

Beata CWALINA*, Paweł NOGAJ*, Zofia DZIERŻEWICZ *, Teresa FARBISZEWSKA**

WPLYW pH ORAZ SKŁADU CHEMICZNEGO ROZTWORÓW NA HYDROLIZĘ I WSPÓŁWYTRĄCANIE JONÓW METALI

Badano wpływ pH oraz składu chemicznego roztworów na hydrolizę i współwytrącanie jonów metali. Stwierdzono, że wzrost pH roztworów polimetalicznych, zawierających znaczne ilości jonów żelaza, powodował ich hydrolizę, której towarzyszyło współwytrącanie jonów innych metali (Mn, Cu, Mo, Zn, Mg, Pb, Ni, Cd i Co). Jony siarczanowe nie wpływały na wytrącanie jonów żelaza, manganu, miedzi, molibdenu, cynku i magnezu, intensyfikowały natomiast wytrącanie się ołowiu, niklu, kadmu i kobaltu. Obecność w roztworze ługującym (zawierającym głównie siarczany) jonów amonowych, fosforanowych oraz innych związków, w tym organicznych metabolitów bakteryjnych, powodowała zmniejszenie efektu wytrącania się jonów niektórych metali z roztworu.

1. WPROWADZENIE

Badania nad bakteryjnym ługowaniem metali z odpadowych pirytów węglowych wykazały istotny wpływ składu materiału ługowanego na przebieg i wydajność tego procesu. Stwierdzono między innymi, że w przypadku obecności w tych odpadach znacznych ilości składników o charakterze alkalicznym, np. ankerytu $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})[\text{CO}_3]_2$ i kaolinitu $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$, następował wzrost pH ługowanej pulpy. Prowadziło to do wytrącania się osadów wodorotlenku żelazowego oraz hydroksysiarczanów żelaza i bardziej złożonych – jarosytów (Cwalina i Farbiszevska 1989). Powstawaniu osadów towarzyszyło zmniejszanie się stężenia metali w roztworze ługującym. Dla uniknięcia niekorzystnego efektu wtórnego przechodzenia wylugowanych metali z powrotem do fazy stałej, przed rozpoczęciem właściwego procesu ługowania prowadzono zobojętnianie materiału ługowanego roztworem kwasu siarkowego. Zneutralizowany materiał poddawano ługowaniu z użyciem kwaśnych (pH 1,9, korygowane 5M roztworem kwasu siarkowego), ubogich roztworów ługujących, zawierających jedynie niewielkie ilości jonów amonowych i fosforanowych (Cwalina i in. 1990). Stwierdzono przy tym, że zwiększenie ilości fosforanów z $0,02 \text{ g/dm}^3$ do $0,04 \text{ g/dm}^3$ powodowało także spadek efektywności bioekstrakcji metali z badanych odpadów. W rezultacie bakteryjnego ługo-

* Śląska Akademia Medyczna, Katedra Biochemii i Biofizyki, 41-200 Sosnowiec.

** Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii, 45-951 Opole, Oleska 48.

wania pirytów węglowych, prowadzonego w skali wielkolaboratoryjnej (Cwalina i in. 1991), uzyskano kwaśne roztwory (pH ok. 1,4) zawierające znaczne ilości wielu metali, między innymi żelaza, magnezu, manganu, niklu, ołowiu i cyny. Zrodziło się przy tym pytanie: W jaki sposób podwyższanie pH roztworu ługującego, a także obecność w nim jonów siarczanowych, azotanowych, fosforanowych oraz amonowych, może wpływać na stężenie jonów metali? Wyjaśnienie tego zagadnienia mogłoby być użyteczne w rozwiązywaniu problemów związanych z neutralizacją kwaśnych roztworów (ługów i ścieków) zawierających mieszaniny wielu metali. Poszukiwanie odpowiedzi na postawione pytanie było celem prezentowanej pracy.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

