

Beata CWALINA*

Teresa FARBISZEWSKA**

MECHANIZMY BAKTERYJNEGO ŁUGOWANIA METALI Z PIRYTÓW WĘGLOWYCH

Przeprowadzono analizę mechanizmów bakteriijnego ługowania metali z pirytonośnych odpadów elektrownianych - tzw. piritów węglowych, w obecności bakterii *Thiobacillus ferrooxidans*. Stwierdzono, że bioekstrakcja metali z badanych materiałów następuje zarówno w wyniku bezpośredniego oddziaływania bakterii na pirit, jak i pośredniego oddziaływania metabolitów bakteriijnych - kwasu siarkowego i siarczanu żelazowego - na składniki ługowanych odpadów. Przedstawiono ogólny schemat procesów prowadzących do ekstrakcji metali z materiałów niejednorodnych, o złożonym charakterze chemicznym.

1. Wprowadzenie

Problem skażenia środowiska w wyniku składowania różnego rodzaju odpadów przemysłowych znajduje się coraz częściej w centrum zainteresowania opinii publicznej. Wynika to z rosnącej świadomości skutków beztrojskiego podejścia do zagrożenia ekologicznego, wywołanego przechodzeniem rozmaitych substancji toksycznych do wód i gleb. Takimi uciążliwymi odpadami powstającymi w energetyce są tzw. piryty węglowe, zawierające do ok. 30% siarki, głównie w postaci pirytu FeS_2 (Cwalina i wsp. 1989; Hycnar, 1985). Badania nad możliwością utylizacji składowisk tych materiałów obejmują wiele interesujących koncepcji, z których jedne preferują działania prowadzące do zmniejszenia efektywności ługowania soli w zwałowiskach (Hycnar, 1985; Girczys i wsp. 1988), inne zmierzają do ich wykorzystania jako taniego środka nasiarczającego, np. w procesie odzysku metali kolorowych z żużli hutnictwa miedzi (Mazanek i wsp. 1979), lub też jako surowca do produkcji kwasu siarkowego i magnetytu (Sakałus, 1977; Hycnar, 1985), a także do ich detoksykacji przy założeniu możliwości równoczesnego odzysku zawartych w nich metali (Cwalina i Zawada, 1988; Cwalina i wsp. 1989).

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

** Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Inst. Mat. Fiz. Chem. Zakład Chemii, 46056 Opole

Wzrost zainteresowania możliwością pozyskiwania metali z różnorodnych materiałów odpadowych jest konsekwencją wyczerpywania się bogatych rud przy równoczesnym nadmiernym gromadzeniu się odpadów zawierających znaczne ilości wielu metali, w tym także ciężkich (Augustyniak-Olpińska i wsp.1986).

Uważa się, że metoda bakteryjnego ługowania mogłaby w przyszłości stanowić interesującą alternatywę utylizacji wielu odpadów metalonośnych (Ebner,1977; Szolnoki,1977; Jack i wsp.1982; Cwalina i Dzierżewicz,1989; Farbiszewska i wsp.1989).

Dla zwiększenia szybkości bioekstrakcji metali z odpadów konieczna jest znajomość wzajemnych oddziaływań między składnikami materiału ługowanego i roztworem ługującym oraz bakteriami, a także wykorzystanie w procesie bakterii o możliwie największej zdolności ługującej.

W niniejszej pracy przedstawiono analizę mechanizmów uczestniczących w procesie bakteryjnego ługowania metali z piritów węglowych.

2. Materiały i metodyka

Materiałem ługowanym były odpadowe piryty węglowe I i II (Cwalina i wsp.1989) uzyskane dzięki uprzejmości Dyrekcji Przedsiębiorstwa "Energetyka" w Katowicach (dawniej: PZOEL) oraz Dyrekcji Elektrowni "Siersza" w Trzebini-Sierszy. W doświadczeniach wykorzystano materiał o rozdrobnieniu $<10\text{mm}$. Przed rozpoczęciem ługowania próbki piritów sterylizowano w suszarce w temperaturze 100°C przez okres 1 godziny, w trzech kolejnych dniach.

