

Kazimierz SZTABA*
Elżbieta KONOPKA*
Ewa KISIELOWSKA*

LUGOWANIE CHEMICZNO-BIOLOGICZNE METALI ROZPROSZONYCH W ŁUPKU CZARNYM**

Występujące w Polsce formacje łupków zawierają śladowe ilości licznych, cennych metali, które ponadto nie posiadają jednoznacznie określonych form mineralnych. Dlatego też w badaniach nad ich odzyskiem celowe okazać się mogło zastosowanie niekonwencjonalnej metody, jaką jest ługowanie z wykorzystaniem mikroorganizmów. W badaniach nad odzyskiem U, V, Mo, Zn i Pb, rozproszonych w łupku czarnym wykorzystano bakterie *Thiobacillus ferrooxidans*. W ciągu 7 miesięcy ługowania przy okresowej wymianie roztworu ługującego osiągnięto następujące uzyski: Zn - 95%, Pb - 55%, U - 75%, Mo - 60%, V - 45%.

1. Wstęp

W światowym przemyśle wydobywczym tzw. łupki czarne są eksploatowane głównie jako cenny surowiec do pozyskiwania zawartych w nich substancji bitumicznych. Zawierają one ponadto w ilościach śladowych liczne pierwiastki metaliczne, występujące jednak z reguły w tak znacznym rozproszeniu, że nie mogą mieć znaczenia przemysłowego, zwłaszcza w przypadku istnienia bogatych ich źródeł, bywają jednak traktowane jako perspektywiczna rezerwa surowcowa [Anderson, Gunnar 1975 r.]. Uwagi te nie dotyczą oczywiście frakcji łupkowej krajowych rud miedzi też zaliczających się do omawianych formacji. Polskie łupki nie wykazują na tyle znaczącego udziału fazy organicznej, aby utylizować je w tym właśnie kierunku.

Interesująca z naszego punktu widzenia może być jednak ich metalogeność. W kraju nie posiadamy bowiem znaczących zasobów wielu cennych

*Instytut Przeróbki i Wykorzystania Surowców Mineralnych AGH, 38-059 Kraków, al. Mickiewicza 30.

**Temat rozpoczęto w ramach badań własnych AGH, kontynuowany w CPEP 03.08.

gospodarczo metali między innymi U, V, Mo - łupki mogą więc stać się ich źródłem, ubogim wprawdzie, ale szeroko rozpowszechnionym. Świadczą o tym wyniki prac geologiczno - poszukiwawczych [Bareja i in. 1989]. Odzysk metali z tego typu surowca przy zastosowaniu klasycznych metod metalurgicznych jest możliwy [Pinkas, 1977], lecz może okazać się zbyt skomplikowany a zwłaszcza nadmiernie kosztowny. Dlatego też postanowiliśmy wykorzystać do tego celu proces ługowania chemicznego wspomaganego działalnością mikroorganizmów jako operację alternatywną lub przynajmniej uzupełniającą w kompleksowej przeróbce łupków. Tego rodzaju procesy są stosowane w świecie dla różnego typu surowców mineralnych i odpadów [Karawajko 1970, Polkin i in. 1975, Torma 1977].

2. Założenia metodologiczne

Za przedmiot badań nad opracowaniem technologii odzysku z łupków metali występujących w nich w ilościach śladowych - przy zastosowaniu metod biologicznych przyjęliśmy łupkę czarną, będącą najbardziej metalonośną odmianą mikrolitofacjalną łupków dictyonemowych, występujących w Polsce na obszarze obniżenia podlaskiego. Próbkę łupku pochodziły z wierceń geologiczno-poszukiwawczych prowadzonych przez Państwowy Instytut Geologiczny w Warszawie.

