

Biologicko-chemické interakcie urýchľujúce odstraňovanie nečistôt z popolčeka

Iveta Štyriaková¹ a Mária Kušnierová¹

Biological and chemical interactions accelerating the removal of impurities from fly ashes

The mesophilic bacteria were isolated from the deposit of fly ash in Chalmová (Slovakia) and identified using the BBL identification system. Bacillus cereus was the dominant species in this deposit of aluminosilicate minerals. Under laboratory conditions, Bacillus cereus accelerated the extraction of major and trace impurities in fly ash during bioleaching processes. This process was dependent on bacterial adhesion and production of organic acids. The effect of organic acids produced by bacteria was detected especially in sites where impregnated metals were found in the aluminosilicate structure. Amorphous spherical aluminosilicate particles in allotriomorphic aluminosilicate grains represent a main mineral component of fly-ash in which also elements such as Fe, Ti, Mn, As are bound. The rate of mobilization of Al, Si and Ti from coal fly ash under biochemically relevant conditions in vitro was previously shown to depend on the quantity of the ash microspheres. The qualitative EDS analyse of leachates confirmed the extraction of toxic elements (As and Mn) from the initial sample of fly ash.

Heterotrophic bacteria of Bacillus genus are capable to remove impurities from deposited fly-ash. A long-term deposition of energy fly-ash causes chemical and mineralogical changes as a result of weathering processes. Depending on the composition of coal concentrate containing SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO and other oxides, fly ash can provide a useful preliminary batch for the preparation of glass-ceramics or zeolite after extracting of bacterially dissolved elements from it. The mobility of major impurities (Ca and Fe) and heavy metals, caused by biochemical leaching of fly ash, suggests the possibility of the development of an alternative way of this raw material treatment. The advantage of bioleaching is relatively low cost and the subsequent low demand for energy compared with conventional technologies.

Key words: Bacillus, bioleaching, fly ash.

Úvod

Energetické odpady sa v súčasnosti aj napriek rozsiahlym výskumom a mnohým vyvinutým technológiám komplexne nevyužívajú a ich prevažná časť zostáva deponovaná na skládkach. Negatívny vplyv skládkovania sa prejavuje prašnosťou v okolí skládky, priesakmi vôd cez skládku a následným znehodnotením podzemných vôd (Michalíková, 2000).

Extrakciu vodou rozpustných nečistôt z popolčeka sledoval Querol et al. (2000). Jeho výsledky preukázali relatívne vysoké extrakcie S, Se, As, B, Mo a Ca a čiastočnú extrakciu As, Ge, Cd, Li, Sr, Na, V, Cr, Sn, P a Ba. Vysoká alkalinita popolčeka spôsobuje v priebehu extrakcie prvkov vysoké koncentrácie Al a Si vo výluhoch a relatívne nízku mobilitu stopových prvkov As, B, Mo a Se, ktorá je vyvolaná voľným oxidom vápenatým.

Prítomnosť ťažkých kovov (As, Cr, V, Mo, Pb) v popolčekoch zapríčiňuje aj problémy pri priemyselnom využití. V priebehu hydrotermálnej syntézy zeolitov z popolčeka prechádzajú problematické kovy do lúhovacích roztokov ako aniónové komplexy (As, V, Cr) alebo formujú precipitáty na povrchu popolčekových častíc. Prítomné ťažké kovy v popolčekoch je možné redukovať v kyslých lúhovacích podmienkach pred hydrotermálnou syntézou, ale metóda je otázna z ekologických pohľadov (Koloušek et al., 2001).

Aktívna činnosť baktérií rodu *Bacillus* prebieha v akceptovateľnejších neutrálnych podmienkach. Ich schopnosti predstavujú jednu z ekologickejších možností znižovania obsahu ťažkých kovov v popolčekovej surovine. Tento druh heterotrófnych baktérií sa zúčastňuje na transformácii silikátových minerálov a hornín v hypergénnej zóne so signifikantným ovplyvňovaním migrácie rôznych prvkov. Aj v popolčekových skládkach tvoria hlavnú minerálnu fázu alumosilikátové minerály. Prítomné heterotrófne baktérie pri dostatočnom zdroji C môžu ovplyvňovať zmeny popolčekových častíc.