Ługowanie prowadzono przy wykorzystaniu autochtonicznego szczepu bakterii *T.ferrooxidans* FP1-87, wyizolowanego z piritów węglowych przy zastosowaniu techniki mikrobiologicznej opartej na podstawowych metodach diagnostycznych, tj. na prowadzeniu hodowli płynnej w podłożu namnażającym - pożywce 9K wg Silvermana i Lundgrena (1959), hodowli na podłożu agarowym, izolowaniu kolonii oraz ocenie właściwości morfologicznych, fizjologicznych i hodowlanych. Identyfikację bakterii przeprowadzono na podstawie klucza Bergey'a (Buchanan i Gibbons,1974).

Odpadowe piryty węglowe ługowano w kolbach Erlenmeyera poj. $0,75\text{dm}^3$, do których wprowadzano 360cm^3 roztworu ługującego 5K (Cwalina i Zawada, 1988). 18g sterylnych piritów węglowych oraz bakterie *T.ferrooxidans* do uzyskania wyjściowej liczby 10^6 komórek w 1cm^3 płynu. Kolby wytrząsano w wytrząsarce laboratoryjnej typ WU-4. Równocześnie do układów zawierających bakterie przeprowadzano badania w sterylnych układach kontrolnych, do których wprowadzano tymol jako substancję bakteriostatyczną. Przeprowadzono po trzy serie doświadczeń, w czasie

których pobierano po 2 próbki do analiz chemicznych. Przedstawione dane są średnimi z 6 oznaczeń równoległych.

Analizę zawartości metali w pirytach węglowych oraz w roztworach ługujących wykonano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, stosując spektrofotometr absorpcji atomowej typ SP-1900 firmy PYE UNICAM. Całkowitą zawartość żelaza w roztworach oznaczano metodą rodankową.

Analizę mineralogiczną materiałów poddanych ługowaniu i materiałów uzyskanych po zakończeniu procesu przeprowadzono na dyfraktometrze rtg firmy Rigaku, wykorzystując promieniowanie $\lambda_{Cu,K\alpha}$ przy zastosowaniu filtru niklowego. Do analizy przygotowano próbki piritów o rozdrobnieniu $<0,3mm$.

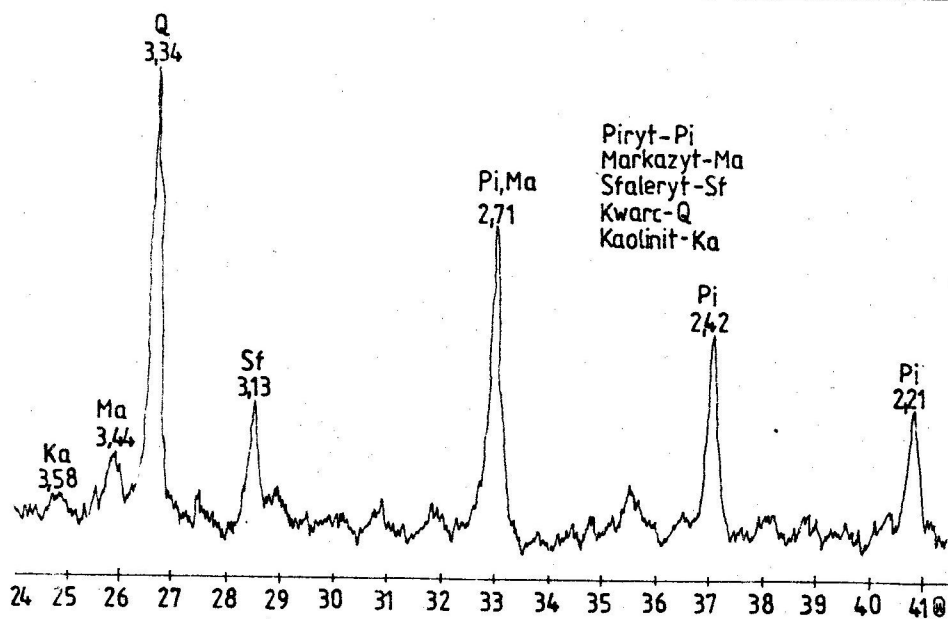
Pomiary pH wykonywano przy użyciu pH-metru lampowego typ N-517 firmy MERA-ELWRO oraz elektrody kombinowanej.