Badany łupkę czarny charakteryzuje się przeważającym udziałem substancji glinokrzemianowej i organicznej z minimalnym udziałem węglanowej (zasadowej). Zawiera ponadto znaczącą ilość pirytu - ok. 3,5%. Stwierdzone zostało również występowanie w nim w śladowych ilościach (10^{-1} - $10^{-4}\%$) szeregu metali: Ni, Cu, Zn, Co, U, Mo, V, Ti, Re, Se, Pb i in. Badania mineralogiczne wykazały, że wymienione metale nie posiadają jednoznacznych form mineralnych. Występują one zarówno w fazie siarczkowej, jak i tlenkowej, rozproszonej w substancji organicznej i w minerałach ilastych, a także w koncentracjach pirytowych.

Szczegółowa ocena uwarunkowań mineralogicznych i metalonośności - ocenianej wobec znaczenia gospodarczego występujących metali oraz stopnia ich koncentracji - w badanym łupku czarnym była przedmiotem naszych wcześniejszych rozważań nad perspektywami przemysłowego wykorzystania tego materiału [Sztaba, Konopka 1988]. Dokonano wyboru 5 metali, które w dalszych badaniach stały się przedmiotem naszego zainteresowania: U, V, Mo, Zn i Pb.

Ze względu na cel prowadzonych badań przeprowadzona została analiza mikrobiologiczna mikroflory autochtonicznej badanego łupku. Przy zastosowaniu standardowych podłoży wybiórczych dla poszczególnych mikroorganizmów [Rodina 1968] - wykonane zostały oznaczenia następujących ich grup i gatunków:

- ogólna liczba bakterii mezo- i psychrofilnych,
- nitryfikatory,
- denitryfikatory,
- *Thiobacillus ferrooxidans*,
- *Thiobacillus thiooxidans*,
- *Thiobacillus thioautotrophicus*,
- *Thiobacillus denitrificans*,
- grzyby.

Analiza wyników tych badań pozwala jednoznacznie stwierdzić, że w środowisku omawianego łupku czarnego może rozwijać się bogate życie biologiczne - niewielka jest wprawdzie liczba mikroorganizmów wymagających podłoża organicznego (bakterie mezo- i psychrofilne oraz grzyby), natomiast obserwuje się intensywny rozwój bakterii tlenowych: *Th. ferrooxidans* i *Th. thiooxidans* (miano 0,01) oraz *Th. denitrificans* (miano 0,001), a także bakterii przeprowadzających procesy nitryfikacji i denitryfikacji.

Ze względu na występujące, a omówione wcześniej uwarunkowania środowiskowe badanego łupku - najbardziej uzasadnione i celowe było przeprowadzenie naszych badań nad odzyskiem metali przy wykorzystaniu zdolności biochemicznych bakterii z gat. *Thiobacillus ferrooxidans*.

Źródłem energii warunkującej rozwój *Th. ferrooxidans* jest proces utleniania siarczków praktycznie wszystkich metali [Lialikowa 1960], w tym również FeS_2 [Lialikowa 1961], a także jonów żelaza dwuwartościowego [Leathen i in. 1951, Iwanow, Dumanskaja 1987]; w szczególnym przypadku utleniają one siarczany żelazawy do żelazowego, którego roztwór w obecności tworzącego się równocześnie kwasu siarkowego jest efektywnym czynnikiem ługującym dla szeregu metali [Karawajko i in. 1972].

Wstępne badania nad możliwością zastosowania bakterii *Th. ferrooxidans* w procesie chemiczno-biologicznego ługowania wybranych metali rozproszonych w łupku czarnym [Konopka, Kisielowska 1988] wykazały, że celowe jest prowadzenie dalszych badań nad jego intensyfikacją. Celem użytkowym dalszych badań stało się więc określenie zespołu warunków procesu ługowania zbliżonych do optymalnych. Szczególnie zależało nam na określeniu warunków ekstremalnych w celu oszacowania w możliwie krótkim czasie granic ługowalności poszczególnych metali; ważne jest również ustalenie przyczyn, które mogą wpływać na obniżenie efektywności procesu. Niektóre aspekty tej problematyki zostały już przez nas zreferowane na Sympozjum "Mineralization in black shales" [Sztaba, Konopka 1989]. Obecnie przedstawiamy tę część badań, która jest logicznym rozwinięciem i pogłębieniem już przeprowadzonych, natomiast w przyszłości pozwoli na wyciągnięcie wniosków uogólniających, co jest naszym zamierzeniem docelowym.