Popolček z uhlia je zvyčajne hodnotný zdroj minerálov, pretože obsahuje SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO a iné oxidy. Tieto oxidy môžu byť užitočnou vsádzkou pre prípravu sklenej keramiky (Leroy et al., 2001).

Biolúhovaním odpadového materiálu, ako sú popolčeky, je možné recyklovať kovy procesmi, ktoré sú podobné prírodnému biogeochemickému cyklu. Popolčeky sú považované za druhotnú surovinu vyrobenú človekom a v budúcnosti by mali získať uznanie ako surovinový materiál pre metalurgický priemysel (Krebs et al., 1997), keďže je z nich možné biolúhovaním tieto kovy získať a využiť ich ako surovinu v priemyselných podnikoch. Zvyšok po odlúhovaní ťažkých kovov predstavuje environmentálne kvalitný alumosilikátový materiál, ktorý je vhodný pre výrobu zeolitov alebo ako keramická a stavebná surovina.

Materiál a metódy

Biolúhovací systém zahŕňa bakteriálne bunky, ich metabolity a tri rôzne vzorky deponovaného popolčeka z elektrárne Nováky. Bakteriálny rast a lúhovanie kovov z popolčeka je závislé od biologicko-chemických

¹ Ing. Iveta Štyriaková, PhD. a Doc Ing. Mária Kušnierová, PhD., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 04353 Košice (Recenzované, revidovaná verzia dodaná do 10.12.2001)

interakcií bakteriálnych buniek a popolčekových častíc. Skúmané boli preto vzorky popolčekov s rôznym chemickým zložením a obsahom alumosilikátových častíc popolčekov (tab.1). Použité boli heterotrófne baktérie druhu *Bacillus cereus*, izolované z pevných a kvapalných vzoriek odobratých *in situ* na odpadových skládkach popolčeka Chalmová. Bakteriálne kultúry boli identifikované použitím BBL identifikačného systému (USA).

Tab.1. Chemické zloženie popolčekov z úložiska Chalmová.
Tab.1. The chemical composition of fly ash from deposit Chalmová.

Obsah prvkov [%]	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	As (ppm)
Popolček (S)	18,90	0,622	58,95	7,70	4,29	706
Frakcia popolčeka (pod 0,5 mm) (F)	19,82	0,630	60,40	5,50	3,42	-
Hydrozmes (H)	20,28	0,650	63,53	5,84	2,55	251

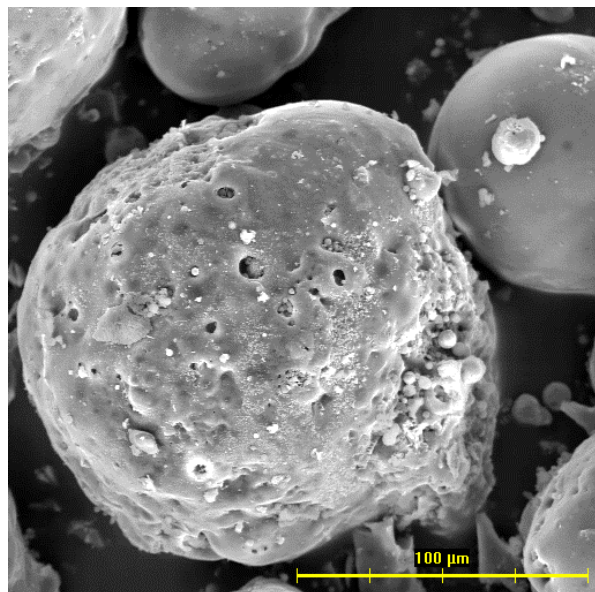
Vplyv biologického lúhovania skúmaných vzoriek popolčekov bol hodnotený po 14 dňovej aeróbnej inokulácii baktérií rodu *Bacillus* v Bromfieldovom médiu (pri hustote média so vzorkou 1 : 10 a statických podmienkach), pomocou atómovej absorpčnej spektroskopie na prístroji Spectr. AA – 30 (Varian, Austrália) a rastrovej elektrónovej mikroskopie (REM) BS 300 (Tesla, Česká republika), doplnenej kvalitatívnou analýzou na prístroji EDX 7200/60 (Phillips, Holandsko).