3. Wyniki i omówienie wyników

Wyniki analizy mineralogicznej piritów węglowych I przedstawiono na rysunku 1, natomiast piritów II- na rysunku 2. Uzyskane dane (rys.1 i 2) wykazują, że obok kwarcu SiO_2 - piryt FeS_2 jest zasadniczym składnikiem mineralnym badanych odpadów. Inna odmiana strukturalna tego związku, tj. markazyt, występuje w badanych odpadach jedynie w niewielkiej ilości, przy czym zawartość tego minerału w piritach węglowych II jest większa niż w piritach węglowych I. Testowane materiały zawierają również sfaleryt ZnS oraz kaolinit $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, którego ilość w piritach węglowych I jest niewielka (rys.1), natomiast dość znaczna w piritach węglowych II (rys.2). Ten materiał wykazuje również dużą zawartość ankerytu $Ca(Mg,Fe)[CO_3]_2$, którego obecności nie stwierdzono w piritach węglowych I (por.rys.1 i 2). W niektórych próbkach piritów węglowych II stwierdzono także obecność muskowitu $K(Al,Fe^{3+})_2[(OH)_2AlSi_3O_{10}]$.

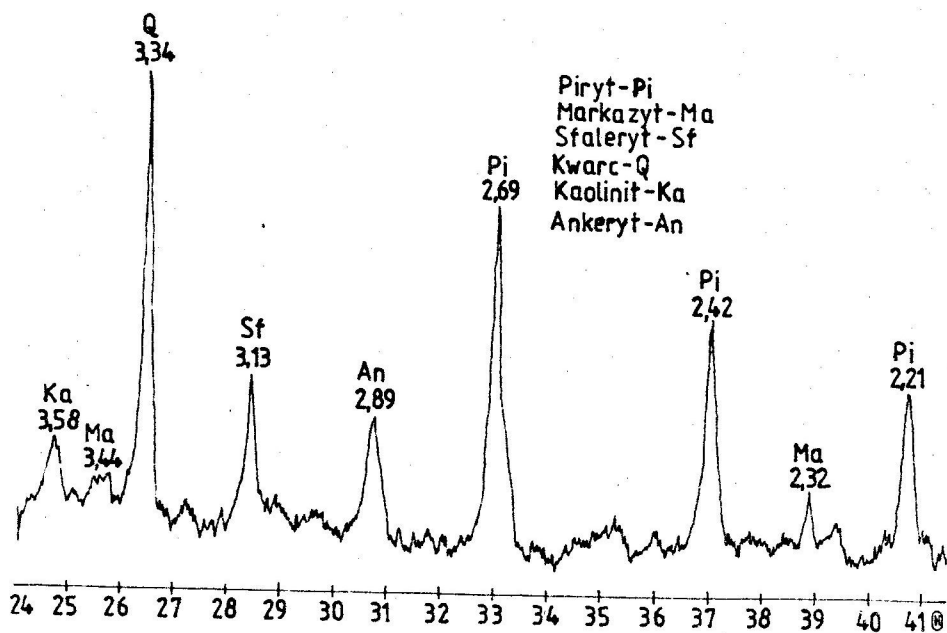
W rezultacie procesów ługowania obu materiałów uzyskano wyniki, które zamieszczono w tabelach 1 i 2 oraz na rysunkach 3 i 4.

Przedstawione dane wykazują, że w przyjętych warunkach doświadczeń następuje wylugowanie metali z piritów węglowych (tab.1 i 2), a obecność bakterii *T.ferrooxidans* powoduje istotne przyspieszenie tego procesu (tab.1). Zróżnicowany skład mineralny badanych materiałów znajduje odbicie w przebiegu procesu: o ile ługowanie piritów węglowych I następuje z równoczesnym wzrostem zawartości metali w roztworze oraz systematycznym jego zakwaszaniem (tab.1), to podczas ługowania piritów węglowych II obserwowano najpierw wzrost (do 5-7 dnia trwania procesu), a następnie spadek zawartości metali w roztworze (rys.3), przy równoczesnym wzroście pH roztworu (od 2,4 do 3,5) w pierwszych 10 dniach ługowania. Alkalizacja układu ługującego powoduje wytrącanie się