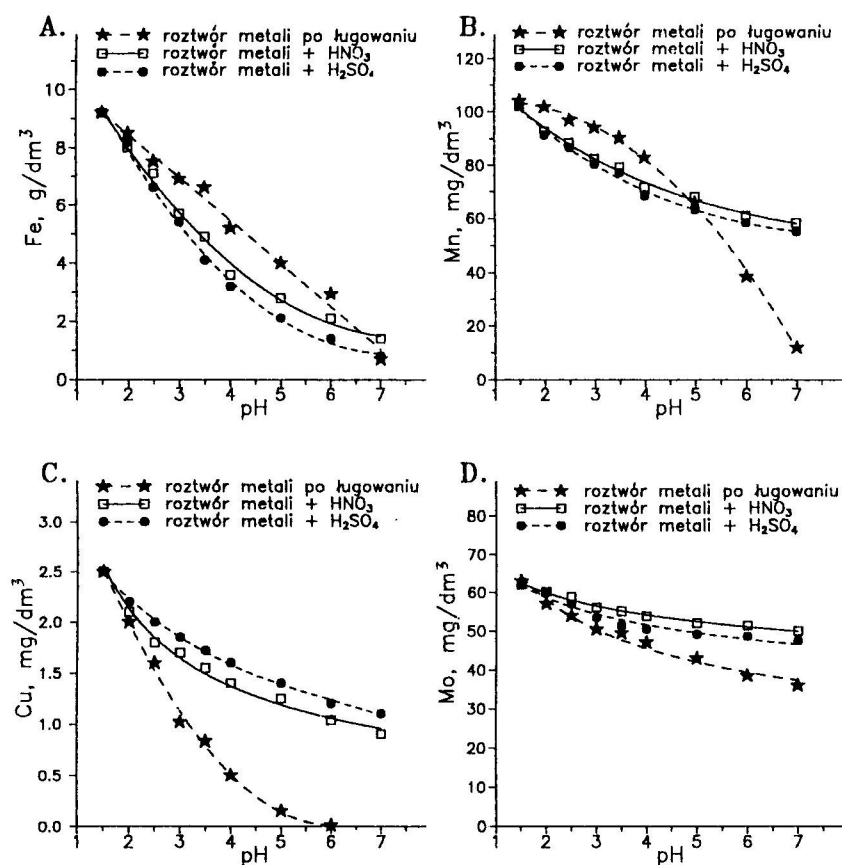
W badaniach wykorzystano trzy roztwory metali. Pierwszym był roztwór uzyskany po 4 dniach bakteryjnego ługowania pirytów węglowych, prowadzonego w reaktorze (Cwalina i in. 1991) z ciągłą cyrkulacją roztworu ługującego (woda destylowana; 0,2 g/dm $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0,02 g/dm K_2HPO_3 ; 5 M H_2SO_4 – do pH 1,8; bakterie *T.ferrooxidans*). Roztwór użyty w badaniach był koloru brązowego i zawierał w 1 dm³: 9,2 g Fe; 385 mg Mg; 104 mg Mn; 63 mg Mo; 40,5 mg Zn; 17,8 mg Ni; 12 mg Pb; 10,3 mg Co; 2,5 mg Cu; 0,18 mg Cd; pH 1,5; Eh 530 mV. Dwa następne roztwory „modelowe” sporządzono z odczynników chemicznych (azotany lub siarczany, cz.d.a.). Zawierały one takie same (w przybliżeniu) ilości wymienionych metali i pH 1,5, które regulowano przez dodatek 2M HNO_3 lub 1M H_2SO_4 . Korektę pH próbek (20 cm³) badanych roztworów (do wartości 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 5,0; 6,0 i 7,0) prowadzono przez wkraplanie do nich z biurety 2M, 1M oraz 0,1M NaOH. Próbkę mieszano magnetycznie. Stabilność pH zawiesin sprawdzano w czasie 15 minut, w odstępach 5-minutowych. Jeśli wahania uzyskanej wartości pH nie przekraczały w tych pomiarach $\pm 0,05$ j. pH, uznawano, że zawiesina ma pożądaną odczyn. Objętość wprowadzonego NaOH uwzględniano w obliczeniach stężenia metali w badanych roztworach.

