

Teresa FARBISZEWSKA*

INTENSYFIKACJA PROCESU BAKTERYJNEGO ŁUGOWANIA METALI Z ODPADÓW GÓRNICICTWA WĘGLA BRUNATNEGO

Stwierdzono, że wyługowanie metali z odpadów górnictwa węgla brunatnego najefektywniej przebiega przy zastosowaniu materiału drobnego /0,3-0,2 mm/ i przy mniejszych gęstościach pulpy /max.20% wag./obj./ Przy wykorzystaniu materiału gruboziarnistego /do 25 mm/ ługowanego w gęstej zawieszynie /ok.33 % wag./obj./ wskazane jest prowadzenie procesu z całkowitą wymianą płynu ługującego i bakterii co ok.8 dni lub conajmniej doszczepiania układu aktywnymi bakteriami w takich samych odstępach czasu.

1. Wprowadzenie.

Zmniejszenie toksyczności odpadów przemysłowych stało się jednym z głównych zadań nauki końca dwudziestego wieku. Odpady zawierające siarkę w tym głównie siarkę siarczkową stanowią jeden z najważniejszych problemów współczesnego przemysłu energetycznego. Biogeotechnologia metali, jako nauka zajmująca się odzyskiem metali z ubogich surowców metalonowych, może doprowadzić nie tylko do zmniejszenia toksyczności siarczkowych odpadów, ale również do odzysku z nich znacznych ilości metali, a więc potraktować je jako surowiec metalonowy /1,2,7/.

Badania nad bakteryjnym ługowaniem odpadów górnictwa węgla brunatnego prowadzone są właśnie w celu zmniejszenia toksyczności tych odpadów połączonego z możliwością potraktowania ich jako źródło cennych metali. Wstępne badania nad bakteryjnym ługowaniem omawianych odpadów w środowisku kwaśnym, wykazały, że proces ten jest możliwy i przebiega intensywniej

* Wyższa Szkoła Inżynierska 45-036 OPOLE ul. Luboszycka 7

przy współudziale szczepów wyizolowanych z Okręgu Turoszowskiego, z którego pochodziły badane odpady /3,5/. Badania prowadzono głównie pod kątem dynamiki żugowania tytanu, który przyjęto za metal monitorujący efektywność procesu /6/. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki bioekstrakcji tytanu, manganu i wanadu z omawianych odpadów.

2. Materiały i metody

W przedstawionych badaniach stosowano nadkład uzyskiwany w odkrywkowej Kopalni Węgla Brunatnego w Turoszowie.

Skład chemiczny nadkładu zestawiono w tablicy 1.

Skład chemiczny nadkładu							Tablica 1
Składniki	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	CaO	TiO ₂	MgO
Zawartość w %	50,74	29,20	2,38	0,06	0,82	1,83	0,45

Na ₂ O	S	H ₂ O	CuO	V ₂ O ₅	As ₂ O ₃	BeO	Ga ₂ O ₃
0,07	6,56	6,85	0,003	0,02	0,01	0,005	0,0008

Procesy żugowania prowadzono przy wykorzystaniu autochtonicznych wstępnie zaadaptowanych do materiału żugowanego szczepów bakterii *Thiobacillus thiooxidans* T1-87A i *Thiobacillus ferrooxidans* F7-87A, hodowanych odpowiednio w pożywkach Waksmana /9/ i Silvermana /8/.

Badania prowadzono w kierunkach oceny :

- wpływu rozdrobnienia na wydajność żugowania metali
- wpływu stosunku fazy stałej do ciekłej na efektywność bioekstrakcji metali
- wpływu dodatku aktywnych kultur szczepów bakterii T1-87A i F7-87A na dynamikę procesu

Badania prowadzono w kolbach Erlenmajera poj. 2 dm³ napowietrzanych aeratorami membranowymi w temperaturze pokojowej, stosując każdorazowo układy potrójne. Każdemu układowi pomiarowemu odpowiadał potrójny układ kontrolny, bezbakteryjny, zawierający tymol jako substancję bakteriostatyczną. Do kolb pomiarowych wprowadzano po 200 g badanego nadkładu, a wszystkie procesy prowadzono w płynie żugującym 5K /5/ zawierającym 20 %

mieszaniny hodowli /zawierających 10^7 komórek w 1 cm^3 /bakterii *T.thiooxidans* T1-87A i *T.ferrooxidans* F7-87A 1 : 1.

