

Uvoľňovanie mikrosférolitov a extrakcia kovov z energetických popolčiek izolátmi rodu *Bacillus*

Iveta Štyriaková¹ & Mária Kušnierová¹

Release of microspherulites and metals extraction from energetical fly ashes by Bacillus isolates

The amorphous secondary silicate mineral components formed in the process of coal combustion dominate in the composition of energy fly-ash. Depending on the composition of coal concentrate, this secondary raw material source also contains the industrially interesting components, e.g. titanium (eventually iron and aluminium) and can be considered as a non-metallic material suitable for the construction industry.

The main secondary mineral components of the energy fly-ash formed during the coal combustion were studied using SEM (scanning electronic microscope). They can be divided into four groups:

1. Amorphous spherical alumocilicate particles in allotriomorphic aluminosilicate grains – they represent a main mineral component of fly-ash, which is formed from the accompanying rocks of coal containing silicate minerals,
2. Quartz – which formed a substantial component of accompanying rocks of coal or accompanying accessory mineral of coal together with kaolinite and mica, was transformed into tridymite at the temperature exceeding 870°C and into cristobalite at the temperature exceeding 1470°C. The spherical particles are products of reaction between cristobalite and aluminosilicate, which is a frequent phenomenon occurring during the formation of volcanic rocks. These particles form together a main amorphous phase of fly-ash.
3. Mullite – represents a secondary component of fly-ash, which is formed from accompanying clay minerals of coal (kaolinite, mica) together with cristobalite under the effect of temperature exceeding 1150°C,
4. Non-combusted residue – consists of organic substance, represents a non-combusted ratio of coal as a secondary component of fly-ash.

Heterotrophic bacteria of *Bacillus* genus are capable to remove 66 % of titanium and 33 % of iron from non-deposited fly-ash from Opatovice after 35 days of leaching of samples. The content of solid phase in fly-ash influences the extraction of elements, mainly iron and titanium, because they have a different resistance to the bacterial destruction. Metals (iron, titanium) are comprised in an oxide form both in a non-combusted residue and allotriomorphic grains with amorphous aluminosilicate spherical particles.

SEM enabled us to observe that the fresh fly-ash contains disseminated aluminosilicate spherical particles, with the size 1-70 µm that are released, probably together with metals, especially iron and titanium. The yielding of individual elements show a lower extraction of iron (3,3%) and titanium (15,2%) in the case of sample of 5 year - deposited fly-ash and a slightly higher yielding of iron (6,2%) and titanium (29,1%) in the case of sample of 20 year deposited fly-ash. A long-term deposition of energy fly-ash causes chemical and mineralogical changes as a result of weathering processes demonstrated by a lower extraction of metals from fly-ash.

Although acids produced by *Bacillus* spp. were not measured in these experiments, in our previous experiments were detected several organic acids such as acetic, butyric, pyruvic, lactic, and formic acids after bioleaching of aluminosilicate samples.

Key words: *Bacillus*, bioleaching, fly ash.

Úvod

Skládky popolčiek zaberajú veľkú plochu často úrodnej pôdy a pôsobia negatívne na okolité prostredie, hlavne kontamináciou spodných vôd. Celý rad štúdií potvrdil, že deponácia odpadov tepelných elektrární spôsobuje zvýšené koncentrácie titánu, chrómu, železa a ďalších toxických prvkov v pôdach (Fečko et al., 1994).

Popolčeky, v ktorých sú tieto kovy viazané, môžu byť považované za druhotné suroviny, ako to popisujú aj autori Krebs at al. (1997), Fečko et al. (1999), keďže je z nich možné biolúhovaním tieto kovy získať a využiť ich ako surovinu v priemyselných podnikoch. Environmentálna kvalita zvyšku je týmto procesom zdokonalená, s ohľadom na možné využitie týchto materiálov pre stavebné účely.

Energetické popolčeky majú v súčasnosti maximálne využitie v stavebníctve, kde sa javí ako primárny problém vysoký obsah „nedopalu“. Súbor STN 722060-70 limituje jeho obsah (vyjadrený stratou žíhaním) hodnotami od 3 do maximálne 7 - 10% straty žíhaním. Preto pre použitie v stavebníctve je potrebné nadlimitné percento zvyškov nespáleného uhlia odstrániť (Michalíková, 1995).