Rys.1. Skład mineralny pirytów węglowych I

Fig.1. Mineral composition of coal pyrites I

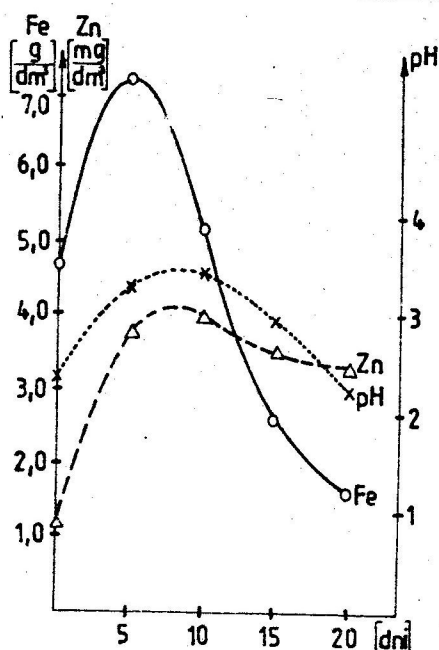


Rys.2. Skład mineralny pirytów węglowych II

Fig.2. Mineral composition of coal pyrites II

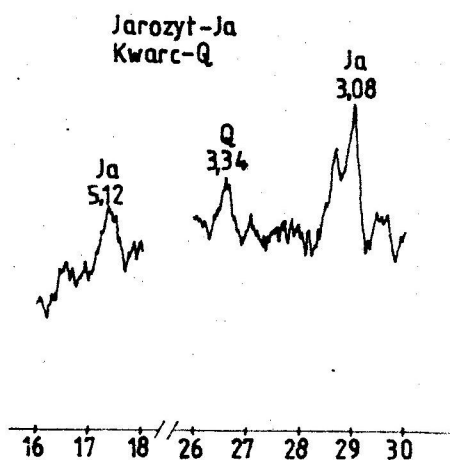
Tabela 1. Dynamika ługowania metali z pirytów węglowych I
(+ bakterie obecne; - bakterie nieobecne)

Metal	Bakt.	[%] Me w roztworze				
Czas ług. [dni]		5	10	15	20	25
Fe	+	33.0	49.0	53.0	57.0	57.0
	-	9.5	11.0	13.0	14.0	14.5
Al	+	19.0	44.0	54.0	59.0	61.0
	-	11.0	17.0	19.0	21.0	22.0
Zn	+	25.0	36.0	39.0	41.0	48.0
	-	2.0	3.5	4.0	5.0	8.0
pH ₀ =2.4	+	2.10	1.95	1.85	1.80	1.75
	-	2.35	2.30	2.30	2.25	2.20



Rys.3 pH oraz zawartość Fe i Zn w roztworze podczas bakteryjnego ługowania pirytów węglowych II

Fig.4. pH and metals (Fe, Zn) content in the solution during the leaching of coal pyrites II



Rys.4. Skład mineralny osadu ze ścianek kolb

Fig.4. Mineral composition of the precipitate from the walls of leaching vessel

jarozytów o wzorze ogólnym $A^+Fe_3[(OH)_6(SO_4)_2]$, w których A^+ stanowi jednowartościowy kation (H^+, K^+, Na^+, NH_4^+), a także wodorotlenku i hydroksy siarczanów żelaza, na co wskazuje wysoko położona linia zerowa (rys.4). Wytrącone osady zawierają głównie żelazo, jednak stwierdzono w nich również obecność innych metali (np. Zn, Ni, Cr), co może tłumaczyć zmniejszenie się ich ilości w roztworze ługującym (rys. 3). Przeprowadzone obserwacje kryształów pirytu poddanego ługowaniu w obecności bakterii i bez ich udziału (Cwalina, 1985) wskazują na bezpośrednie oddziaływanie mikroorganizmów na powierzchnię badanego minerału.

4. Dyskusja

W technologicznych procesach ługowania kwaśnego wykorzystuje się roztwory kwasu siarkowego lub siarczanu żelazowego, których działanie jest intensyfikowane przez obecność bakterii, głównie gatunku *Th. ferrooxidans* (Brierley, 1978; Lundgren i Silver, 1980; Cwalina i Farbiszewska, 1990). Przyspieszenie procesów ługowania w obecności tych mikroorganizmów jest związane z ich bezpośrednim oddziaływaniem na minerały siarczkowe i siarkę elementarną oraz z regeneracją siarczanu żelazowego (Duncan i Drummond, 1973; Bennett i Tributsch, 1978; Berry i Murr, 1978; Lundgren i Tano, 1978; Małachowa i wsp. 1981; Karavaiko i Groudev, 1985; Andrews, 1988). Przeprowadzone badania rentgenostrukturalne i obserwacje przy użyciu mikroskopów elektronowych transmisyjnych oraz skaningowych wykazały tendencję do kontaktu bakterii z powierzchnią minerału w miejscach zwiększonej koncentracji defektów sieci krystalicznej – na granicach ziarn i w miejscach spiętrzenia się dyslokacji (Bennett i Tributsch, 1978; Berry i Murr, 1978; Cwalina, 1985; Andrews, 1988) oraz w miejscach wtrąceń faz izomorficznych (Małachowa i wsp. 1981). Stwierdzono, że wżery korozji bakteryjnej są utworzone z układów mikrowgłębień i mikropęknięć, tworzących łańcuszki i łączących się w kanaliki, co prowadzi do powstania rozległych dziur o charakterystycznym owalnym kształcie (Bennett i Tributsch, 1978; Cwalina, 1985).