- Badając wpływ rozdrobnienia na przebieg procesu stosowano nadkład o uziarnieniu 0,3 - 0,2 mm; 2,0 - 1,0 mm i 25 - 15 mm; w badaniu tym gęstość pulpy wynosiła 20 % wag./obj.
- Badając wpływ stosunku fazy stałej do ciekłej na efektywność bioekstrakcji metali użyto nadkładu o uziarnieniu 0,3 - 0,2 mm dodając po 1000 cm^3 , 600 cm^3 , 400 cm^3 zaszczepionego płynu, ługującego, osiągając odpowiednio układy w których stosunek fazy stałej do ciekłej wynosił odpowiednio 1:5, 1:3 i 1:2
- Badając wpływ dodatku aktywnych kultur na dynamikę procesu, prowadzono ługowanie nadkładu o uziarnieniu 25 - 15 mm przy gęstości pulpy około 33 % wag./obj.

Proces ten prowadzono w dwóch wariantach :

1. w 8,16 i 24 dniu trwania procesu wprowadzano po 40 cm^3 mieszaniny aktywnej hodowli szczepów T1-87A i F7-87A 1:1
2. w 8,16 i 24 dniu trwania procesu prowadzono pełną wymianę płynu ługującego na świeży, szczepiony mieszaniną hodowli szczepów T1-87A i F7-87A 1:1 w identycznym stosunku jak poprzednio.

W wszystkich przeprowadzonych badaniach co cztery dni oznaczano:

pH płynu ługującego, ilość tlenu pobieranego przez zawarte w nim bakterie, oraz zawartość Ti, Mn, V wykorzystując spektrofotometr absorpcji atomowej Typ AAS3 prod.firmy Carl Zeiss Jena.

3. Wyniki i omówienie wyników.

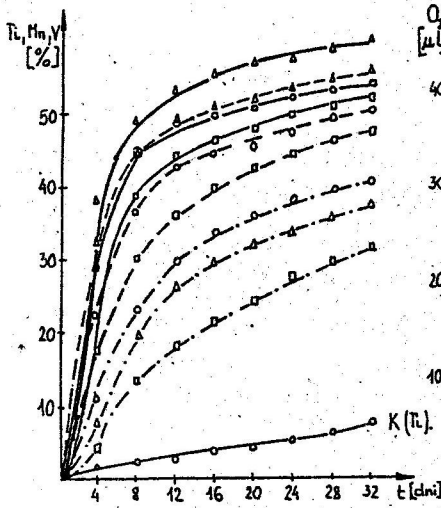
3.1. Określenie optymalnej gradacji ziarna

Badając wpływ gradacji ziarna na ługowanie metali z omawianych odpadów, przeanalizowano przebieg ługowania nadkładu o trzech różnych uziarnieniach. Wydajność procesu ługowania tytanu, manganu i wanadu z nadkładu w zależności od rozdrobnienia przedstawiono na rys.1.

Z przebiegu krzywych wynika, że proces ługowania oznaczonych metali przebiega znacznie lepiej przy użyciu materiału rozdrobnionego.

