

MOŻLIWOŚCI ODZYSKU MANGANU ZE ZDEPONOWANYCH ODPADÓW HUTNICZYCH

Karolina ŁAKOMY, Krzysztof NOWACKI, Teresa LIS

Streszczenie: Deponowane i wytwarzane na bieżąco odpady hutnicze, zgodnie z aktualnym, proekologicznym podejściem do odpadów, wymagają opracowywania coraz to nowych technologii ich zagospodarowania. Podstawową zasadą w tego typu przypadkach, powinien być maksymalny odzysk metali w celu ich ponownego wykorzystania jako wsadu do procesów metalurgicznych.

W opracowaniu przedstawiono możliwość wykorzystania bioługowania wspomaganego technikami ultradźwiękowymi, w celu odzysku manganu z odpadów zdeponowanych na jednej z hałd hutniczych.

Słowa kluczowe: bioługowanie, odzysk metali, techniki ultradźwiękowe

1. Wstęp

Procesy biometalurgiczne są przyjazne dla środowiska, konkurencyjne ekonomicznie oraz wymagają mniejszego zużycia energii w porównaniu z tradycyjną technologią. Pozyskiwanie nowych, bardziej praktycznych i innowacyjnych rozwiązań jest szczególnie ważne dla górnictwa i hutnictwa. Jednym z problemów z jakim zmagają się te gałęzie przemysłu jest zagospodarowanie lub przetworzenie rud żelaza o niskiej jakości. Rozwiązaniem zaczerpniętym ze zjawisk naturalnych jest bioługowanie, czyli proces odzyskiwania metali ze złóż niskoprocentowych przy pomocy mikroorganizmów. Jest to konwersja stałych, nierozpuszczalnych metali i ich związków do form rozpuszczalnych w wodzie.

Bioługowanie w warunkach naturalnych przebiega bardzo wolno, a efektywność procesu jest uzależniona przede wszystkim od aktywności i gęstości hodowli bakterii. Ważna jest również dostępność substratów, właściwości fizyczne rud, ilość wytwarzanego kwasu siarkowego, odczynu, temperatura, dostępność tlenu, CO₂, azotu i fosforu oraz uwodnienie. Pozytywne rezultaty daje zastosowanie ultradźwięków w celu przyspieszenia i zwiększenia metabolizmu drobnoustrojów biorących udział w procesie.

2. Bioługowanie

W przyrodzie zjawisko bioługowania zachodzi w warunkach optymalnych dla wzrostu i rozmnażania bakterii, czyli tam gdzie jest odpowiednia temperatura, pH oraz składniki pokarmowe. Celem bioługowania jest odzyskiwanie metali, a w szczególności miedzi, uranu, złota, kobaltu, niklu oraz w mniejszym stopniu cynku, platyny, molibdenu i ołowiu. W przemyśle, w tym zakresie, korzysta się z technologii ługowania składowisk odpadów ze zraszaniem ciągłym lub okresowym, ługowanie w pryzmie, podziemnie ługowanie in situ oraz ługowanie z zastosowaniem bioreaktorów. W zależności od stosowanej technologii oraz wykorzystywanego surowca, bioługowanie trwa od 5 do 100 dni. Przeprowadza się je

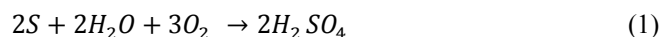
w temperaturze od 30 do 80°C. Obecnie na świecie odzyskuje się ponad 95% złota, 91% niklu, 90% uranu, 82% cynku, 80% miedzi oraz 60% kobaltu [1,2].

W procesie odzyskiwania metali z rud siarczkowych biorą udział kwasolubne, bakterie siarkowe, bytujące w temp 30 - 60°C, z gatunku *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* oraz względnie termofilne acydofilne drobnoustroje z rodzaju *Sulfobacillus* [1,3,4]. W warunkach przemysłowych, w celach zwiększenia wydajności, konieczny jest udział mieszanek bakterii. Rozwój nauki sprawił, że coraz częściej w procesach bioługowania biorą udział także archeony takie jak *Sulfolobus*, *Acidiamus*, *Metalosphera*, *Sulfurisphaera*, *Ferroplasma* oraz *Ferroplasmaceae*. Archebakterie charakteryzują się wysoką odpornością na kwasy oraz produkcją unikalnych enzymów w niesprzyjających warunkach środowiskowych, wysoką przeżywalnością w podwyższonej temperaturze oraz niskim pH [1].

