

Tadeusz WILCZOK
Ewa BUSZMAN
Beata CWAŁINA
Jan CZOGAŁA

Instytut Chemii i Fizyki
Śląska Akademia Medyczna, Sosnowiec

BAKTERYJNE ŁUGOWANIE PIRYTU Z WĘGLA

Wstęp

Piryt jest jednym z najbardziej uciążliwych zanieczyszczeń występujących w węglu kamiennym, stanowiąc około 70-80 % zawartości siarki całkowitej. W procesach spalania węgla, zarówno w elektrowniach konwencjonalnych jak i w paleniskach domowych, siarka ulega utlenieniu do dwutlenku siarki, który wydzielając się do atmosfery stanowi zagrożenie dla populacji ludzkiej, flory i fauny.

W poszukiwaniu ekonomicznie opłacalnych metod odsiarczania węgla podjęto próby wykorzystania bakterii rodzaju *Thiobacillus* do utleniania pirytu węglowego [1-5]. Badania prowadzono w oparciu o znajomość procesów ługowania rud metali przy pomocy bakterii wyizolowanych bezpośrednio z tych rud lub z wód towarzyszących badanym złożom siarczkowym [6, 7].

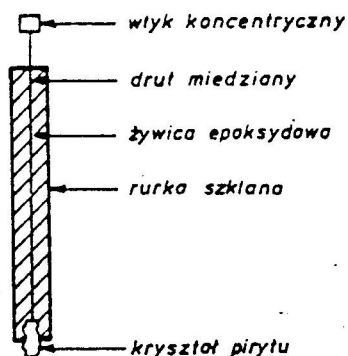
Proces mikrobiologicznego odsiarczania węgla zmierzający do obniżenia zawartości siarki pirytowej polega na przeprowadzeniu nierozpuszczalnego siarczku żelazowego (pirytu) w rozpuszczalny w wodzie siarczan żelazowy przy użyciu bakterii rodzaju *Thiobacillus*. Mechanizm tego procesu jak i jego optymalne parametry fizykochemiczne powinny być zatem analogiczne do mikrobiologicznego ługowania innych siarczków metali.

W celu dokonania oceny możliwości zastosowania bakterii rodzaju *Thiobacillus* do odsiarczania węgla postanowiono wyjaśnić mechanizm procesu bakteriijnego ługowania pirytu, sprawdzić dynamikę wzrostu bakterii w warunkach ługowania węgla oraz ocenić efektywność mikrobiologicznego odsiarczania w oparciu o analizę wyługowanego pirytu oraz innych metali z węgla.

Mechanizm bakteryjnego ługowania pirytu

Badania mechanizmu bakteryjnego utleniania pirytu prowadzono w oparciu o pomiar potencjału elektrod pirytowych i skaning w mikroskopie elektronowym powierzchni kryształów pirytu poddanego działaniu bakterii rodzaju *Thiobacillus*.

W doświadczeniach zastosowano elektrody pirytowe sporządzone z krystalicznego pirytu (rys. 1) oraz elektrody kalomelowe i platynowe.



Rys. 1. Schemat elektrody pirytowej

Potencjał elektrod pirytowych mierzono w roztworze 5K zawierającym 5 g $\text{Fe}^{+2}/\text{dm}^3$ lub 5 g $\text{Fe}^{+3}/\text{dm}^3$ w obecności lub bez udziału bakterii *Thiobacillus ferrooxidans*. Pomiaru potencjału elektrod pirytowych dokonywano w oparciu o pomiar siły elektromotorycznej ogniwa zbudowanego z elektrody pirytowej i elektrody kalomelowej jako elektrody odniesienia, zanurzonych w badanym roztworze.

W celu określenia zmian potencjału elektrody pirytowej, spowodowanych oddziaływaniem bakterii, równocześnie mierzono potencjał redox roztworu, dokonując pomiaru potencjału elektrody platynowej względem elektrody kalomelowej jako odniesienia. Równolegle prowadzono pomiar potencjału elektrody pirytowej względem elektrody platynowej.