Wytrącone osady odsączano na sączku Whatman nr 1. Przesącz sączono przez twarde sączki analityczne w celu uzyskania klarownych roztworów, w których oznaczano stężenia metali metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z zastosowaniem spektrofotometru typ AAS-3 firmy Carl Zeiss-Jena. Dobra aeracja roztworu ługującego i materiału ługowanego oraz działanie bakterii *T.ferrooxidans* powodowały szybkie utlenianie żelaza (II) do żelaza (III) w trakcie procesu ługowania (dane nie publikowane). Z tego względu w badaniach przebiegu bakteryjnego ługowania pirytów węglowych oznaczano całkowite stężenia metali, w tym także żelaza, w roztworach ługujących. Doświadczenia wykonywano z dostępem powietrza, w trzech seriach, z których pobierano po dwie próbki do analiz. Wyniki przedstawiono jako średnie arytmetyczne z sześciu oznaczeń. Dla przejrzystości

rysunków nie zaznaczono na nich odchyień od wartości średniej. Współczynniki zmienności obliczone dla poszczególnych średnich nie przekraczały 5%.

3. WYNIKI

Wyniki badania wpływu pH roztworu ługującego oraz rodzaju obecnych w nim anionów na stężenie jonów metali (Fe, Mg, Mn, Mo, Zn, Ni, Pb, Co, Cu i Cd) przedstawiono na rysunkach 1–3. Stwierdzono, że wytrącanie jonów metali w poszczególnych roztworach przebiegało na ogół w różny sposób, zależny zarówno od rodzaju jonu metalu, jak i od rodzaju anionów oraz innych związków obecnych w roztworach. W roztworach „modelowych”, zawierających tylko azotany lub

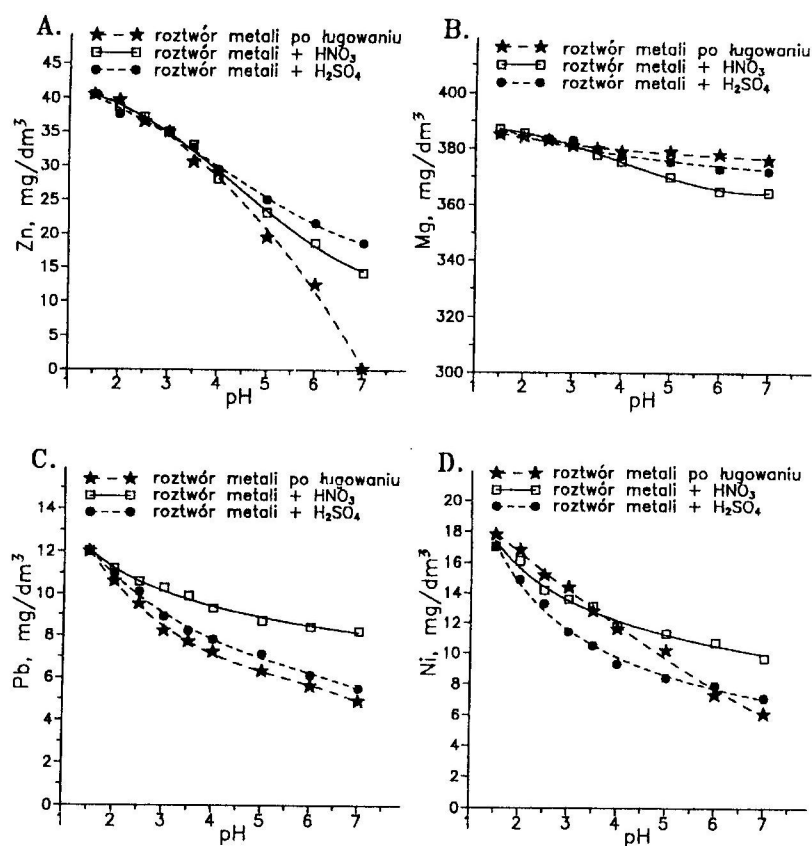


Rys. 1. Wpływ pH oraz składu chemicznego roztworów na wytrącanie jonów żelaza (A), manganu (B), miedzi (C) oraz molibdenu (D)

Fig. 1. The influence of pH and chemical composition of the solution on precipitation of ferric (A), manganese (B), copper (C) and molybdenum (D) ions

siarczany, zakwaszonych przez dodatek HNO_3 lub H_2SO_4 , obserwowano identyczne lub zbliżone przebiegi spadku stężeń żelaza (rys. 1A), manganu (rys. 1B), miedzi (rys. 1C), molibdenu (rys. 1D) oraz cynku (rys. 2A). Stężenie molibdenu mało jednak nieznacznie (rys. 1D). Po zobojętnieniu roztworów (pH 7,0) pozostało w nich jeszcze około 1 g/dm^3 żelaza, 60 mg/dm^3 manganu, 1 mg/dm^3 miedzi, 50 mg/dm^3 molibdenu oraz $15\text{--}20 \text{ mg/dm}^3$ cynku, co stanowiło około 10% początkowej zawartości Fe, 60% Mn, 40% Cu, 80% Mo oraz 40–50% Zn.