Wiadomo, że obszary występowania defektów sieci krystalicznej cechują się podwyższoną energią i występowaniem lokalnych pól naprężeń, a także znaczną niejednorodnością struktury. Ponadto granice ziarn są obszarami, w których następuje krystalizacja faz o najniższej temperaturze topnienia.

Należy tu zauważyć, że w przypadku minerałów siarczkowych faza o najniższej temperaturze topnienia jest siarka elementarna, w stosunku do której badane bakterie wykazują znaczne powinowactwo jako do substratu energetycznego.

Bakterie mogą w sposób bezpośredni roztwarzać siarkę elementarną, wykorzystując zdolność rozpuszczania jej w lipidach i fosfolipidach zawartych w ścianie komórkowej (Karavaiko i Pivovarova, 1977; Lundgren i Tano, 1978) oraz enzymatycznego utleniania do siarczanu (Lundgren i wsp. 1972; Tuovinen, 1977; Silver, 1978; Kelly, 1982; Cwalina i wsp. 1988), co wymaga bezpośredniego (fizycznego) kontaktu komórki z powierzchnią minerału. Ten mechanizm obejmuje również bakteryjne utlenianie siarki powstającej podczas ługowania siarczzków.

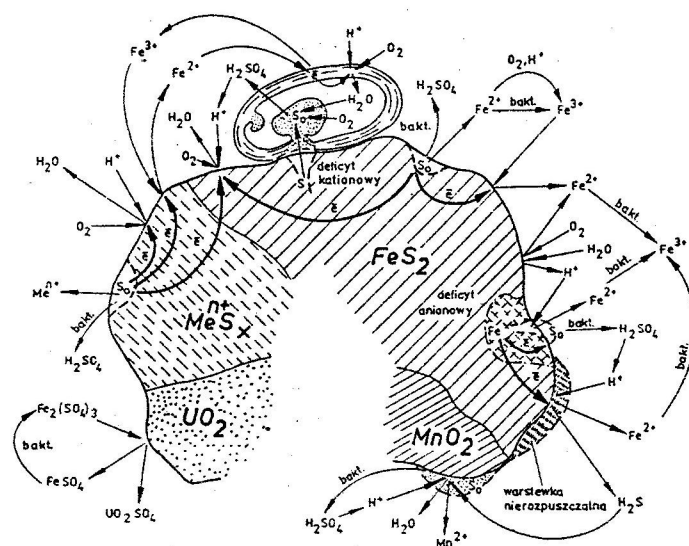
Drugi mechanizm opiera się na zdolności wytwarzania kwasu siarkowego oraz utleniania jonów żelazawych zawartych w roztworze do jonów żelazowych (Zimmerley i wsp. 1958; Silverman, 1967; Lundgren i wsp. 1972; Silver, 1978), które powodują chemiczne roztwarzanie minerałów. Nie wydaje się prawdopodobne bakteryjne utlenianie żelaza bezpośrednio ze struktury minerału, co sugerował Duncan i wsp. (1967), gdyż stwierdzono możliwość transportu do wnętrza komórki jedynie jonów Fe^{2+} zawartych w roztworze (Lundgren i wsp. 1972, Apel i Dugan, 1978). Jony te są utleniane do Fe^{3+} w obrębie ściany komórkowej i transportowane do roztworu. Bliskość bakterii i minerału jest w tym układzie wskazana jedynie ze względu na większą koncentrację jonów Fe^{2+} oraz kwasu siarkowego w pobliżu minerału, co niewątpliwie zwiększa efektywność jego roztwarzania.

Z przedstawionych rozważań wynika, że w przypadku możliwości wystąpienia pierwszego typu mechanizmu oddziaływania bakterii na minerały proces powinien zachodzić szybciej (suma szybkości bezpośredniego oddziaływania bakterii i ich metabolitów), niż z udziałem drugiego typu mechanizmu.