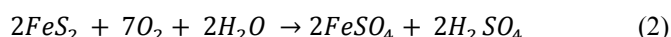
W sytuacji gdy rudy zawierają duże ilości materii organicznych, bakterie i archeony ograniczają swoją aktywność lub giną. Jednak w takich warunkach zaobserwowano ich synergizm z pleśniami z rodzaju *Aspergillus* oraz *Penicillium*, Współpraca polega na wstępnej degradacji materii organicznej przez grzyby [1]. Grzyby pleśniowe dobrze sprawdzają się także przy pozyskiwaniu metali z rud o odczynie zasadowym [5].

W przypadku rud niesiarczkowych w procesie bioługowania biorą zazwyczaj udział mikroorganizmy heterotroficzne np. grzyby *Candida* lub bakterie *Baocillus* i *Pseudomonas*. Szczególną rolę odgrywają ich produkty przemiany materii w postaci kwasów organicznych będących źródłem protonów oraz jonów, a te są addendami kompleksującymi metale. W odzyskiwaniu metali biorą udział także inne związki przez nie wytwarzane m.in. polisacharydy, aminokwasy oraz białka [6].

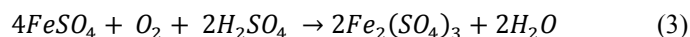
Bioługowanie może odbywać w sposób bezpośredni lub pośredni. Na przykładzie rud siarczkowych mechanizm bezpośredni polega na wykorzystywaniu przez bakterie wytwarzanych przez siebie substancji, absorbując w miejscach w których występuje siarka elementarna. Następnie następuje transport siarki do wnętrza komórki, gdzie jest utleniana do kwasu siarkowego VI zgodnie z reakcją:



Równocześnie zachodzi proces utleniania siarki z siarczku żelaza IV do siarczanów VI z redukcją żelaza z IV do żelaza II.



Kolejny etap to utlenianie jonów żelaza II do jonów żelaza III. Te ostatnie są utleniaczami we wszystkich reakcjach bioługowania z udziałem bakterii siarkowych [2].



W ługowaniu pośrednim bakterie nie absorbują się na powierzchni minerału, tylko są rozproszone w roztworze ługującym [2]. W przeciwieństwie do mechanizmu bezpośredniego, bakterie nie muszą być w bezpośrednim kontakcie z minerałem, są one jedynie katalizatorem obecnym w procesie utleniania jonów.

Bioługowanie jest procesem rentownym. Pozyskiwanie metali tą metodą jest opłacalne, nawet gdy ich zawartość w rudach, koncentratkach lub prażonkach jest mniejsza niż 5% [2,7].

3. Techniki ultradźwiękowe w procesie biolugowania

Ultradźwięki są to fale sprężyste, nie rejestrowane przez ucho człowieka, zawierające się w granicach od 16 kHz do 10^9 Hz. Od długości fali zależy proces jej oddziaływania z ośrodkiem w którym się rozchodzi [8]. Fale ultradźwiękowe można podzielić na podłużne, poprzeczne oraz powierzchniowe. W ciałach stałych propagują wszystkie rodzaje fal,

w cieczach oraz gazach występują jedynie fale podłużne. Fala ultradźwiękowa rozchodzi się w polu ultradźwiękowym, a to charakteryzuje się m.in. ciśnieniem akustycznym i natężeniem fali. Ciśnienie akustyczne jest ciśnieniem lub natężeniem panującym w ośrodku, wywołanym przez drgania (zaburzenia) cząstek tego ośrodka. Fale ultradźwiękowe o dużym natężeniu mogą wywołać zjawisko kawitacji. Polega ono na wytworzeniu w ośrodku pęcherzyków – kawern, pojawiających się w wyniku miejscowego spadku ciśnienia lub wzrostu temperatury [9]. Ultradźwięki mogą wpływać na środowisko w sposób bierny lub czynny. Zastosowanie bierne polega na wytwarzaniu fal ultradźwiękowych o natężeniach nieniszczących badanego ośrodka. Do czynnych oddziaływań zalicza się natężenia, wywołujące zmiany fizyczne, chemiczne i biologiczne w badanym ośrodku. Ultradźwięki charakteryzują się wieloma mechanizmami działania. W znaczeniu biologicznym wyróżnia się mechanizm termiczny, z uwagi na fakt, że fala akustyczna przekształca się w ciepło. Przyrost temperatury zależy od natężenia i częstotliwości fali ultradźwiękowej, ciepła właściwego ośrodka oraz równowagi między gromadzeniem a oddawaniem ciepła. Obserwuje się również mechanizm kawitacyjny oraz mechanizm naprężenia [10].