Výsledky a diskusia

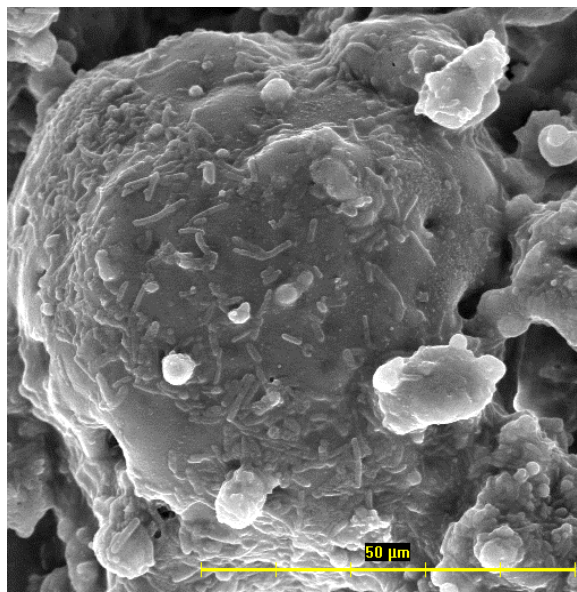
Zo skládky popolčekov Chalmová boli izolované heterotrófne, mezofilné baktérie rodu *Bacillus*. Druh *Bacillus cereus*, identifikovaný BBL identifikačným systémom, sa prejavil v priebehu izolácie baktérií z popolčekov ako dominantný. Táto podstata poukazuje na vhodnosť silikátového popolčekového substrátu pre tento bakteriálny druh, preto bol následne využitý pre štúdium biologicko - chemických interakcií bakteriálnych buniek tohto druhu a alumosilikátových častíc rozlične upraveného popolčekového materiálu.

Tri rôzne vzorky popolčekového materiálu (Chalmová) sa líšili chemickým zložením (tab.1) a prevahou alumosilikátových sférických častíc sledovaných REM. Deponovaný popolček (S) mal najvyšší obsah železa, vápnika a arzenu. Pri získaní frakcie častíc popolčeka pod 0,5 mm (F) zvýšil sa podiel alumosilikátových minerálov a znížil sa obsah vápnika. Hydrozmes (H), ako podiel frakcie popolčeka hydrofóbného charakteru z definitívneho úložiska, obsahovala prevažne alumosilikátové sférické častice, ktoré boli čiastočne porézne (obr. 1).

Pomocou REM bola zisťovaná biologická interakcia bakteriálnych buniek a popolčekových častíc. Prevažujúca bola adhézia bakteriálnych buniek na sférických alumosilikátových časticiach (obr.2). Táto adhézia a cielená produkcia organických kyselín baktérií rodu *Bacillus* spôsobovala extrakciu sledovaných kovov (Fe, Ti) do výluhov z oxidov povrchovo viazaných na alumosilikátových časticiach, ako aj z väzbovo oslabených miest impregnácií oxidov kovov vo vitrifikovaných alumosilikátových časticiach.



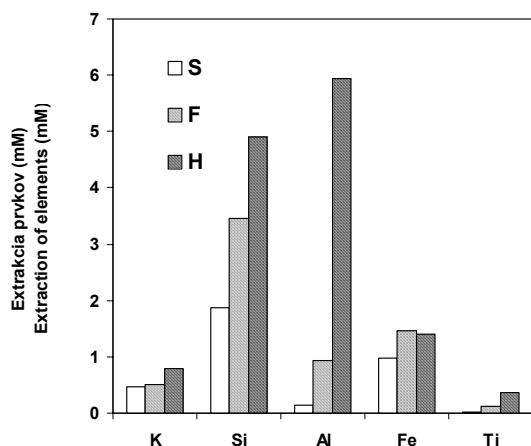
Obr.1. Alumosilikátové sférické častice popolčeka Chalmová.
Fig.1. Aluminosilicate spherical particles of Chalmová fly ash.



Obr. 2. REM adhézie bakteriálnych buniek na povrchu zrn popolčeka.
Fig.2. SEM of adhesion of bacterial cells on surface grains of fly ash.