W całym przebiegu doświadczeń potencjał elektrody pirytowej mierzony względem elektrody platynowej równy był potencjałowi elektrody pirytowej mierzonemu względem kalomelowej pomniejszonemu o potencjał elektrody platynowej mierzony względem kalomelowej - z dokładnością do 1 mV.

$$(E_{\text{pir}} - E_{\text{Pt}}) = (E_{\text{pir}} - E_{\text{kal}}) - (E_{\text{Pt}} - E_{\text{kal}})$$

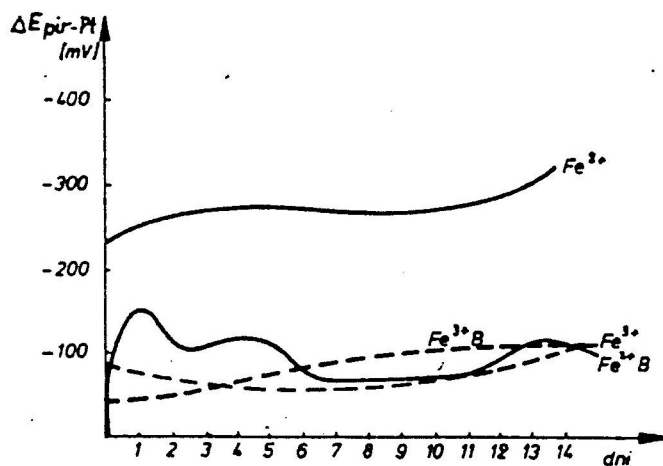
Wobec powyższego, w przeprowadzonych badaniach można było uznać elektrodę platynową jako elektrodę odniesienia w warunkach szybko zmienia-

jącego się potencjału redox.

Pomiarów potencjału dokonywano w odstępach 1-2 dniowych przy użyciu pH-métru OP-204 firmy Radelkis (Węgry). Po zakończeniu doświadczeń elektrody płukano wodą, roztworem kwasu solnego (1;1), ponownie wodą, a następnie suszono w strumieniu ciepłego powietrza.

Powierzchnię kryształów pirytu wyjętych z elektrod obserwowano i fotografowano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego typ JEM-S 1 firmy YEOL, porównując uzyskany obraz próbek po żugowaniu z obrazem próbek pirytu nie poddanych działaniu bakterii i roztworu żugującego.

Wyniki pomiarów potencjału elektrod pirytowych względem elektrod platynowych przedstawiono na rys. 2 w postaci zależności różnicy potencjałów $\Delta E_{\text{pir-Pt}}$ od czasu żugowania.



Rys. 2. Zmiany potencjału elektrod pirytowych w roztworach żugujących

Wartość $\Delta E_{\text{pir-Pt}}$ w roztworze bezbakteryjnym jonów Fe^{+2} jest najniższa (po 14 dniach osiąga wartość około -300 mV), natomiast we wszystkich pozostałych roztworach nie przekracza -100 mV. Średnie obniżenie potencjału elektrody pirytowej względem elektrody platynowej zanurzonej w bezbakteryjnym roztworze Fe^{+2} jest zatem około 200 mV większe niż w pozostałych przypadkach.

Wyższy potencjał (czyli wyższa wartość $\Delta E_{\text{pir-Pt}}$) elektrod pirytowych w bakteryjnych roztworach jonów Fe^{+2} i Fe^{+3} oraz w bezbakteryjnym roztworze jonów Fe^{+3} w stosunku do potencjału elektrody zanurzonej w bezbakteryjnym roztworze jonów Fe^{+2} świadczy o występowaniu zjawiska przyspieszenia procesów katodowych (w tym redukcji Fe^{+3} do Fe^{+2}) w

trzech wymienionych układach.

W roztworach jonów Fe^{3+} przyspieszenie to może być spowodowane działaniem jonów żelazowych jako alternatywnych akceptorów elektronów, równoległe do zachodzącej katodowej redukcji tlenu, co przemawiałoby za pośrednim mechanizmem bakteryjnego utleniania pirytu.

Występowanie wyższego potencjału w bakteryjnym roztworze jonów żelazowych świadczyć może o katalizowanych przez bakterie procesach depolaryzacji katodowej. Uzyskane wyniki wskazują na występowanie równocześnie bezpośredniego i pośredniego mechanizmu utleniania minerałów siarczковых.