Potwierdzeniem tej hipotezy mogą być wyniki uzyskane przez Jachontową i wsp. (1976) wykazujące, że ługowanie pirytu o deficycie kationowym zachodzi znacznie intensywniej, niż pirytu o deficycie anionowym.

Tabela 2. Efektywność bakteryjnego ługowania metali z pirytów II

Analizowany materiał	Zawartość Me w materiale [%]			
	Fe	Zn	Ni	Cr
Piryty węgl. II przed ług.	11.6	0.14	0.029	0.011
Piryty węgl. II po 20 dn. ług.	5.5	0.09	0.014	0.009
Osad ze ścianek kolb	14.5	0.04	0.011	0.005
Ubytek Me w pir. II po ług., %	52.6	35.7	51.7	18.2



Rys.5. Prawdopodobny ogólny schemat procesów prowadzących do ekstrakcji metali z materiałów niejednorodnych, o złożonym charakterze fizykochemicznym

Fig.5. Possible general scheme of the processes caused extraction of metals from multicomponent materials

Na podstawie uzyskanych wyników oraz w oparciu o analizę dotychczasowych danych literaturowych dotyczących chemicznych i elektrochemicznych procesów zachodzących podczas bakteryjnego ługowania minerałów, opracowano ogólny schemat (rys.5) procesów prowadzących do ekstrakcji metali z materiałów niejednorodnych, o złożonym charakterze fizykochemicznym, uwzględniający możliwość zarówno bezpośredniego jak i pośredniego oddziaływania bakterii rodzaju *Thiobacillus* na ługowane materiały (Cwulina, 1985).

Procesy te mogą być spowolnione w wyniku tworzenia się warstewek ochronnych, np. siarki elementarnej, nierozpuszczalnych siarczanów, wtórnych siarczków, wodorotlenków i hydroksysiarczanów, a także w rezultacie zmniejszenia aktywności ługującej bakterii, spowodowanego alkalizacją środowiska, czemu sprzyja obecność w materiale ługowanym składników o charakterze zasadowym - np. węglanów (Silberstein, 1984; Cwulina, 1985; Cwulina i wsp. 1989).

Wytrącanie się osadów związków żelazowych, tj. wodorotlenków i hydroksysiarczanów, powoduje przechodzenie do nich ("ucieczkę") metali z roztworu ługującego (Cwulina i wsp. 1989), jednak mechanizm tego zjawiska nie jest znany.

Praca wykonana w problemie CPBP 03.08.