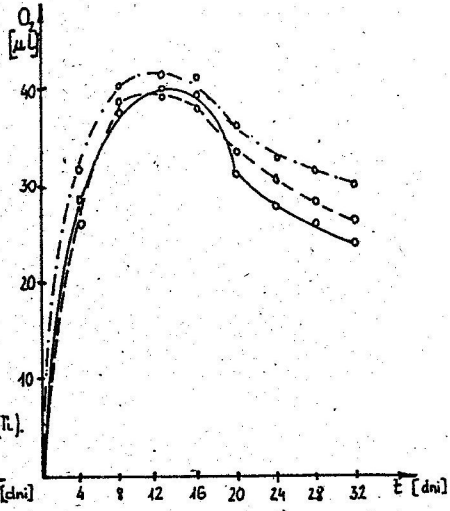
W procesie ługowania materiału o uziarnieniu poniżej 2 mm uzyskano ekstrakcję ok. 50 % Ti, 55% Mn i 45% V.

Przy ziarnie dziesięciokrotnie większym wyługowaniu uległo jedynie 40% Ti, 35% Mn i 30% V.



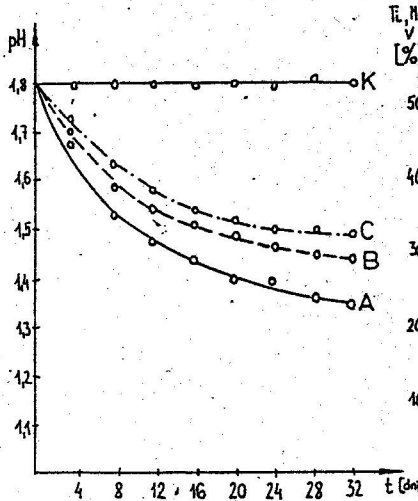
Rys. 1. Wpływ rozdrobnienia na %
wyługowania metali
Fig. 1. The influence of crumbling
of the leaching metals

— 0,3-0,2mm o - Ti
- - - 2,0-1,0mm Δ - Mn
- · - 25-15mm □ - V



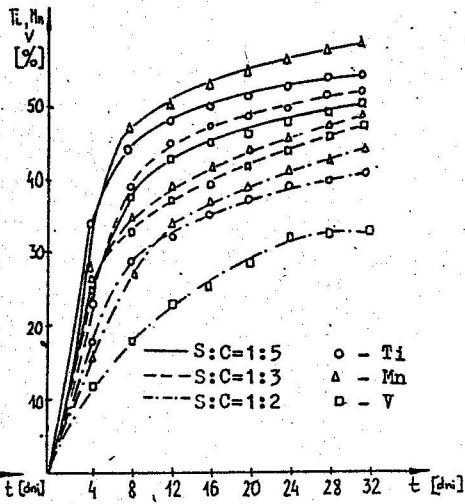
Rys. 2. Aktywność biologiczna bakterii
podczas ługowania metali
Fig. 2. Biological activity of the
bacteria during leaching metals

— 0,3-0,2mm
- - - 2,0-1,0mm
- · - 25 - 15mm



Rys. 3. Zmiana pH podczas ługowania
z nadkładu o różnym rozdrob.
Fig. 3. Change of pH during leaching
of overlay with different
crumbling

— 0,3-0,2mm
- - - 2,0-1,0mm
- · - 25 - 15 mm



Rys. 4. Wpływ stosunku ilości fazy
stałej do ciekłej na ilość
wyługowanego metalu
Fig. 4. The influence of the relation
between the amount of constant
and liquid phases on the amount
of leaching of metals

— S:C=1:5 o - Ti
- - - S:C=1:3 Δ - Mn
- · - S:C=1:2 □ - V

Stwierdzono, że aktywność biologiczna bakterii we wszystkich układach była podobna, co ilustruje rys.2.

Zmiany pH podczas ługowania nadkładu w omawianych układach /rys.3./ wykazują również, że proces przebiega intensywniej przy ziarnie najdrobniejszym /krzywa A/ a najmniej wydajna przy ziarnie najgrubszym /krzywa C/.

3.2. Określenie optymalnego stosunku ilości fazy stałej do ciekłej

Wyniki badań określających optymalny stosunek ilości fazy stałej do ciekłej podczas ługowania testowanych odpadów przedstawiono na rys.4. Uzyskane dane wykazują, że najkorzystniejsze efekty osiąga się przy zastosowaniu stosunku ilości fazy stałej do ciekłej S:C=1:5. W miarę zwiększania gęstości pulpy następuje zmniejszenie wydajności ługowania zarówno tytanu jak manganu i wanadu.