Potwierdzeniem równoczesnego występowania obu mechanizmów utleniania minerałów siarczkowych są wzory i zniekształcenia w kryształach pirytu obserwowane na elektronogramach w mikroskopie skaningowym.

Aktywność biologiczna bakterii rodzaju Thiobacillus w warunkach ługowania węgla

Proces mikrobiologicznego ługowania węgla przy użyciu bakterii rodzaju Thiobacillus prowadzono w warunkach optymalnych dla wzrostu tych bakterii, t.j. w roztworze 5K lub 9K (zawierającym odpowiednio 5 lub 9 g żelaza w 1 dm^3) o wyjściowej wartości $\text{pH} = 2,3$ w temp. pokojowej $22 \pm 1^\circ\text{C}$ (optymalna temperatura dla wzrostu bakterii ok. 30°C).

W procesie ługowania węgla dodatkowym czynnikiem mogącym wywierać wpływ na aktywność biologiczną stosowanych bakterii jest możliwość przejścia do roztworu śladowych ilości metali występujących w węglu, uznawanych za toksyczne dla mikroorganizmów.

W przeprowadzonych badaniach założono stuprocentowe wyługowanie metali z węgla, co stwarzało warunki niekorzystne dla wzrostu bakterii. Stężenia metali w pożywkach bakteryjnych (tabela 1) wybrano w oparciu o analizę pierwiastków śladowych w węglu i skład chemiczny popiołów.

Wartości minimalnych i maksymalnych stężeń metali związane są z różną zawartością pierwiastków w analizowanych węglach zależnie od analizowanego pokładu.

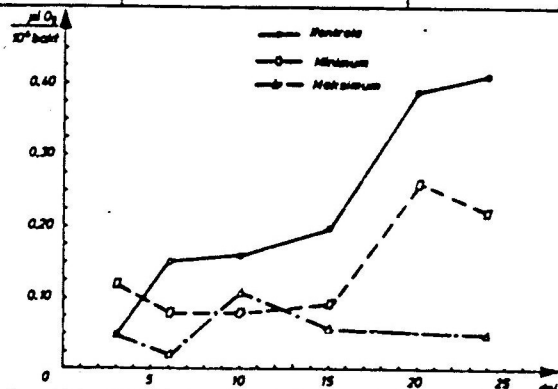
Badania prowadzono w kolbach Erlenmayer'a wypełnionych pożywką bakteryjną (roztwór ługujący 5K z dodatkiem lub bez metali), do których wprowadzono płynne hodowle szczepów Thiobacillus thiooxidans lub Thiobacillus ferrooxidans. W odstępach 3-5 dniowych oceniano aktywność biologiczną bakterii, stosując metodę liczenia w komorze Thoma oraz technikę mikromanometryczną do pomiaru intensywności oddychania komórkowego.

Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunkach 3 i 4, ilustrujących zależność ilości μl pobranego tlenu w przeliczeniu na 10^6 bakterii od

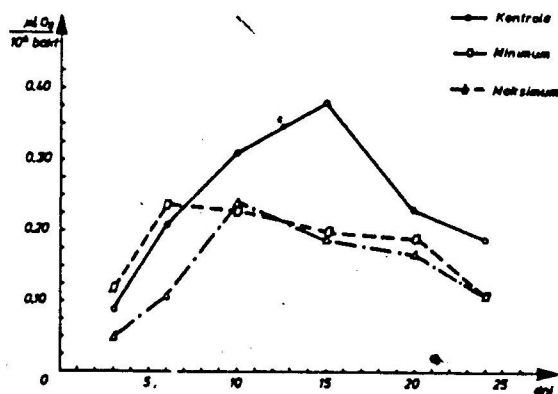
Tabela 1.