Materiál a metódy

Štúdiom premien amorfizovaných sekundárnych silikátových štruktúr boli sledované jednak teoretické predpoklady uvoľnenia a získania kovov (Fe a Ti), ale aj predpokladaný vývoj premien deponovaného popolčeka v dôsledku pôsobenia mikroorganizmov v podmienkach skládkovania.

Skúmané boli preto vzorky s rôznou dobou deponácie, od 0 do 20 rokov, zo skládok elektrárne Opatovice (Tab.1). Použité boli heterotrófne baktérie rodu *Bacillus*, izolované z pevných a kvapalných vzoriek odobratých in situ na odpadových skládkach hneďouhoľného popolčeka.

¹ Ing. Iveta Štyriaková & Doc. Ing. Mária Kušnierová, PhD., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice (Recenzované v roku 2000)

Tab.1. Chemické zloženie popolčiekov z Opatovic.

Tab.1. The chemical composition of fly ash from Opatovice.

Obsah prvkov [%]	Al	Ti	SiO ₂	Fe	Ca	strata žihaním
Čerstvý popolček	11,51	1,50	53,43	4,69	1,26	2,24
Popolček 5 rokov deponovaný	10,25	2,84	55,31	2,96	1,69	1,04
Popolček 20 rokov deponovaný	10,43	0,97	57,49	3,65	1,2	0,95

Vplyv biologického lúhovania skúmaných vzoriek popolčiekov bol hodnotený po 30 dňovej anaeróbnej inokulácii baktérii rodu *Bacillus* v *Bromfeldovom* médiu (pri hustote média so vzorkou 1 : 10 a statických podmienkach), pomocou atómovej absorpčnej spektroskopie na prístroji Spectr. AA – 30 (Varian, Austrália) a rastrovacej elektrónovej mikroskopie (REM) BS 300 (Tesla, Česká republika), doplnenou kvalitatívnou analýzou na prístroji EDS 7200/60 (Phillips, Holandsko).

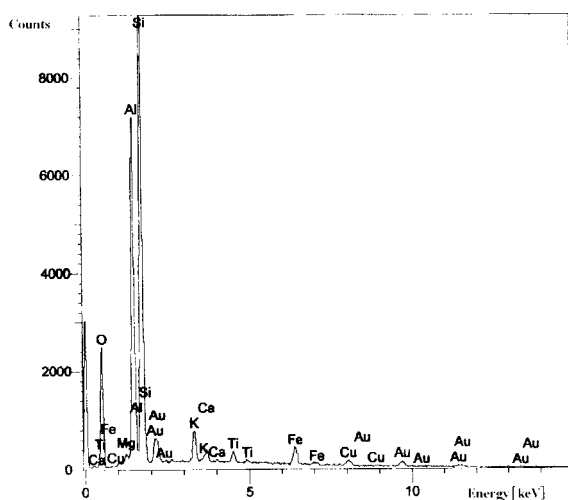
Výsledky a diskusia

V zložení energetických popolčiekov tak, ako je uvedené v tabuľke 1, prevládajú amorfzované sekundárne silikátové minerálne zložky, ktoré druhotne vznikali v procese spaľovania uhlia. Tento druhotný surovinový zdroj v závislosti od zloženia spaľovaného uhoľného koncentráту často obsahuje aj priemyselne zaujímavé zložky, ako je napr. titán (prípadne železo a hliník) a môže byť tiež hodnotený ako nerudný materiál, vhodný pre stavebný priemysel.