3.3. Wpływ doszczepiania na dynamikę procesu

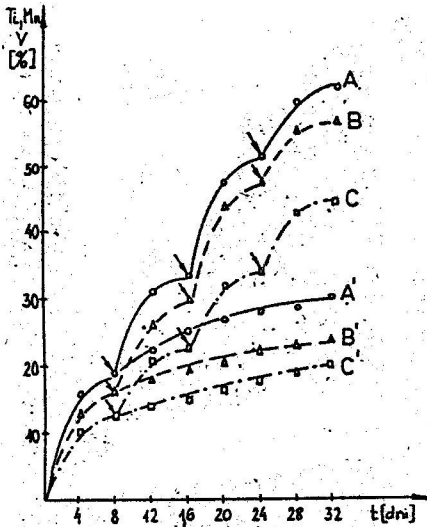
Wyniki badania wpływu doszczepiania układu ługującego świeżymi, aktywnymi bakteriami na wydajność bioekstrakcji metali przedstawiono na rys.5. Uzyskane dane wykazują, że przeprowadzone doszczepianie umożliwia około 2-krotne zwiększenie intensywności procesu, /krzywa A, B, C/ w porównaniu z procesem przebiegającym bez doszczepiania /krzywa A', B', C'/.

3.4. Wpływ wymiany płynu ługującego na dynamikę procesu.

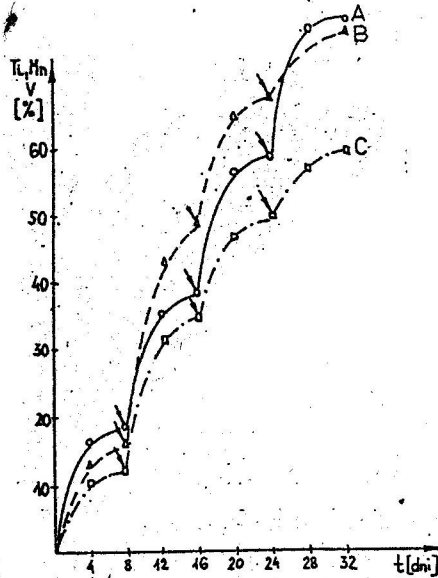
Wyniki badania wpływu wymiany płynu ługującego na dynamikę procesu ługowania tytanu, manganu i wanadu z nadkładu przedstawiono na rys.6. Stwierdzono, że przeprowadzanie wymiany płynu co 8 dni doprowadziło do prawie trzykrotnego wzrostu ilości wyekstrahowanych metali w porównaniu do procesu prowadzonego bez wymiany płynu ługującego /krzywa A, B, C/ rys.5/.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania nad procesem bakteryjnego ługowania omawianych odpadów wykazały spadek szybkości ługowania między 8-12 dniem trwania procesu przy równoczesnym zmniejszaniu aktywności biologicznej bakterii /4,5/. Spadek aktywności biologicznej bakterii w czasie trwania procesu związany jest najprawdopodobniej z niekorzystnym działaniem na



Rys.5. Dynamika ługowania Ti, Mn, V w układzie z doszczepianiem
Fig.5. The dynamics of the leaching of Ti, Mn and V in the system with additional inoculation
— Ti — — — Mn — — — V