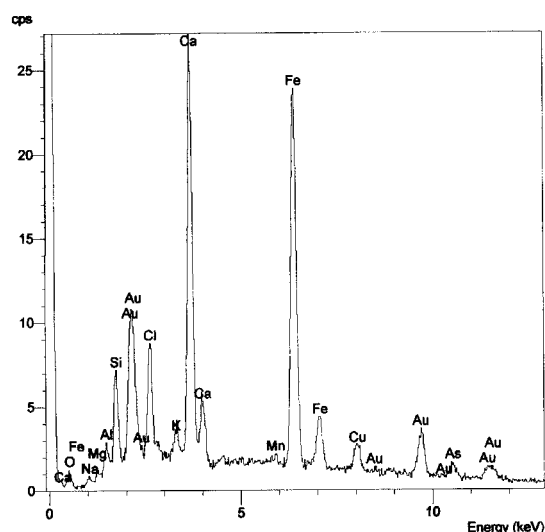
Sférické častice popolčiek všetkých známych morfológických typov predstavujú silikátové sklá dvoch rozdielnych zložení: K-Al-Si a Fe-Al-Si (Sokol et. al., 2000).

Bakteriálne kultúry vykazovali pri dodržaní konštantných lúhovacích podmienok rozdielne koncentrácie prvkov vo výluhoch zo skúmaných vzoriek (obr.3).



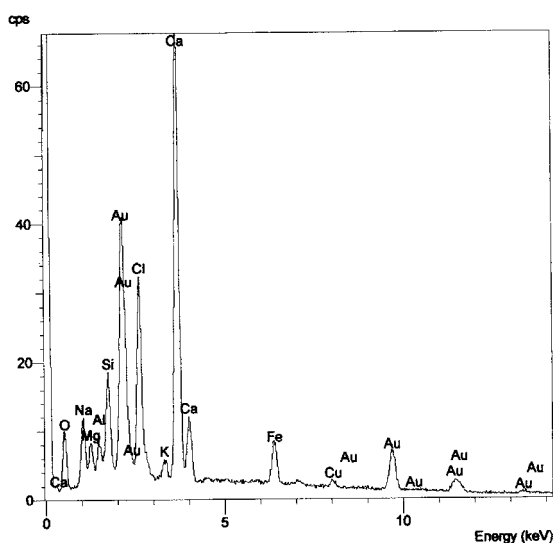
Obr.3. Koncentrácie extrahovaných prvkov vo výluhoch po bakteriálnom lúhovaní vzoriek popolčeka (Chalmová).

Fig.3. Concentration of extracted elements in the solution after bacterial leaching of fly ash samples (Chalmová).



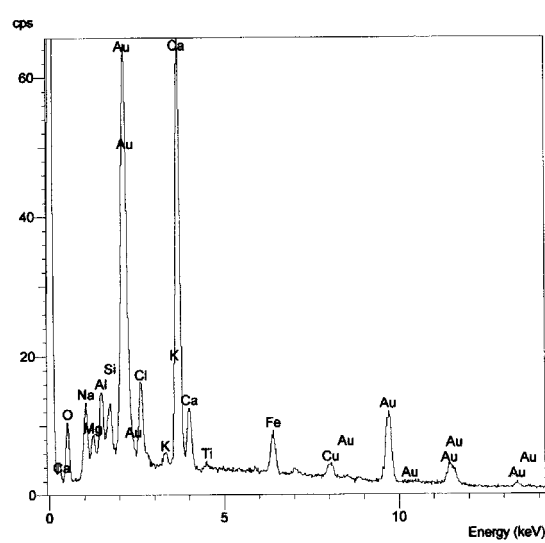
Obr.4. EDX kvalitatívna analýza výluhu po bakteriálnom lúhovaní základnej vzorky popolčeka S (Chalmová).

Fig.4. EDS qualitative analysis of the leachate after bacterial leaching of initial fly ash sample S (Chalmová).



Obr.5. EDX kvalitatívna analýza výluhu po bakteriálnom lúhovaní frakcie popolčeka (<0,5 mm) F (Chalmová).

Fig.5. EDS qualitative analysis of the leachate after bacterial leaching of the fly ash fraction samples (<0,5mm) F (Chalmová).



Obr.6. EDX kvalitatívna analýza výluhu po bakteriálnom lúhovaní hydrofóbného popolčeka H (Chalmová).

Fig.6. EDS qualitative analysis of the leachate after bacterial leaching of hydrophobic fly ash H (Chalmová).

Pri porovnaní výluhov biologicky lúhovaných vzoriek bola pozorovaná najvýraznejšia extrakcia prvkov K, Si, Al, Fe, Ti vo vzorke H (obr.3), ktorá vykazovala hydrofóbnosť. V priebehu lúhovania sa táto vlastnosť častíc postupne strácala a dochádzalo k ich sedimentácii.