Pomocou REM boli sledované hlavné a vedľajšie minerálne zložky v energetických popolčekoch, ktoré vznikajú pri spaľovaní uhlia. Môžeme ich zaradiť do štyroch skupín:

1. Amorfné sférické alumosilikátové častice v xenomorfných alumosilikátových zrnách, ktoré predstavujú hlavnú minerálnu zložku popolčiekov, ktorá vzniká zo sprievodných hornín uhlia s obsahom silikátových minerálov.
2. Kremeň, ktorý tvorí podstatnú zložku sprievodných hornín uhlia alebo sprievodný akcesorický minerál uhlia spolu s kaolinitom a sľudami, sa pri teplote nad 870⁰ C mení na tridymit a pri teplote nad 1470⁰ C na cristobalit. Sférické častice sú produktami reakcie medzi cristobalitom a alumosilikátmi, čo je častý jav, vyskytujúci sa pri vzniku vulkanických hornín, ktoré spolu tvoria hlavnú amorfnú fázu popolčiekov.
3. Mullit predstavuje vedľajšiu zložku popolčiekov, ktorá vzniká pri pôsobení tepla nad 1150⁰ C z ílových sprievodných minerálov uhlia (kaolinitu, sľúd) spolu s cristobalitom.
4. Nedopal, ktorý pozostáva z organickej látky a predstavuje nespálený podiel uhlia, ako vedľajšiu zložku popolčiekov.

Heterotrófne baktérie rodu *Bacillus* sú schopné odstrániť 66% titánu a 33% železa z čerstvého nedeponovaného hneďouhoľného popolčeka „Opatovice“ po 35 dňoch lúhovania vzoriek. Obsahy tuhých fáz v popolčekoch ovplyvňujú extrakciu prvkov, hlavne čo sa týka železa a titánu, pretože sú rozdielne odolné voči bakteriálnej deštrukcii. Kovy (železo a titán) sú v oxidickej forme zakomponované ako v nedopale, tak aj v xenomorfných zrnách s amorfnými alumosilikátovými sférickými časticami (obr.1).



Obr.1. EDS kvalitatívna analýza tuhej fázy popolčiekov Opatovice.

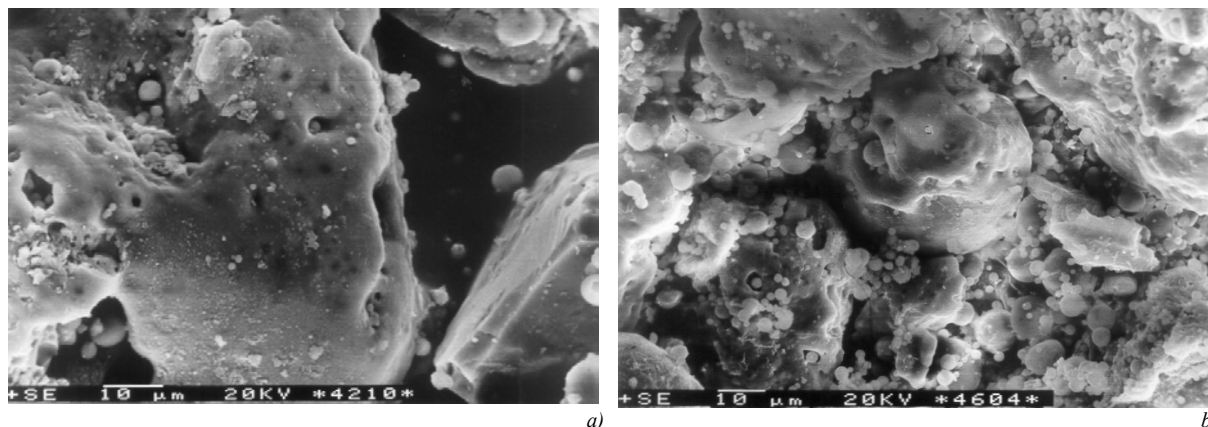
Fig.1. The EDS qualitative analysis of fly ash from Opatovice.

Rastrovacím elektrónovým mikroskopom bolo možné pozorovať, že čerstvý popolček obsahuje vtrúsené alumosilikátové sférické častice o veľkosti od 1 do 70 μm v xenomorfných alumosilikátových agregátoch (obr.2).

V bakteriálne lúhovaných vzorkách bolo možné pomocou REM sledovať, že prednostne sú deštruované xenomorfné alumosilikátové agregáty, pričom sú uvoľňované sférické častice s veľkosťou od 1 μm do 70 μm (obr. 2B), pravdepodobne spolu s kovmi, najmä železom a titánom.