Stężenia metali w pożywkach bakteryjnych

Lp.	Pierwiastek	Stężenie metalu mg/dm^3 pożywki	
		stężenie minimalne	stężenie maksymalne
1	Arsen	4,0	4,0
2	Beryl	4,5	8,2
3	Bor	47,5	117,0
4	Gal	7,6	10,6
5	German	0,6	1,1
6	Kobalt	3,5	3,5
7	Lit	9,8	9,8
8	Nikiel	5,3	5,3
9	Sód	83,3	116,7
10	Wanad	39,8	81,0



Rys. 3. Aktywność biologiczna bakterii Thiobacillus ferrooxidans w pożywkach z dodatkiem metali



Rys. 4. Aktywność biologiczna bakterii Thiobacillus thiooxidans w pożywkach z dodatkiem metali

czasu trwania hodowli. Bakterie *Th. ferrooxidans* i *Th. thiooxidans* wykazywały najwyższą aktywność biologiczną w hodowlach kontrolnych bez dodatku jonów metali. Sole metali dodane do pożywek bakteryjnych w stężeniach minimalnych i maksymalnych spowodowały prawie 50 % obniżenie aktywności biologicznej bakterii podczas trwania doświadczeń.

Uzyskane wyniki świadczą o możliwości stosowania bakterii rodzaju *Thiobacillus* w procesach ługowania węgla, gdyż t.zw. minimalne ilości metali dodawane do pożywek bakteryjnych są zawyżone w stosunku do rzeczywistych wartości stężeń metali wyługowanych z węgla w procesie odsiarczania.

Ocena procesu bakteryjnego ługowania pirytu z węgla

W procesie bakteryjnego ługowania pirytu z węgla analizie poddawano węgiel z kopalni węgla kamiennego "Siersza" o wyjściowej zawartości siarki całkowitej od 3-4 %. Badania prowadzono dla 50 g próbek węgla o rozdrobnieniu 0,1 - 0,2 mm, do których dodawano 100 cm³ roztworu ługującego 5K, zaszczerpionego płynną hodowlą bakteryjną tak, aby stężenie bakterii wynosiło 10⁶ - 10⁷ komórek w 1 cm³ roztworu.

Jako kryterium efektywności procesu mikrobiologicznego odsiarczania węgla przyjęto procentowe obniżenie zawartości siarki pirytowej w węglu po ługowaniu.

Dodatkowymi wskaźnikami działania bakterii na piryt węglowy były;

- oznaczenia składu ziarnowego węgla o rozdrobnieniu 0,1 - 0,2 mm przed i po ługowaniu,
- badania mikroskopowe szlifu petrograficznego próbek ługowanego węgla,
- analizy spektrograficzne metali w roztworach po bakteryjnym ługowaniu węgla.

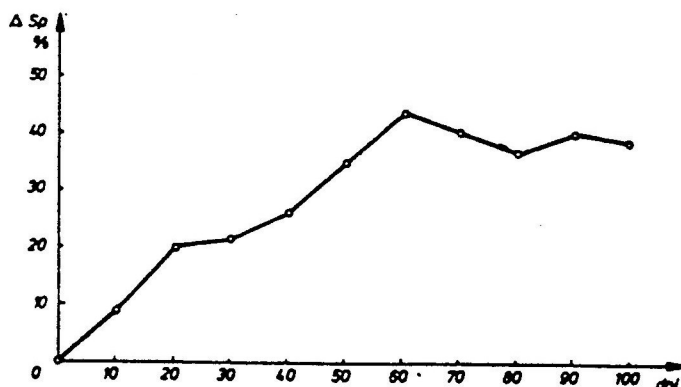
W wyniku badań bakteryjnego ługowania pirytu z węgla stwierdzono, że proces ten jest najbardziej efektywny w temperaturze 30° C, w roztworze ługującym 5K o wyjściowej wartości pH od 2-4 oraz w obecności najwyższej liczby bakterii możliwej do namnożenia w hodowli płynnej (co najmniej 10⁶ - 10⁷ komórek w 1 cm³ roztworu). W takich warunkach przeprowadzono badania kinetyki procesu bakteryjnego ługowania węgla. Oznaczenia zawartości siarki pirytowej w węglu (wg PN-76/G-04516 str. 011) prowadzono przez okres 21 dni w odstępach co 3 dni.

Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 5 w postaci zależności procentowego obniżenia zawartości siarki pirytowej w węglu od czasu ługowania. Stwierdzono, że stopień odsiarczania węgla waha się od 9-17 % do 16-tego dnia ługowania, a następnie wzrasta prawie do 40 % w 21-szym dniu doświadczenia. Okres 21 dni, wybrany jako czas ługowania, jest

zatem najkrótszym okresem dla ewentualnego praktycznego zastosowania tej metody.



Rys. 5. Procentowe obniżenie zawartości siarki pirytowej w węglu w czasie 21 dni ługowania



Rys. 6. Procentowe obniżenie zawartości siarki pirytowej w węglu w czasie 100 dni ługowania z okresową wymianą mediów ługujących

Potwierdzeniem powyższego wniosku były wyniki bakteryjnego ługowania węgla prowadzonego przez 100 dni z okresową wymianą płynu ługującego oraz oznaczeniem zawartości siarki pirytowej w węglu w odstępach 10-dniowych (rys. 6). Stopień odsiarczenia węgla wzrastał do 60-go dnia ługowania, osiągając wartość 43,5 % obniżenia siarki pirytowej, a w następnych dniach utrzymywał się już na stałym poziomie.

Działania bakterii i płynu ługującego na ziarna węglowe poddane procesowi ługowania wykazano w oparciu o analizy składu ziarnowego węgla o rozdrobnieniu 0,1 - 0,2 mm przed i po bakteryjnym ługowaniu (tabela 2).

Porównanie składu ziarnowego węgla przed i po procesie bakteryjnego

Tabela 2.

Skład ziarnowy węgla o rozdrobnieniu 0,1 - 0,2 mm

Lp.	Rozdrobnienie węgla mm	Przed ługowaniem %	Po ługowaniu %
1	0,2	2,00	0,11
2	0,1 - 0,2	91,50	83,68
3	0,06 - 0,1	1,00	2,95
4	0,04 - 0,06	0,30	1,46
5	0,04	5,20	11,80

go ługowania wykazuje zmniejszenie ilości większych ziaren (powyżej 0,1 mm) oraz zwiększenie udziału drobnych cząstek (do 0,04 mm), co świadczy o dezintegracji ziaren węgla i pirytu po ługowaniu.

Działanie bakterii na piryt węglowy wykazano również w mikroskopowych badaniach szlifów petrograficznych. Odpowiednio przygotowane próbki ługowanego węgla fotografowano przy użyciu mikroskopu typu Amplival POL-U, powiększenie 1500 razy firmy Carl Zeiss-Jena oraz aparatu fotograficznego firmy Reichert (typ Foto-Automatic). W badanych szlifach petrograficznych obserwowano porowatość powierzchni, degradację oraz rdzawo-szmaragdową barwę pirytu w węglu po bakterieryjnym ługowaniu, co potwierdziło bezpośrednie działanie bakterii na piryt węglowy. Zjawisko to jest podstawą obniżenia zawartości siarki pirytowej w węglach poddawanych działaniu bakterii rodzaju Thiobacillus.

W procesie bakterieryjnego odsiarczania węgla, równoległe do ługowania pirytu, mogą ulec wyługowaniu inne metale występujące w węglu w ilościach śladowych. W celu wykazania słuszności tej hipotezy przeprowadzono analizy składu roztworu ługującego przed i po procesie ługowania węgla. W badaniach zastosowano spektrograf firmy Carl-Zeiss-Jena (typ PGS-2) oraz płyty fotograficzne Agfa Gevaert 23D50. Krzywe kalibracji dla oznaczenia stężeń poszczególnych metali w roztworach ługujących sporządzono w oparciu o pomiar intensywności linii metali w roztworach wzorcowych spektralnie czystych. Roztwory ługujące analizowano na zawartość następujących metali występujących w węglu; arsen, beryl, bor, gal, german, kobalt, lit, nikiel i wanad. Stężenia pierwiastków w roztworach po ługowaniu porównywano z wyjściowym roztworem 9K. Uzyskane wyniki wyługowania metali z węgla przy użyciu różnych roztworów ługujących przedstawiono w tabeli 3.