Przykładowe badania przeprowadzono na miedzionośnych odpadach kopalnianych. Celem było odzyskanie metali przy pomocy szczepu grzybów *Aspergillus Niger*. Stosując konwencjonalne metody biolugowania odzyskano 60 % miedzi. Natomiast po wstępnej obróbce ultradźwiękowej odzysk wzrósł do 80%. Zaobserwowano, że najlepsze rezultaty daje częstotliwość 20 kHz, a czas ekspozycji na ultradźwięki to 15 minut [11]. W innych badaniach nad biolugowaniem czarnej rudy łupkowej, przy pomocy tego samego grzyba, korzystano z ultradźwięków o natężeniu 40 kHz przez 7 minut codziennie podczas całego procesu ługowania. W przypadku odzysku aluminium tradycyjną metodą odzyskano 63% metalu, a po zastosowaniu ultradźwięków 69%. Odzysk żelaza wzrósł z 87% do 91%, cynku 68% do 74% [12].

Podczas badań naukowych nad intensyfikacją procesów biometalurgicznych dowiedziono, jak istotny wpływ mają ultradźwięki. Stosowanie ultradźwięków, na potrzeby odzyskiwania metali ma niżej wymienione korzyści:

- przyczynia się do szybszego wzrostu i rozwoju mikroorganizmów dzięki lepszemu przyswajaniu przez nie składników odżywczych - ilość biomasy wrasta podwójnie,
- zostaje przyspieszony proces ekstrakcji metalu,
- umożliwia przystosowanie drobnoustrojów do środowiska w przypadku rud nie podartych na biolugowanie w tradycyjny sposób,
- zwiększa przenikalność błon komórkowych - szybkość przenoszenia masy wewnątrz i na zewnątrz komórek,
- umożliwia kontrolę nad procesem biolugowania – w przypadku pojawienia się niepożądanych związków chemicznych, można ograniczyć aktywność lub szybko zlikwidować mikroorganizmy,
- staje się źródłem ciepła,
- zwiększa zakres pH dla bakterii siarkowych i żelazowych,

- usuwa nadmiar tlenu i CO₂ z przerabianej rudy, powodując lepsze warunki dla wzrostu grzybów,
- sprawia, że ruda staje bardziej jednorodna [11,12].

4. Odzysk odpadów hutniczych

W ubiegłym stuleciu i nadal, wiele odpadów poprodukcyjnych w postaci szlamów, czy też mułków, zdeponowanych jest w osadnikach lub składowanych było na hałdach. Aktualna polityka proekologiczna, ukierunkowana jest na eksplorację zdeponowanych materiałów i ewentualny odzysk np. metali, które mogą być wsadem do dalszych procesów technologicznych. W ramach badań własnych, pobrano próbki osadów metalonośnych (rys. 1), zdeponowanych na hałdzie hutniczej, zawierających m.in.. związki żelaza i manganu, które mogą być poddane odzyskowi.