Pomimo podobieństwa przebiegu wytrącania się wymienionych metali w roztworach azotanów oraz siarczanów, zmiany ich zawartości w roztworze ługującym były zróżnicowane. Obecność w tym roztworze jonów amonowych i fosforanowych, a także różnych związków tworzących się podczas bakteryjnego ługowania piritów węglowych, powodowała zmniejszenie efektu wytrącania jonów żela-



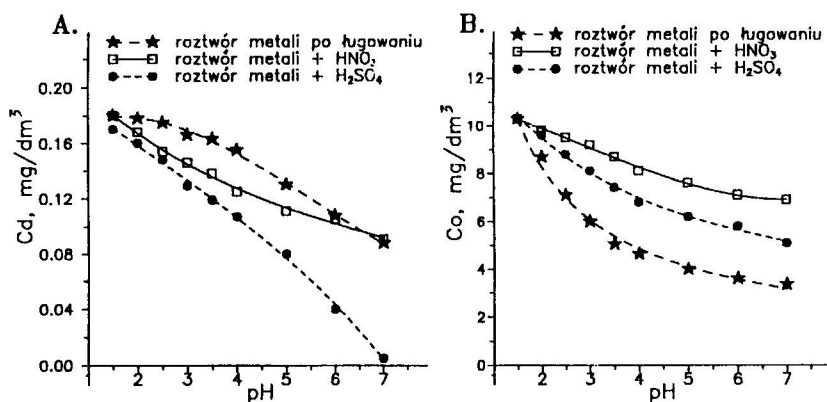
Rys. 2. Wpływ pH oraz składu chemicznego roztworów na wytrącanie jonów cynku (A), magnezu (B), ołowiu (C) oraz niklu (D)

Fig. 2. The influence of pH and chemical composition of solution on precipitation of zinc (A), magnesium (B), lead (C) and nickel (D) ions

za przy pH 2–6 (rys. 1A) oraz manganu przy pH 2–4 (rys. 1B). Intensywniejsze wytrącanie obserwowano natomiast w przypadku jonów miedzi (rys. 1C) i molibdeny (rys. 1D) w zakresie odczynu pH 2–7 oraz (w mniejszym stopniu) cynku przy pH 4–7 (rys. 2A). W przypadku omawianych metali (Fe, Mn, Cu, Mo, Zn) końcowe efekty ich wytrącania się podczas zobojętniania roztworu ługującego były znacznie mniejsze od uzyskanych w roztworach „modelowych”. Przy pH 7 wytrąciło się z roztworu ługującego ok. 90% żelaza (rys. 1A) i manganu (rys. 1B) oraz 100% cynku (rys. 2A). Miedź natomiast wytrąciła się zupełnie przy pH 6 (rys. 1C). Skład roztworu ługującego sprzyjał też w większym stopniu, niż skład roztworów „modelowych”, wytrącaniu molibdeny (rys. 1D), jednakże jony tego metalu trudno przechodziły do osadu. Przy pH 7 w roztworze ługującym pozostało jeszcze ok. 35 mg/dm³ molibdeny, co stanowiło ok. 55% jego początkowej zawartości w badanym roztworze.

Najmniejszą efektywność wytrącania się podczas alkalizacji badanych roztworów stwierdzono w przypadku magnezu (rys. 2B), którego ubytek nie przekraczał 5%, a stężenie w zobojętnionych płynach (pH 7) mieściło się w zakresie 365–375 mg/dm³. Jony magnezu zachowywały się identycznie w roztworach zawierających siarczany (roztwór ługujący i siarczanowy roztwór „modelowy”) w zakresie odczynu pH 1,5–7, a także w roztworze azotanów przy pH 1,5–4. Azotany nieznacznie intensyfikowały wytrącanie się tego metalu w warunkach pH > 4.