Podczas procesu bakterieryjnego ługowania pirytu z węgla wyługowaniu ulegają następujące metale: beryl, gal, kobalt, nikiel i wanad oraz w mniejszych ilościach - arsen i bor. Stwierdzono również, że w przyjętych warunkach doświadczalnych t.zw. ługowanie chemiczne metali (bez

Tabela 3.

Bakteryjne ługowanie metali z węgla

Lp.	Roztwór ługujący	Wyługowanie pierwiastka mg/dm ³								
		As	Be	B	Ga	Ge	Co	Li	Ni	V
1	K 9K	-	0,15	-	-	-	-	-	-	2,2
2	B 9K	1,45	7,15	śl.	9,5	-	3,3	-	4,1	33,9
3	B 5K	śl.	3,45	śl.	7,0	-	2,2	-	3,5	31,7
4	B 2K	śl.	2,25	-	4,8	-	1,7	-	2,0	14,7
5	B 1K	śl.	1,85	-	3,3	-	1,5	-	0,95	7,3

udziału bakterii) zachodzi w bardzo małym stopniu (wartości niemierzalne). Wzrost stężenia jonów żelazowych w bakteryjnych roztworach ługujących wpływa natomiast stymulująco na efektywność ługowania pierwiastków metalicznych z węgla. Mechanizm tego procesu jest prawdopodobnie analogiczny do bakteryjnego ługowania pirytu.

Wnioski

1. Mechanizm procesu bakteryjnego ługowania pirytu polega zarówno na bezpośrednim działaniu bakterii na powierzchnię kryształu jak i na pośrednim utlenianiu pirytu przez jony żelazowe przy bakteryjnej regeneracji jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} .
2. Stwierdzono, że nawet w przypadku wyługowania metali z węgla bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* i *Thiobacillus thiooxidans* aktywnie uczestniczą w procesie mikrobiologicznego odsiarczania węgla.
3. W wyniku 21-dniowego procesu bakteryjnego ługowania węgla w warunkach optymalnych wykazano ok. 40 % obniżenie zawartości siarki pirytowej oraz wyługowanie Fe, Ga, Co, Ni, V, As i B występujących w węglu.
4. Wykazano przeobrażenie ziaren pirytu i dezintegrację ziaren węgla w procesie mikrobiologicznego ługowania, potwierdzając bezpośrednie działanie bakterii na piryt węglowy.

BACTERIAL LEACHING OF PYRITE FROM COAL

The bacterial leaching process, generally used for metals obtaining from upgrading ores, was adapted to coals. During the leaching process in the presence of *Thiobacillus* bacteria the pyritic form of inorganic sulphur can be partially removed from coal.

It was shown that the mechanism of bacterial pyrite leaching is based on direct attack of bacteria on crystal surface as well as on indirect oxidation of pyrite by ferric ions with simultaneous bacterial regeneration of Fe^{2+} to Fe^{3+} ions.

High biological activity of *Thiobacillus* bacteria in coal leaching processes was observed, even in the presence of toxic metals leached from coal. After 21 days of bacterial coal leaching under optimal conditions about 40% of pyrite sulphur was removed from coal. Bacterial leaching produces alteration of pyrite and desintegration of coal particles.

LITERATURA

- [1] Capes C.E., Mc Ilhinney A.E., Sirianni A.P., Puddington J.E., Can. Min. Met. Bull. 11, 1973, s. 88.
- [2] Dutkiewicz B., Czogała J., Buszman E., Ochrona Powietrza 1977, Nr 5, s. 125.
- [3] Dutkiewicz B., Kukowska B., Chrostowska D., Przegląd Górniczy 7-8, 1978, s. 338.
- [4] Silverman M.P., Rogoff M.H., Wender J., Fuel 42, 1963, s. 113.
- [5] Zarubina Z.M., Lalikova N.N., Sznuk E.N., ZSRR, Metałurgia i Toplivo 1, 1959, s. 117.
- [6] Bodo C., Lundgren D.G., Can. J. Microbiol. 20, 1974, s. 1647.
- [7] Brock T.D., Gustafson J., Environ. Microbiol. 10, 1976, s. 567.