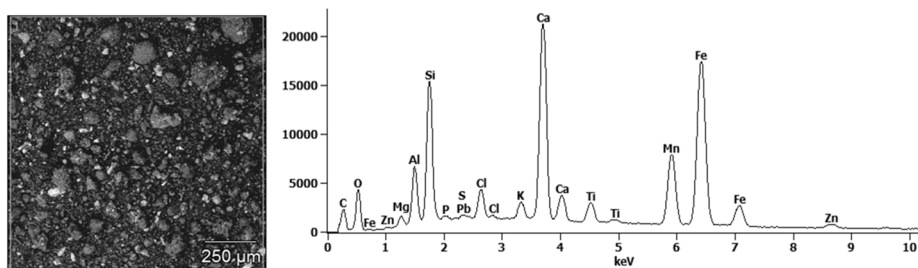


Rys. 1. Widok próbki osadu zdeponowanego na hałdzie hutniczej

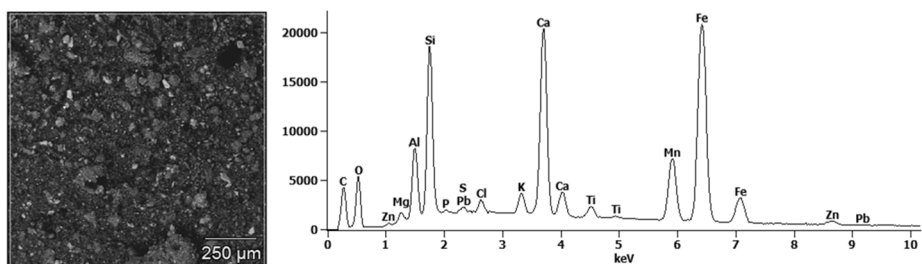
Z materiału przeznaczonego do badań pobrano próbki z 2 różnych miejsc, które zostały oznaczone jako A i B. Przed wykonaniem kolejnych badań próbki zostały osuszone z nadmiaru wilgoci poprzez pozostawienie ich na okres 2 dni na oddziaływanie powietrza w laboratorium. Następnie materiał wchodzący w skład każdej z próbek został podzielony oraz poddany badaniom analizy składu chemicznego oraz fazowego z wykorzystaniem:

- analizatora węgla oraz siarki LECO CS844,
- analizatora tlenu LECO ONH836,
- mikroskopu skaningowego Hitachi S-3400N wyposażonego w detektor EDS Thermo Scientific Noran System 7 oraz WDS MagnaRay.

Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej dla 2 różnych próbek przedstawiono na rys. 2 i 3, natomiast wartości średnie stężenia pierwiastków zawarto w tabl. 1. Graficznie stężenie pierwiastków w próbkach A i B przedstawiono na rys. 4 i 5.



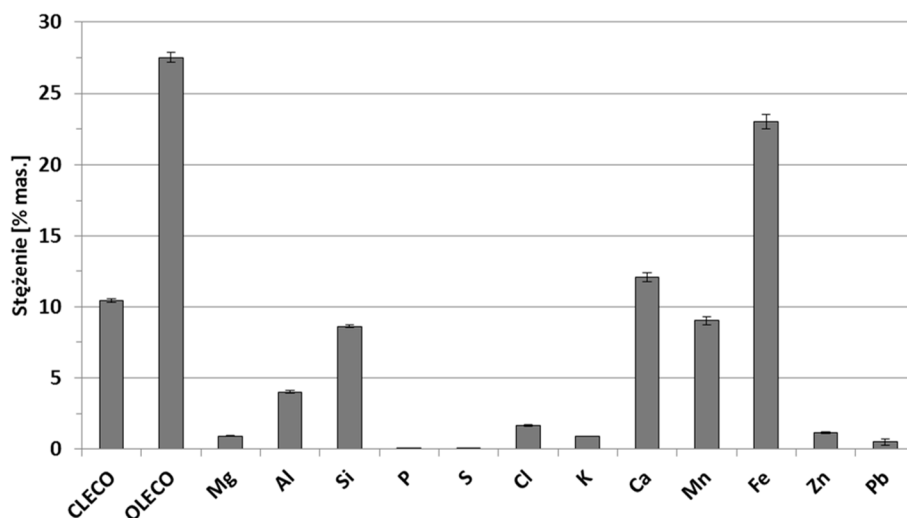
Rys. 2. Widmo EDS próbki A



Rys. 3. Widmo EDS próbki B

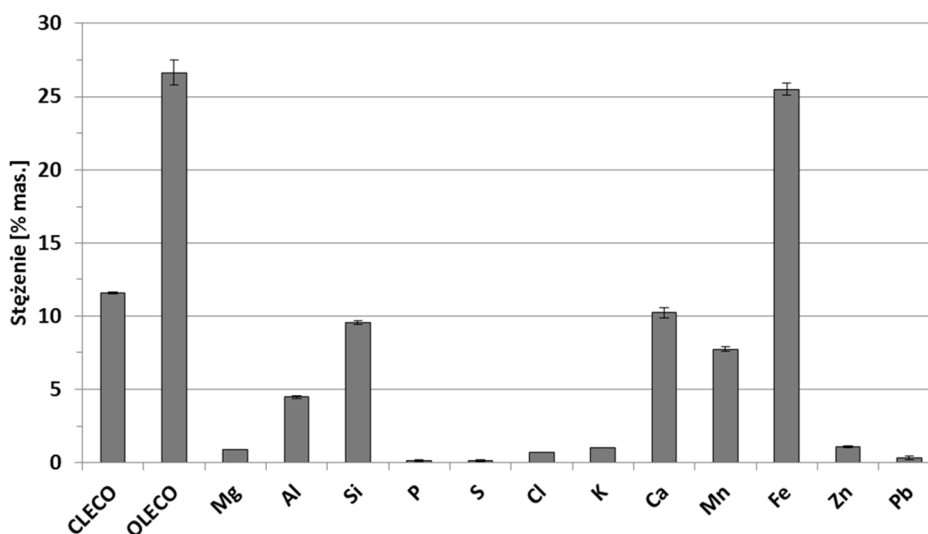
Tabela 1. Wartości średnie stężenia pierwiastków w próbkach A i B (% masowe).