Frakcia popolčkových častíc pod 0,5 mm sa prejavila čiastočne nižšou extrakciou prvkov Ti, K, Si a značným znížením extrakcie Al v porovnaní s výsledkami z predchádzajúcej vzorky. Extrakcia Fe bola len čiastočne vyššia (obr.3).

Omnoho nižšia extrakcia všetkých sledovaných prvkov bola zistená po biologickom lúhovaní základnej vzorky popolčeka S (obr.3).

Z výsledkov je evidentné, že nabohatením alumosilikátovej frakcie dochádza aj k výraznému účinku silikátových baktérií rodu *Bacillus* na extrakciu sledovaných prvkov.

EDX kvalitatívna analýza odpadkov výluhov poukázala na extrakciu ďalších prvkov z troch druhov popolčiek (obr. 4,5,6). Biologickým lúhovaním základnej vzorky S dochádzalo aj k extrakcii toxických kovov As a Mn (obr.4). Vo všetkých troch vzorkách (S, F, H) bola preukázaná nestabilita Ca iónov v popolčekoch, ktoré boli taktiež extrahované do roztokov metabolitov bakteriálnych kultúr (obr. 4,5,6). Zvýšená extrakcia titánu z hydrozmesi H je potvrdená nielen chemickými analýzami (obr.3), ale aj kvalitatívnou EDX analýzou tejto vzorky bakteriálneho výluhu z popolčeka (obr.6).

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 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

Sledované chemické kvantitatívne a kvalitatívne analýzy potvrdzujú biologicko-chemické interakcie bakteriálnych buniek a popolčekových častíc, ktoré sa podieľajú na uvoľňovaní prvkov ako nečistôt z alumosilikátových popolčiek do roztokov a pravdepodobne aj do vodných zdrojov pri zvetrávacích procesoch.

Štúdium vplyvu biologicko – chemického procesu vyvolaného baktériami rodu *Bacillus* na kvalitatívne premeny zložiek energetického popolčeka viedlo k získaniu výsledkov, ktoré dávajú teoretický predpoklad pre alternatívnu cestu odstraňovania nežiaducich prímiesí a získavania uvedených kovov z popolčiek biolúhovaním a následným využitím lúženca ako nerudnej suroviny.

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

Literatúra

- KOLOUŠEK, D., ŠTYRIAKOVÁ, I., KOVANDA, F., DOUŠOVÁ, B., TANNENBERGOVÁ, R., DORNIČÁK, V., 2001: Environmental aspects of zeolite synthesis from fly ashes. *International Workshop on Novel Products from Combustion residues: Opportunities and Limitations*, Eds. Henk Nugteren, Morella, p. 105 - 114.
- KREBS, W., BROMBACHER, CH., BOSSHARD, P.P., BACHOFEN, R., BRANDL, H., 1997: Microbial recovery of metals from solids. *FEMS Microbiology Reviews* 20, p. 605 - 617.
- LEROY, C., FERRO, M.C., MONTEIRO, R.C.C., FERNANDES, M.H.V., 2001: Production of glass-ceramics from coal ashes. *J. European Ceramic Society* 21, p. 195-202.
- MICHALÍKOVÁ, F., 2000: Energetické odpady – získavanie a využívanie kovonosných úžitkových zložiek. *Acta Montanistica Slovaca* 5, 4, p. 343-348.
- QUEROL, X., UMANA, J.C., ALASTUEY, A., BERTRANA, C., LOPES-SOLER, A., PLANA, F., 2000: Extraction of water-soluble impurities from fly ash. *Energy Sources* 22, p.733-750.
- SOKOL, E.V., MAKSIMOVA, N.V., VOLKOVA, N.I., NIGMATULINA, E.N., FRENKEL, A.E., 2000: Hollow silicate microspheres from fly ashes of the Chelyabinsk brown coals. *Fuel Processing Technology* 67, p. 35- 52.
- ŠTYRIAKOVÁ, I., ŠTYRIAK, I., KUŠNIEROVÁ, M., 1999: *Proc. Biohydrometallurgy and the environment toward the mining of the 21st century, Process Metallurgy 9A*, Madrid, p. 587 – 596.