Wytrącanie się ołowiu (rys. 2c) miało identyczny przebieg w płynach zawierających jony siarczanowe (roztwór ługujący i siarczanowy roztwór „modelowy”), gdzie spadek stężenia metalu wynosił ok. 50% przy pH 7. W tych warunkach w roztworze pozostawało jeszcze ok. 5 mg/dm³ ołowiu. W roztworze azotanowym pozostało ok. 8 mg/dm³ ołowiu, co stanowiło ok. 65% jego początkowej zawartości w badanych płynach.



Rys. 3. Wpływ pH oraz składu chemicznego roztworów na wytrącanie jonów kadmu (A) i kobaltu (B)

Fig. 3. The influence of pH and chemical composition of solution on precipitation of cadmium (A) and cobalt (B) ions

Nikiel wykazywał podobny spadek stężenia w roztworze ługującym oraz w roztworze azotanów przy zmianie pH w zakresie od 1,5 do 4,0 (rys. 2D). Bardziej intensywne wytrącanie tego metalu stwierdzono w „modelowym” roztworze siarczanów. Powyżej pH 4 efektywność wytrącania się niklu w roztworze azotanów malała, natomiast w roztworze ługującym nie uległa zmianie. Doprowadziło to do prawie identycznego stężenia tego metalu (ok. 6–7 mg/dm³) w zobojętnionych (pH 7) roztworach zawierających siarczany oraz większego stężenia (ok. 10 mg/dm³) w roztworze azotanów o takim samym pH (rys. 2D).

Jony kadmu ulegały intensywnemu wytrącaniu w „modelowym” roztworze siarczanów (rys. 3A). Przy pH 7 stwierdzano w nim jedynie śladowe ilości tego metalu. W roztworze azotanów wytrącanie kadmu przebiegało mniej efektywnie, a najmniejsze ubytki zawartości tego metalu obserwowano w roztworze ługującym, zwłaszcza w zakresie odczynu pH 2–5. Zobojętnienie (pH 7) roztworu azotanów i roztworu ługującego spowodowało spadek stężenia kadmu do ok. 0,09 mg/dm³, co stanowiło ok. 50% początkowej zawartości tego metalu w badanych roztworach.

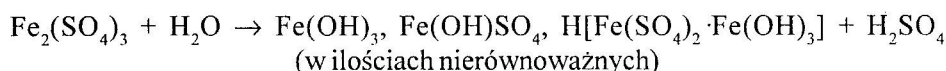
Istotne znaczenie składu chemicznego badanych roztworów stwierdzono w przypadku wytrącania się kobaltu (rys. 3B). Proces przebiegał najmniej intensywnie w roztworze azotanów. Po jego zobojętnieniu (pH 7) stężenie kobaltu spadło do ok. 7 mg/dm³, co stanowiło 67% stężenia początkowego. Jony siarczanowe powodowały zwiększenie efektywności wytrącania się kobaltu. W „modelowym” roztworze siarczanów, w warunkach odczynu obojętnego (pH 7), stężenie metalu wynosiło ok. 5 mg/dm³ (50% stężenia początkowego). Wytrącanie kobaltu wzmoгло się jeszcze bardziej w roztworze ługującym, zawierającym oprócz siarczanów także jony amonowe, fosforanowe i inne substancje, będące produktami biodestrukcji piryków węglowych oraz produktami metabolizmu bakterii uczestniczących w tym procesie. W tych warunkach w roztworze pozostawało 33% (ok. 3 mg/dm³) początkowej ilości badanego metalu.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Badania wpływu pH na równowagi w układach metal–roztwór wodny znalazły odzwierciedlenie w wielu pracach (Pourbaix 1963; Łętowski 1975; Baes i Mesmer 1976). Uwzględniają one jednak głównie układy dwuskładnikowe metal–H₂O lub układy złożone zawierające dodatkowo inne składniki, takie jak np. NH₃, H₂SO₄, CO₂, H₂S oraz S. Liczne badania dotyczą adsorpcji jonów metali oraz anionów na powierzchni i w głębi ciał stałych, w tym także koloidów (Kuhn 1957; James i Parks 1982; Jabłoński i in. 1990; Jabłoński i Sprycha 1992). W literaturze brak jest jednak danych na temat wpływu pH i Eh na równowagi w roztworach polimetalicznych. W przypadku takich roztworów trudno jednoznacznie stwierdzić, czy spadek stężenia poszczególnych jonów metali jest rezultatem