Výsledky výťažnosti jednotlivých prvkov poukazujú na nižšiu extrakciu železa (3,3%) a titánu (15,2 %) pri vzorke 5 rokov deponovaného popolčeka a o niečo vyššiu výťažnosť železa (6,2 %) a titánu (29,1 %) pri vzorke 20 rokov deponovaného popolčeka. Pri dlhodobej deponácii energetických popolčiekov dochádza

k chemickým a mineralogickým zmenám v dôsledku zvetrávacích procesov, čo sa prejavilo vyššou extrakciou kovov z 20 rokov skládkovaných popolčiek.



Obr.2. REM povrchu zrn nedeponovaného popolčeka A: pred biolúhovaním, B. po 1 mesačnom lúhovaní vzorky baktériami rodu *Bacillus*.
Fig.2. The REM of surface grains of non – deponed fly ash: A. before bioleaching, B. after 1 month bioleaching by the genus *Bacillus*.

Proces biologicko – chemickej extrakcie kovov zo skúmaných vzoriek bol ovplyvnený produkciou organických kyselín kmeňmi *Bacillus spp.*, pôsobením ktorých sa pH roztoku v procese lúhovania znížilo z hodnoty 7 na 4. Metabolická aktivita zmesných kmeňov baktérií rodu *Bacillus* nebola v týchto experimentoch zisťovaná kapilárnou izotachoforézou, ale pri lúhovaní vzoriek silikátových minerálov z rudného rajónu Banská Štiavnica, kde bolo zistených päť organických kyselín v rozličných koncentráciách. Hlavným metabolitom kmeňov rodu *Bacillus* bola kyselina octová. Zvyšné kyseliny – maslová, pyrohroznová, mliečna a mravčia boli produkované v menších koncentráciách, bez signifikantného koncentračného rozdielu medzi jednotlivými bakteriálnymi druhmi (Štyriaková et. al., 1999).

Záver

Štúdium vplyvu biologicko – chemického procesu vyvolaného baktériami rodu *Bacillus* na kvalitatívne premeny zložiek energetického popolčeka viedlo k získaniu nasledovných poznatkov:

- pri dlhodobej deponácii energetických popolčiek dochádza k uvoľňovaniu titánu a železa pôsobením exogénnych činiteľov (vody, mikroorganizmov, atď.),
- v dôsledku vysokej inokulácie médií baktériami rodu *Bacillus* pri lúhovaní čerstvých energetických popolčiek z Opatovic sa uvoľnilo 66% titánu a 35% železa,
- získané výsledky dávajú teoretický predpoklad pre získavanie uvedených kovov z popolčiek biolúhovaním, s následným využitím lúženca ako nerudnej suroviny .

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantovej úlohy Grantovej agentúry VEGA č.2 - 6103 /99.

Literatúra

- FEČKO, P., KUŠNIEŤOVÁ, M., ČABLÍK, V., ŠTYRIAKOVÁ, I., & BENDOŤOVÁ, M., 1999. Application chemical and biochemical methods for recovery Ti and Al from Fly ashes from power plant Opatovice. *Gospodarka surowcami mineralnymi*, 15, 1999, p. 343 – 353.
- FEČKO, P., RAČLAVSKÁ, H., MATÝSEK, D. & BERNATÍKOVÁ, B. 1994: Hodnocení vlastností odpadu a podmínek pro jejich trvalé ukládání. *VŠB – TU*, 1994, Ostrava.
- KREBS, W., BROMBACHER, CH., BOSSHARD, P.P., BACHOFEN, R. & BRANDL, H., 1997. Microbial recovery of metals from solids. *FEMS Microbiology Reviews* 20, 1997, p. 605 - 617.
- MICHALÍKOVÁ, F., 1995. Porovnanie kvalitatívnych a kvantitatívnych vlastností energetických popolčiek z rôznych typov spaľovacích zariadení. *Zb. Nové trendy v úpravníctví*, Ostrava – Poruba, 1995, p. 245 – 250.
- ŠTYRIAKOVÁ, I., ŠTYRIAK, I. & KUŠNIEŤOVÁ, M., 1999. Proc. Biohydrometallurgy and the environment toward the mining of the 21st century, *Process Metallurgy 9A*, Madrid, 1999, p. 587 – 596.