3. Część doświadczalna

Ługowaniu poddawano próbki łupku czarnego o uziarnieniu 0,5-2 mm i masie po 10 g każda, wstępnie jałowione przy użyciu alkoholu absolutnego (za wyjątkiem powtórzeń próbek "0", które ługowano w stanie naturalnym).

Średnie zawartości metali w badanej próbce wynosiły:

- U - 140 g/t
- V - 1050 g/t
- Mo - 200 g/t
- Zn - 7160 g/t
- Pb - 700 g/t

Objętość roztworu ługującego wynosiła w każdym przypadku 100 cm³ przy czym była to objętość zawiesiny bakteryjnej (B) łącznie z pożywką (P) w proporcjach, przyjętych w planie doświadczeń. Bakterie z gat. *Th. ferrooxidans* użyte do badań wyizolowano ze środowiska naturalnego i adaptowano do warunków podwyższonej zawartości łupku. Stosowana zawiesina bakteryjna zawierała około 10⁶ komórek bakteryjnych/cm³. Jako roztwór ługujący stosowana była płynna, standardowa pożywka 9K. Wszystkie doświadczenia tej serii założone zostały w tym samym czasie, a następnie prowadzone i kończone zgodnie z planem badań. Zaproponowano plan doświadczeń, który uwzględniał następujące parametry mające istotny wpływ na efekt procesu:

a) czas trwania procesu

Doświadczenia trwały łącznie 7 miesięcy, z tym, że co 4 tygodnie istniała możliwość sprawdzenia wszystkich branych pod uwagę parametrów opisujących proces ługowania (pH, ilość bakterii, uzysk U, V, Mo, Zn i Pb, zmiany powierzchniowe, skład mineralny). Korzystaliśmy z tej możliwości w ograniczonym zakresie

b) Stopień wymiany płynu ługującego:

Doświadczenia zaplanowano:

- 1 - bez wymiany płynu ługującego
- 2 - z wymianą połowy objętości płynu ługującego
- 3 - z całkowitą wymianą płynu ługującego,

c) ilość wprowadzonej zawiesiny bakteryjnej wynosiła: 0 (nie wprowadzono zawiesiny bakteryjnej), 10 lub 20 cm³,

d) powtórzenie

Wszystkie doświadczenia zakładano po dwa równolegle w celu sprawdzenia stopnia powtarzalności wyników.

W niniejszym opracowaniu przedstawiamy tylko tę część wyników obszernego programu badań, która dotyczy efektywności ługowania bakteryjnego U, V, Mo, Zn i Pb w warunkach okresowego doszczepiania - co 4 tygodnie -

20 cm³ zawiesiny bakteryjnej, w zależności od stopnia wymiany płynu ługującego. Efektywność tę określał uzysk procentowy (ϵ) danego metalu z fazy stałej. Otrzymane zależności przedstawiono graficznie na rys. 1.

4. Omówienie wyników badań

Wyniki badań nad efektywnością ługowania prowadzonego w ciągu 7 miesięcy w zmiennych warunkach środowiska wskazują jednoznacznie na pewne ogólne prawidłowości występujące w tym procesie, a także pozwalają na wyciągnięcie wniosków co do możliwości jego modelowania.

Analizując zachowanie się poszczególnych metali w warunkach prowadzonych doświadczeń można stwierdzić występowanie zasadniczych różnic w podatności tych metali na oddziaływanie wytworzonego w doświadczeniu zespołu warunków fizykochemicznych środowiska, w kierunku przechodzenia w formy rozpuszczalne w fazie ciekłej układu.

W przypadku cynku i ołowiu procesy biologiczne mają wyraźnie znaczenie zupełnie drugorzędne. Około 95% Zn ługuje się już w stadium początkowym, praktycznie bez związku ze zmianą warunków biologicznych.