Rys.6. Dynamika ługowania Ti, Mn i V w układzie z wymianą płynu ług. Fig.6. The dynamics of the leaching of Ti, Mn and V in the system with the exchange of the leaching liquid.
— Ti — — — Mn — — — V

mikroorganizmy metabolitów bakteryjnych, dlatego też wydało się celowym doszczepianie układu co 8 dni trwania procesu w którym obserwowano zmniejszanie jego intensywności. Uzyskano dwukrotny wzrost ekstrakcji metali /rys.5/ a więc sugestie okazały się słuszne. Potwierdził je proces prowadzony z całkowitą wymianą płynu ługującego w takich samych odstępach czasu. W procesie tym ekstrakcja metali wzrosła trzykrotnie w stosunku do układu bez wymiany płynu. Potwierdza to sugestię o toksycznym działaniu produktów zachodzących reakcji na stosowane bakterie. Istotne jest, że efekty te uzyskano przy zastosowaniu materiału gruboziarnistego /do 25 mm/ ługowanego w gęstej zawieszynie /ok. 33% wag./obj./. Biorąc pod uwagę uzyskane rezultaty nasuwa się wniosek, że przy bakteryjnym ługowaniu materiałów gruboziarnistych w gęstej pulpie /ok. 33% wag./obj./ wskazane jest prowadzenie procesu z całkowitą wymianą płynu ługującego i bakterii co około 8-10 dni lub conajmniej doszczepianie układu

aktywnymi bakteriami w takich samych odstępach czasu.

5. LITERATURA

1. Cwalina B., Farbiszewska T./1989/-Mechanizmy bakteryjnego ługowania metali z pirytów węglowych. *Fizykochem. Probl. Mineralurgii*, Nr 21, s.201
2. Ebner H.G./1978/-Metal recovery and environmental protection by bacterial leaching of inorganic waste materials/w:/Murr L., Torma A., Brieley J.-*Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena*. Aca. Press, New York s.195.
3. Farbiszewska T., Cwalina B., Wilczok T., Nowak A./1987/-Utylizacja odpadów po przeróbce węgla brunatnego przy zastosowaniu bakteryjnego ługowania-Rudy i Metale Nieżelazne, nr 12 str.464.
4. Farbiszewska T., Cwalina B., Wilczok T., Nowak A.-/1988/-Bakteryjne ługowanie tytanu z odpadów po przeróbce węgla brunatnego-Rudy i Metale Nieżelazne-nr 6 str.210.
5. Farbiszewska T., Cwalina B., Nowak A./1989/-Adaptacja szczepów bakterii siarkowych wyizolowanych z Okręgu Turoszowskiego do materiału ługowanego-Rudy i Metale Nieżelazne-Nr.12.
6. Farbiszewska T., Wilczok T., Nowakowski L., Cwalina B., Nowak A./1988/-Bakteryjne ługowanie odpadów po eksploatacji górniczej i spalaniu węgla brunatnego-III etap CPBP 03.08.str.14.
7. Jack T.R., Sullivan E.A., Zajic J.E./1983/-Process for microbiologically leaching cooke-Pat.Can.CA1.,122,015/Int.Cl.C22B5/00/20 str.23.
8. 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, str.642.
9. Waksman S.A., Starkey R.I./1923/-On the growth and respiration of sulfur-oxidizing bacteria. *J. Gen. Physiol.* str.285.

ABSTRACT

Farbiszewska T., 1990. Intensity of the bacteria leaching process from mining brown coal wastes. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 22: 145-152. (polish text).

It was shown that leaching of metals from lignite mining wastes was the most effective when small pieces of solid material and low weight/volume pulp density (<20%) were used. When coarse-grained material (<25 mm) and high pulp density of 33% were used it appeared to be favourable to the metals recovery either to exchange the leaching solution every eight days or to inoculate the "fresh", active bacteria after the some period of time.

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Фарбишебска. 1990. Интенсификация процесса бактериального выщелачивания металлов из отбросов буро-угольной промышленности. Физикохимические вопросы обогащения. 22; 145-152.

Доказано что выщелачивание металлов из отбросов буро-угольной промышленности проходит наиболее эффективно при употреблении мелкого материала/0,3-0,2мм/ и при меньшей плотности пульпы/максимум 20%/.

При использовании крупнозернистого материала/25мм/ выщелачиваемого в густой пульпе/33%/ желательным кажется ведение этого процесса с полным обменом выщелачиваемого раствора и бактерий повторяемого каждые восемь дней или хотя добавки прививки новоразведенных бактерий в таких же промежутках времени.