zachodzących procesów ich hydrolizy, czy też procesów adsorpcji jonów jednych metali na wytrącających się produktach hydrolizy innych metali. Jabłoński i in. (1990) przytaczają wiele doniesień, że możliwa jest także adsorpcja produktów hydrolizy jednych metali na produktach hydrolizy innych metali i że może ona być większa od adsorpcji wolnych, uwodnionych jonów metali.

Jak wykazano wcześniej (Detz i Barvinchak 1979; Cwalina i Farbiszevska 1989; Cwalina i in. 1989; Bos i in. 1992), wtórne przechodzenie do fazy stałej jonów metali wyekstrahowanych podczas bakteryjnego ługowania węgla oraz piryków węglowych było następstwem hydrolizy jonów żelaza. Mogły one wytrącać się w postaci wodorotlenku oraz hydroksysiarczanów zgodnie z reakcją (Silberstein 1984):

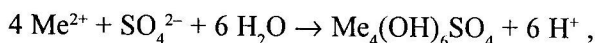


Procesowi temu towarzyszyło współwytrącanie się innych metali (Cwalina i Farbiszevska 1989; Cwalina i in. 1989). Nie wiadomo jednak, jaki był mechanizm tego procesu.

Wydawało się, że rezultaty porównawczych badań nad przebiegiem hydrolizy jonów żelaza i współwytrącania jonów innych metali w roztworze ługującym oraz w „modelowych” roztworach azotanów lub siarczanów, zawierających takie same stężenia metali, mogłyby być przyczynkiem do wyjaśnienia tego problemu.

Spodziewano się, że wytrącanie badanych metali będzie następować z największą intensywnością podczas alkalizacji roztworu ługującego, gdyż zawierał on, oprócz siarczanów mogących tworzyć hydroksysiarczany, także jony fosforanowe i amonowe oraz inne substancje powstające w rezultacie bakteryjnego ługowania piryków węglowych. Najmniejszego ubytku stężenia metali oczekiwano w roztworze azotanów ze względu na nieobecność w nim wymienionych substancji.

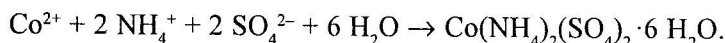
Przewidywane efekty wystąpiły jedynie w przypadku kobaltu (rys. 3B). Wytrącanie pozostałych badanych metali następowało w sposób trudny do przewidzenia. Szczególnie zaskakujące były zbliżone przebiegi krzywych ubytku żelaza (rys. 1A), miedzi (rys. 1C) i cynku (rys. 2A), obserwowane podczas alkalizacji „modelowych” roztworów azotanów oraz siarczanów. Biorąc pod uwagę wartości potencjału redox (E_h ok. 400–600 mV) roztworów uzyskiwanych po bakteryjnym ługowaniu minerałów siarczkowych (Corrans i in. 1974; Sakaguchi i in. 1976; Wilczok i in. 1983; Karavaiko 1985) spodziewano się, że w „modelowym” roztworze zawierającym siarczany wytrącać się nie tylko wodorotlenki i wymienione już hydroksysiarczany żelaza, ale także hydroksysiarczany miedzi (głównie $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, przy $\text{pH} > 2,5$), cynku (głównie $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, przy $\text{pH} > 4,5$) oraz w mniejszym stopniu także kadmu (głównie $\text{Cd}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, przy $\text{pH} > 5,5$) (wg Łętowskiego 1975). Reakcje hydrolizy mogłyby przebiegać w tych warunkach zgodnie z ogólnym równaniem:



w którym Me^{2+} oznacza jony Cu^{2+} , Zn^{2+} lub Cd^{2+} .