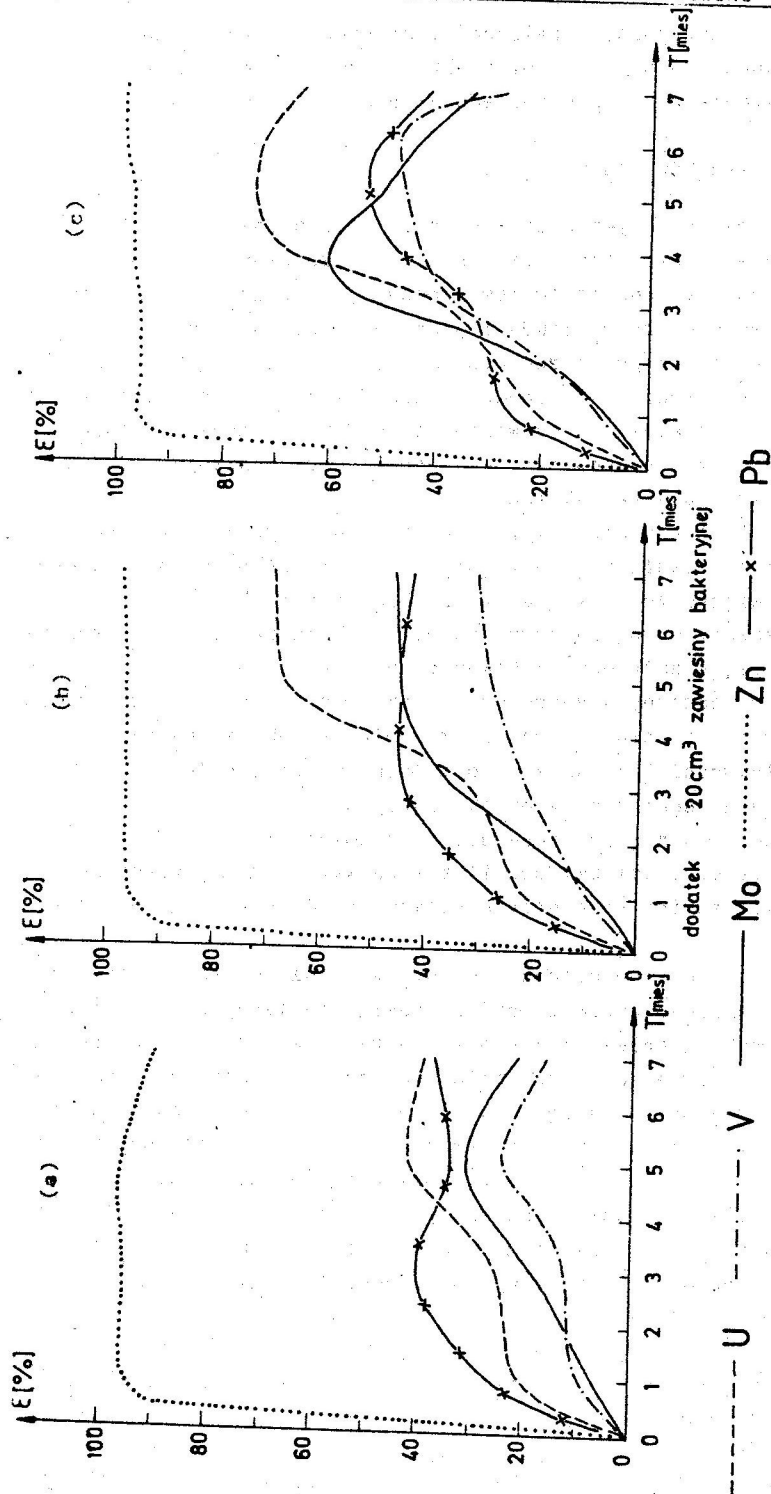
Również i w prowadzonych doświadczeniach bez udziału bakterii zaobserwowano niewiele niższą efektywność ługowania tego metalu.