5. Literatura

- Andrews G.F. (1988) *Biotechnol. Bioeng.* 31, 378
- Apel W.A., Dugan P.R. (1978) W: Murr L., Torma A., Brierley J. (eds) *Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena*. Acad. Press, New York, 45
- Augustyniak-Ołpińska E., Lewandowska-Suschka A., Przywarska R. (1986) *Od-pady przemysłowe - wybrane zagadnienia*. Politechnika śl., Gliwice
- Bennett J.C., Tributsch H. (1978) *J. Bacteriol.* 134(1), 310
- Berry V.K., Murr L.E. (1978) W: Murr L., Torma A., Brierley J. (eds) *Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena*. Acad. Press, New York, 103
- Brierley C.L. (1978) *CRC Crit. Rev. Microbiol.* 6(3), 207
- Cwalina B. (1985) *Analiza procesu biometalurgicznego wydzielania metali z pirytów węglowych*. Praca doktorska. Politechnika śl., Gliwice
- Cwalina B., Dzierżewicz Z. (1989) *Prz. Gór.* 45(5)
- Cwalina B., Węglarz L., Dzierżewicz Z., Wilczok T. (1988) *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 28, 100
- Cwalina B., Zawada Z. (1988) *Prz. Gór.* 44(6), 10
- Cwalina B., Zawada Z., Dzierżewicz Z. (1989) *Prz. Gór.*, w druku
- Duncan D.W., Drummond A.D. (1973) *Can. J. Earth Sci.* 10, 476
- Duncan D.W., Landesman J., Walden C.C. (1967) *Can. J. Microbiol.* 13, 397
- Ebner H.G. (1977) W: Schwartz W. (ed) *Conference Bacterial Leaching*. GBF Monogr. No. 4, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 217
- Farbiszewska T., Cwalina B., Nowak A. (1989) *Rudy Metale*, 34(1), 8
- Girczys J., Nowak Z., Romanczyk E. (1988) *Fizykochemiczne Problemy Minera-lurgii*, 20, 37
- Hycnar J. (1985) *Gospodarka Paliwami i Energia*, 1, 1
- Jachontowa L.K., Siergiejew W., Karawajko G.I., Suchancewa W.S. (1976) *Izw. AN SSSR*, Moskwa, 99
- Jack T.R., Sullivan E.A., Zajic J.E. (1982) *Can. Pat. CA 1,122,015* (Pat. Int. Cl. C22B/00), 20 Apr., 23 str.
- Karavaiko G.I., Groudev S.N. (eds) (1985) *Biogeotechnology of Metals*. UNEP, Moscow, 415 str.
- Karavaiko G.I., Pivovarova T.A. (1977) W: Schwartz W. (ed) *Conference Bac-terial Leaching*. GBF Monogr. No. 4, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 37
- Kelly D.P. (1982) W: Postgate J.R., Kelly D.P. (eds) *Sulphur Bacteria*. The Royal Society, London, 69
- Lundgren D.G., Silver M. (1980) *Ann. Rev. Microbiol.* 34, 263
- Lundgren D., Tano T. (1978) W: Murr L., Torma A., Brierley J. (eds) *Metallur-gical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiologi-cal Phenomena*. Acad. Press, New York, 151
- Lundgren D.G., Vestal J.R., Tabita F.R. (1972) W: Mitchell R. (ed) *Water Po-llution Microbiology*. Wiley, Interscience, New York, 69
- Małachowa P.T., Czebotariew G.M., Kowalenko E.W., Wołkow Yu.A. (1981) *Mikro-biologija*, 50(1), 147
- Mazanek Cz. i wsp. (1979) *Pat. PRL 88217* (Pat. Int. Cl. C22B/08), 1.06., 3 str.
- Sakalus E. (1977) *Chemik*, 5, 129
- Silberstein S. (1984) *Int. Congress "Prospects and Problems of Coal-Fired Power Plants. Coal Cleaning Techniques and Coal Conversion Techno-logies"*. Lignano Sabbiadoro, Italy, May 31 - June 3, 17 str.
- Silver M. (1978) W: Murr L., Torma A., Brierley J. (ed) *Metallurgical Appli-cations of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena*. Acad. Press, New York, 3
- Silverman M.P. (1967) *J. Bacteriol.* 94, 1046
- Silverman M.P., Lundgren D.G. (1959) *J. Bacteriol.* 77, 642
- Szolnoki J. (1977) W: Schwartz W. (ed) *Conference Bacterial Leaching*. GBF Monogr. No. 4, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 223
- Tuovinen O.H. (1977) W: Schwartz W. (ed) *Conference Bacterial Leaching*. GBF Monogr. No. 4, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 9
- Zimmerley S.R., Wilson D.G., Prater J.D. (1958) *US Pat.* 2,829,964; 9 str.

Abstract

Cwalina B., Farbiszewska T., 1989. Mechanisms of bacterial leaching of metals from coal pyrites., Physicochemical Problems of Mineral Processing., 21; 201-210 (polish text)

The analyses are presented of the mechanisms of bacterial leaching of metals from pyriteferous wastes (coal pyrites) in the presence of bacteria *Thiobacillus ferrooxidans*. It was shown that bioextraction of metal from coal pyrites was due to direct attack of bacteria on the pyrite surface, as well as by indirect mechanisms, i.e. via reaction of bacterial metabolites (sulfuric acid and ferric sulfate) with the leached material. The general scheme is presented of the process governing the extraction of metals from multicomponent materials.

СОДЕРЖАНИЕ

Б.Цвалина, Т.Фарбишевска 1989. Механизмы бактериального выщелачивания металлов из угольных пиритов. Физикохимические вопросы обогащения, 21; 201-210.

Проведен анализ механизмов бактериального выщелачивания металлов из пиритоносительных отходов электростанции - т.е. угольных пиритов в присутствии бактерий *Thiobacillus ferrooxidans*. Определено, что биоэкстракция металлов из исследованных материалов наступает как в результате непосредственного действия бактерий на пирит, так и непосредственного действия бактериальных метаболитов - серной кислоты и сульфата железа - на составные выщелачивания отходов. Представлена общая схема процессов, ведущих к экстракции металлов из неоднородных материалов со сложным химическим характером.