiołów lotnych. Dynamikę procesu biochemicznego ługowania uranu z popiołów lotnych węgla brunatnego oraz kamiennego przedstawia rys. 4. Równocześnie z układami bakteryjnymi prowadzono ługowanie uranu w bezbakteryjnych układach kontrolnych konserwowanych przez dodatek tymolu.

Do badań nad biochemicznym ługowaniem uranu z popiołów lotnych stosowano popioły o zawartości uranu 10,5 $\mu\text{g/g}$. Popioły lotne po wprowadzeniu do zawiesiny bakterii w pożywce SILVERMANa-LUNGRENa podwyższały odczyn do pH około 4,0. Powstawały warunki nie sprzyjające ługowaniu uranu, bakterie Thiobacillus ferrooxidans wykazują bowiem największą aktywność biologiczną w środowisku o pH 2 do 3 [6]. Zacho-dziła więc konieczność stałego kontrolowania pH i zakwaszania środowiska ługowania kwasem siarkowym do pH 2,3.

Proces biochemicznego ługowania uranu z popiołów lotnych węgla brunatnego prowadzono przez 26 dni (rys. 4). Po 18 do 20 dniach stwier-



Rys. 4. Przebieg biochemicznego ługowania uranu z udziałem *Thiobacillus ferrooxidans*: (—) z popiołów lotnych węgla kamiennego, (---) z popiołów lotnych węgla brunatnego, (●—●) układ bakteryjny, (○—○—○) jąłowy układ kontrolny. Objętość pożywki mineralnej - 1,5 l, zawartość popiołów lotnych - 150 g.

dzano zakończenie tego procesu, które cechowało się stałym stężeniem uranu w cieczy ługującej, równym $0,68 \mu\text{g/ml}$. Odpowiadało to 65% stopniowi wyługowania uranu. Dla układu kontrolnego ilość uwolnionego uranu wynosiła 28%. Wykazano więc prawie trzykrotny wzrost ilości uranu w cieczy ługującej w układzie zaszczipionym bakteriami, w porównaniu z jąłowymi próbami kontrolnymi.

Biochemiczne ługowanie uranu z popiołów węgla kamiennego prowadzono wykorzystując popioły, które zawierały $13 \mu\text{g U/g}$ popiołu. Popioły te w większym stopniu niż popioły węgla brunatnego podwyższały pH środowiska ługowania. Notowano wzrost pH do około 5. Pojawiła się więc konieczność stałego zakwaszania środowiska ługowania kwasem siarkowym.

Proces biochemicznego ługowania uranu z popiołów lotnych węgla kamiennego prowadzono przez 34 dni (rys. 4). Maksymalne stężenie uranu w cieczy ługującej obserwowano po 26 dniach aeracji. Wynosiło ono $1,2 \mu\text{g/ml}$ co odpowiada wyługowaniu 92% uranu zawartego w popiołach lotnych węgla kamiennego. W bezbakteryjnym układzie kontrolnym uran ulegał ługowaniu w 23%.

Obserwowano wyraźny wpływ składników popiołowych na stężenie jonów żelazowych oraz na szybkość ługowania uranu z popiołów lotnych węgla brunatnego, szczególnie węgla kamiennego. Gdy połączono ługującą pożywkę mineralną z popiołami lotnymi, jony żelazowe ulegały redukcji przez siarczki zawarte w tych popiołach. Zabarwienie cieczy ługującej stawało się jasno-zielone, pożywka nie zawierała utlenionej postaci żelaza, zaś proces ługowania przebiegał wolno. Po 10 dniach aeracji w obecności bakterii T. ferrooxidans w cieczy ługującej nagromadził się siarczan żelazowy. Notowano wtedy szybki wzrost stężenia uranu związany ze wzrostem szybkości biochemicznego ługowania.

Z porównania dynamiki procesów biochemicznego ługowania uranu z popiołów lotnych węgla kamiennego i brunatnego (rys. 4) wynika, że proces ługowania uranu z popiołów węgla kamiennego przebiegał o 6 do 7 dni dłużej w stosunku do 18 dniowego okresu ługowania z popiołów lotnych węgla brunatnego. Dawało to jednak prawie pełny, 92% odzysk uranu zawartego w tym popiole. Przedłużenie czasu ługowania było związane z różną zawartością siarczków. W popiołach lotnych węgla kamiennego stanowiły one około 3,2%, natomiast w popiołach lotnych węgla brunatnego występowały w ilości 0,1%.

Przeprowadzone doświadczenia laboratoryjne nie upoważniają do poważniejszych ocen szacunkowych. Można jednak spodziewać się, że bakteriacyjne ługowanie 1 tony popiołów lotnych węgla kamiennego umożliwiłoby uzyskanie około 12 g uranu.

Podziękowanie

Węglowe popioły lotne uzyskano z Przedsiębiorstwa Zagospodarowania Odpadów Elektrownianych, zaś uranit z Instytutu Geologii Uniwersytetu Śląskiego. Szczepy Thiobacillus ferrooxidans pochodziły z kolekcji Instytutu Chemii i Fizyki Medycznej Śląskiej Akademii Medycznej. Autorzy dziękują za udostępnienie tych materiałów badawczych.

Literatura

1. Karavajko G.I., Kuznecov S.I., Rola mikroorganizmów w wyścłoci-
waniu metalow iz rud, Izd. Nauka, Moskva 1971.
2. Manchee R., Trends Biochem. Sciences, 4, 1979, 77
3. Harrison V.F., Gow W.A., Can. Mining. J., 87, 1966, 64.
4. Zajic J.E., Ng K.S., Dev. Ind. Microbiol., 11, 1970, 413.
5. Peńsko J., Stpiczyńska Z., Nucleonika, 22, 1977, 459.
6. Silverman M.P., Lungren D.G., J. Bacteriol., 77, 1959, 642.
7. Savvin S.B., Talanta, 8, 1961, 673.
8. Marczenko Z., Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków, PWN,
Warszawa 1979.
9. Chwistek M., Kalus J., Chmielowski J., Chem. analit., (w druku).

BIOCHEMICAL LEACHING OF URANIUM FROM COAL FLY ASHES

The possibility of application of biochemical leaching of uranium from the coal fly ashes by Thiobacillus ferrooxidans was studied. The effect of fly ashes on the bacterial leaching of uranium from uraninite was observed. The time of uranium leaching from uraninite extended from 9 to 11 days in the presence of fly ashes from hard coal and up to 13 days in the presence of brown coal fly ashes. The maximum concentration of leached uranium, obtained in all cases, was very similar and varied from 200 to 210 $\mu\text{g/ml}$. Thus the efficiency of bacterial leaching of uranium from uraninite was about 90 percent.

The experimental showed that 65 per cent of uranium present in brown coal fly ashes could be leached during 20 days and the concentration of this element in leaching solution reached the value of 0.7 $\mu\text{g/ml}$. When hard coal fly ashes were used 92 per cent leaching of uranium was obtained with concentration of 1.2 mg/ml in leaching solution. However the time of leaching was by about 6 days longer compared with that for brown coal fly ashes, most probably due to the high content of sulfides in these ashes. A degree of leaching of uranium in the control bacterial-less systems did not exceed 23 per cent.