W sposób jakościowo podobny, jednak na poziomie znacznie niższego uzysku - zachowuje się ołów, chociaż w trakcie trwania procesu zaobserwowano zwiększenie efektywności ługowania tego metalu związane głównie z krotkością wymiany płynu ługującego - do ok. 55%.

Efekt współzależności pomiędzy procesami biochemicznymi, a osiąganymi w trakcie ich trwania uzyskami uwiódł się najwyraźniej w przypadku uranu - i to we wszystkich (nie przytoczonych tutaj) wersjach doświadczeń.

W przypadku doświadczeń prowadzonych bez wymiany pożywki (nie licząc wymiany związanej z wprowadzeniem 20 cm³ zawiesiny bakteryjnej) obserwuje się wprawdzie w trakcie całego cyklu doświadczenia wzrost uzysku proporcjonalny do ilości wprowadzonej zawiesiny bakteryjnej. Jest on jednak w początkowym okresie - do 2 miesięcy mało zróżnicowany. Wymiana roztworu ługującego (zawiesina bakteryjna + pożywka) bardzo korzystnie wpływa na efektywność ługowania uranu, przy czym wymiana całkowita znacznie przyspiesza uzyskanie efektu granicznego. Pozwoliła ona również zaobserwować wyraźne wystąpienie zjawisk niekorzystnych, których można się spodziewać po długotrwałym ługowaniu, a które wpłyną ujemnie na całkowity efekt ługowania.

Okazało się mianowicie, że o ile do 5 miesiąca efektywność ługowania U rosła osiągając 75%, to po tym okresie zaczęła już maleć. Znalazło to wyjaśnienie po przeprowadzeniu badań nad strukturą i składem mineralnym ługowanego materiału.



Rys. 1. Efektywność ługowania chemiczno - biologicznego U, V, Mo, Zn i Pb w doświadczeniach prowadzonych: a) bez wymiany roztworu ługującego, b) z okresową wymianą połowy objętości roztworu ługującego, c) z okresową wymianą całej objętości roztworu ługującego

Fig. 1. Effectiveness of chemical and biological leaching of U, V, Mo, Zn and Pb in experiments: a) without exchange of the leaching solution, b) with periodical exchange of half volume of the leaching solution, c) with periodical exchange of the whole volume of the leaching solution

Wymiana połowy roztworu ługującego już znacznie spowalnia przebieg procesu: po 7 miesiącach osiągnięto wynik zbliżony do uzyskanego po 4 miesiącach przy całkowitej wymianie roztworu ługującego, jednak w dalszym ciągu był to proces o minimalnie rosnącej efektywności ługowania.

Podobne zależności, jak w przypadku uranu, obserwuje się dla wanadu i molibdenu. Ogólnie można stwierdzić, że w rozpatrywanym okresie czasu ługują się one gorzej, chociaż w porównaniu z doświadczeniami prowadzonymi bez doszczepiania bakteriami (w założeniu sterylnymi) efekt jest jednoznaczny i pozytywny.

Do 2 miesięcy różnice w efektywności ługowania tych metali - dla wszystkich wersji wymiany płynu ługującego - są minimalne, po tym czasie znacznie lepiej ługuje się Mo, niestety znacznie szybciej - już po 3-4 miesiącach przy całkowitej wymianie płynu ługującego zaobserwowano obniżenie się efektywności jego ługowania. Nieco później - po 5 miesiącach zjawisko to wystąpiło i w przypadku wanadu.

Ostatecznie w tej serii doświadczeń osiągnięto maksymalny uzysk Mo-60%, oraz V-47%.

Otrzymane wyniki dobrze rokują dla rozwoju metod biotechnicznych do pozyskiwania niektórych metali rozproszonych w utworach typu łupków czarnych.