Teoretyczny brak możliwości wytrącania się stałych produktów hydrolizy omawianych jonów metali w kwaśnym środowisku pozbawionym siarczanów sugerował, że stężenia metali powinny maleć bardziej intensywnie w „modelowym” roztworze siarczanów niż w roztworze azotanów. Na podstawie uzyskanych bardzo zbliżonych przebiegów zmian zawartości żelaza, miedzi i cynku w obu tych roztworach można wnioskować, że zasadniczym efektem ich alkalizacji było wytrącanie się wodorotlenku żelaza. Umożliwiało to adsorpcję lub okluzję na powstającym osadzie innych jonów znajdujących się w badanych roztworach. Współwytrącanie się hydroksysiarczanów żelaza oraz innych metali w „modelowym” roztworze zawierającym jony siarczanowe wydaje się nie mieć większego znaczenia w przebiegu wtórnego przechodzenia jonów metali z roztworu do fazy stałej. Porównanie wyników badania stężeń jonów żelaza (rys. 1A), manganu (rys. 1B), niklu (rys. 2D) i kadmu (rys. 3A) w „modelowym” roztworze siarczanów oraz w roztworze ługującym pozwala przypuszczać, że dodatkowa obecność w płynie ługującym jonów amonowych, fosforanowych oraz innych związków (w tym organicznych metabolitów bakteryjnych) nie sprzyjała wytrącaniu się jonów wymienionych metali z roztworu.

W przypadku miedzi (rys. 1C), cynku (rys. 2A) i kobaltu (rys. 3B) skład roztworu ługującego ułatwiał wytrącanie się tych metali podczas procesu alkalizacji. W omawianych przypadkach istotne znaczenie mogła mieć obecność w roztworze jonów amonowych, które stymulują wytrącanie się hydroksysiarczanów badanych metali przy niższych wartościach pH (Łętowski 1975). Wytrącanie kobaltu mogło następować w tych warunkach już przy $\text{pH} > 1$, zgodnie z reakcją:



Na podstawie uzyskanych wyników (rys. 1–3) stwierdzono, że obecność dodatkowych składników w roztworze ługującym (w porównaniu z siarczanowym roztworem „modelowym”) nie wpływała na przebieg wytrącania się jedynie magnezu (rys. 2B) i ołowiu (rys. 2C). Zgodnie z oczekiwaniami, magnez nie wytrącał się praktycznie z żadnego z badanych roztworów. Jego nieznaczny ubytek, zwłaszcza z roztworu azotanów, mógł być spowodowany adsorpcją jonów magnezu na powierzchni i wewnątrz cząstek powstających osadów. Proces ten nie zachodził w środowisku kwaśnym, podobnie jak podczas badania adsorpcji jonów wapnia na wodorotlenku chromu (Sprycha i Jabłoński, 1991). Analiza stężeń metali pozostałych w badanym roztworze ługującym po procesie jego zobojętniania wykazała, że przy braku w nim miedzi i cynku oraz istotnie zmniejszonych zawartościach żelaza, manganu, ołowiu, niklu, kadmu i kobaltu nastąpiło jego wzbogacenie w magnez i molibden.

5. WNIOSKI

1. Alkaliczacja roztworów polimetalicznych zawierających znaczne ilości jonów żelaza (III) prowadziła do ich hydrolizy, której towarzyszyło współwytrącanie się jonów innych metali takich jak mangan, miedź, molibden, cynk, magnez, ołów, nikiel, kadm i kobalt.

2. Jony siarczanowe nie wpływały na wytrącanie jonów żelaza, manganu, miedzi, molibdenu, cynku i magnezu. Intensyfikowały natomiast wytrącanie się ołowiu, niklu, kadmu i kobaltu.

3. Obecność w roztworze ługującym (zawierającym głównie siarczany) jonów amonowych, fosforanowych oraz innych związków, w tym organicznych metabolitów bakteryjnych, powodowała zmniejszenie efektu wytrącania się jonów niektórych metali (żelaza, manganu, niklu i kadmu).