Literatura

- Anderson A., Gunnar O., 1975, Uranium recovery from swedish low grade bituminous shales. Nucl. Eng. Int. 103-105.
- Bareja E., Miecznik I.B., Wołkowicz S., 1989. Metal-bearing of selected black shale formations of Poland. In: Symposium "Mineralization in black shales" Kraków.
- Iwanow W.N., Dumanskaja T.U., 1987. Wlijanie jonow triechwalentnowo żeleza na okislieniye zakisnowo żeleza bakteriami Th. ferrooxidans. Mikrobiologija, wyp.6, Moskwa.
- Karawajko G.I., 1970. Rol mikroorganizmow w wyszczelaczowaniu cwieitnych i riedkich metali iz rud. Uspiechi mikrobiologii, wyp.6 Moskwa.
- Karawajko G.I., Kuzniecowa S.I., Gołomzik A.I., 1972. Rol mikroorganizmow w wyszczelaczowaniu metalow iz rud. M. Nauka, 248 s. Moskwa.
- Konopka E., Kisielowska E., 1988. Ocena możliwości zastosowania metod biotechnicznych do odzysku metali rozproszonych występujących w łupkach czarnych. Materiały XXII Krakowskiej Konferencji N-T Przeróbki Kopalin, Kraków.
- Leathen W.W., McIntyre L.D., Braley S.A., 1951. A medium for the study of the bacterial oxidation of ferrous iron. Science 114, 280.

- Lialikowa N.N., 1960. Fizjologija i ekologija *Thiobacillus ferrooxidans* w swiazi z jego rolju w okisleniu sulfidnych rud. *Mikrobiologija*, wyp. 5, s. 773-779, Moskwa.
- Lialikowa N.N., 1961. Bacteria in the oxidation of sulfide ores. *Inst. Mikrobiol. Akad. Nauk SSSR* 2, 134-143, Moskwa.
- Pinkas K., 1977. Technological problems concerning the complex recovery of uranium and accompanying elements from sedimentary ores. In: *Nuclear power and its fuel cycle*, vol. 2, 445-456, IAEA-CN-36/454, Vienna.
- Polkin S.I., Karawajko G.I., Cherniak A.S., Panin V.V., 1975. Theory and practice of utilizing microorganisms in processing difficult-to-dress ores and concentrates. XI International Mineral Processing Congress, p. 33, p. 1-23, Cagliari, Italy.
- Rodina A., 1968. *Mikrobiologiczne metody badania wód*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
- Sztaba K., Konopka E., 1988. 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.
- Sztaba K., Konopka E., 1989. Possibilities of the recovery of dispersed metals occurring in black shale using microorganisms. In: Symposium "Mineralization in black shales" Kraków.
- Torma A.E., 1977. *Metalurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena*. Academic Press, New York - San Francisco - London.

Abstract

Sztaba K., Konopka E., Kisielowska E., 1989. Chemical and biological leaching of metals dispersed in black shale. *Physicochemical Problems of Mineral Processing.*, 21; 191-199 (polish text)

Some of shale have an increased content of several metals. However, these metals occur in big dissolutions as well as in not homogeneous forms. Therefore, their recovery requires application of non-conventional methods. A preliminary investigations were performed on application of microbiological method for recovering of U, V, Mo, Zn i Pb from the black shale with bacteria of the genus *Thiobacillus ferrooxidans*. After 7 months of leaching with periodical exchange of the leaching solution the following recoveries were obtained: Zn - 95%, Pb - 55%, Mo - 50%, V - 45%

СОДЕРЖАНИЕ

К. Штаба, Е. Конопка, Е. Кисилевска, 1989. Химико-биологическое выщелачивание металлов рассеянных в черном сланце. Физикохимические вопросы обогащения, 21; 191-199.

Выступающие в Польше формации сланца содержат следовое количество многочисленных, ценных металлов, которые кроме того не имеют однозначно определенных минеральных форм. Поэтому в исследованиях над их извлечением целесообразным могло оказаться применение неконвенционального метода, которым является выщелачивание с использованием микроорганизмов. В исследованиях над извлечением металлов: U, V, Mo, Zn, Pb рассеянных в черном сланце использовались бактерии *Thiobacillus ferrooxidans*. В течение 7 месяцев выщелачивания при периодическом обмене выщелачивающего раствора получаются следующие результаты: Zn - 95%, Pb - 55%, Mo - 60%, V - 45%.