Praca finansowana przez Śląską Akademię Medyczną

LITERATURA

- BAES C.F., MESMER R.E. (1976), *The Hydrolysis of Cations*, New York, Wiley.
- BOS P., BOOGERD F.C., KUENEN J.G. (1992), *Microbial desulfurization of coal*, In: *Environmental Microbiology*, Ed. MITCHELL R., New York Wiley-Liss Inc., 375–403.
- CORRANS I.J., HARRIS B., RALPH B.J. (1974), *Bacterial leaching: an introduction to its application and theory and a study on its mechanisms of operation*, J. S. Afr. I. Min. Metall. 72, 221–230.
- CWALINA B., FARBISZEWSKA T. (1989), *Mechanizmy bakteryjnego ługowania metali z pirytów węglowych*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 21, 201–210.
- CWALINA B., ZAWADA Z., DZIERŻEWICZ Z. (1989) *Bakteryjne ługowanie metali z pirytów węglowych o różnym składzie mineralnym*, Prace Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Nr 60, Seria: Konferencje, Nr 14: Metalurgia Chemiczna. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, 88–100.
- CWALINA B., FARBISZEWSKA T., DZIERŻEWICZ Z. (1990), *Bioekstrakcja metali z pirytów węglowych w ubogich roztworach ługujących*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 22, 153–160.
- CWALINA B., NOGAJ P., GOŁEK A., BUŁAŚ L. (1991), *Bioekstrakcja metali z pirytów węglowych w dużej skali laboratoryjnej*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 24, 95–104.
- DETZ C.M., BARVINCHAK G. (1979), *Microbial desulfurization of coal*, Miner. Congr. J. 65, 75–86.
- JABŁOŃSKI J., JANUSZ W., SPRYCHA R., RESZKA M. (1990), *Wpływ niektórych wielowartościowych jonów nieorganicznych na własności granicy faz TiO_2 /roztwór elektrolitu*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 22, 21–31.
- JABŁOŃSKI J., SPRYCHA R. (1992), *Adsorpcja jonów siarczanowych na monodispersyjnym wodorotlenku chromu*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 25, 133–138.
- JAMES R.O., PARKS G.A. (1982), *Surface and Colloid Science*, Ed. MATIJEVIC E., New York, Wiley.

- KARAVAIKO G.I. (1985), *Microbiological Processes for the Leaching of Metals from Ores*, Ed. TORMA A.E., Moscow UNEP.
- KUHN A. (1957), *Chemia koloidów*, Warszawa PWN.
- ŁĘTOWSKI F. (1975), *Podstawy hydrometalurgii*, WNT, Warszawa
- POURBAIX M. (1963), *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C*, Paris Gauthier-Villars.
- SAKAGUCHI H., SILVER M., TORMA A.E. (1976), *Microbiological leaching of a chalcopyrite concentrate by Thiobacillus ferrooxidans*, Biotechnol. Bioeng. 18, 1091–1101.
- SILBERSTEIN S. (1984), *Bacterial coal cleaning*. In: Proc. Int. Congress: *Prospects and Problems of Coal-Fired Power Plants, Coal Cleaning Techniques and Coal Conversion Technologies*. Lignano Sabbiadoro, Italy, 1–17.
- SPRYCHA R., JABŁOŃSKI J. (1991), *Właściwości elektrochemiczne układu monodispersyjny wodorotlenek chromu/roztwór elektrolitu*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 24, 151–158.
- WILCZOK T., BUSZMAN E., CWALINA B., CHROSTOWSKA D. (1983), *Bakteryjne odsiarczanie węgla. II. Optymalizacja procesu mikrobiologicznego ługowania węgla wysokosiarkowych w skali laboratoryjnej*, Prz. Gór. 11–12, 459–463

Cwalina B., Nogaj P., Dzierżewicz Z., Farbiszevska T., (1995), The influence of pH and chemical composition of solutions on hydrolysis and coprecipitation of metal ions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 91–100 (Polish text)

The influence of pH and chemical composition of solutions on hydrolysis and coprecipitation of metal ions has been investigated. It was demonstrated, that the increase of pH of polymetallic solutions, containing a considerable amount of ferric ions, caused their hydrolysis, which was accompanied by coprecipitation of other metal ions (Mn, Cu, Mo, Zn, Mg, Pb, Ni, Cd, Co) from the solution. Sulphate ions did not influence the precipitation of Fe, Mn, Cu, Mo, Zn and Mg, but intensified precipitation of Pb, Ni, Cd and Co. Ammonium and phosphate ions and other compounds such as bacterial organic metabolites, additionally present in sulphate leaching solution, resulted in decrease of precipitation of some metals (Fe, Mn, Ni, Cd) from the solution.