Próbka	C _{LECO}	O _{LECO}	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Pb
A	10,4	27,5	0,9	4,0	8,6	0,1	0,1	1,7	0,9	12,1	9,0	23,0	1,1	0,5
B	11,5	26,6	0,9	4,5	9,5	0,2	0,1	0,7	1,0	10,2	7,7	25,5	1,0	0,3



Rys. 4. Wartości średnie stężenia pierwiastków w próbce A

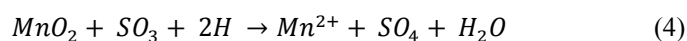
Uzyskane wyniki badań wskazują że osad zdeponowany na hałdzie hutniczej zawiera ok. 25% żelaza i ok. 8% manganu. Zawartości te są niewystarczające do dalszego przerobu, jednak redukując zawartość pozostałych pierwiastków, bądź wzbogacając osad w żelazo i mangan, mogą one stanowić uzupełnienie żelazostopów Fe-Mn dodawanych do kąpielii metalowej. Wzbogacanie osadu w ww. pierwiastki może być realizowane np. w procesie biolugowania wspomaganego technikami ultradźwiękowymi.



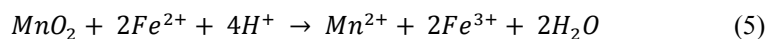
Rys. 5. Wartości średnie stężenia pierwiastków w próbce B

5. Proponowane rozwiązania w zakresie metod odzysku manganu

Zawartość manganu w badanych odpadach żelazonośnych jest relatywnie niska, jednak możliwości dzisiejszej biohydrometalurgii pozwalają na skuteczne odzyskiwanie tego pierwiastka. Literatura podaje wiele propozycji drobnoustrojów, które z powodzeniem można wykorzystać w próbach laboratoryjnych. W analizowanych odpadach hutniczych, mangan występuje prawdopodobnie w postaci tlenków manganu takich jak MnO i MnO₂. W procesie bioługowania można więc zastosować najbardziej znane chemoliatotrofy takie jak, *Acidithiobacillus ferrooxidans* oraz *Acidithiobacillus thiooxidans* [13]. W celu prawidłowego prowadzenia procesu, konieczne jest wzbogacenie badanego układu w siarkę elementarną, która stanowi pożywkę do mikroorganizmów. W warunkach tlenowych bakterie będą czerpały energię z utleniania siarki do SO₄²⁻. A produkt pośredni tej reakcji, czyli SO₃ zredukuje MnO₂:



W przypadku warunków beztlenowych, z tlenkiem manganu reagują jony Fe²⁺, tak jak to przedstawia reakcja (5) [14]:



Inną, równie często stosowaną metodą jest korzystanie z mikroorganizmów heterotroficznych – grzybów, drożdży i bakterii, biorących udział w fermentacji oksydacyjnej, wykorzystujących związki organiczne jako źródło węgla. W tym przypadku produktem końcowym będzie kwas cytrynowy, kwas glukonowy i/lub kwas szczawiowy. Te czynniki ługujące wytwarzane są przez grzyby *Aspergillus niger* oraz *Penicillium sp.*, których zdolność do odzyskiwania manganu z odpadów pohanicznych znane jest od wielu lat [13]. Do bioługowania osadów zawierających mangan, literatura zaleca również

stosowanie kultur mieszanych składających się z *Candida sp.*, *Agrobacter radiobacter*, oraz *Spaphilococcus sp.* [6].

6. Podsumowanie

Dzięki zawansowanym rozwiązaniom w technologii oraz rozwojowi inżynierii genetycznej i mikrobiologii, ze względów ekonomicznych i środowiskowych, bioługowanie na skale przemysłową jest alternatywą dla tradycyjnej hydrometalurgii. Możliwe jest przetwarzanie ubogich rud oraz odpadów gromadzonych na hałdach kopalnianych i hutniczych, a także zagospodarowanie kłopotliwych odpadów komunalnych. Innym zastosowaniem jest oczyszczanie węgla, żużli poprodukcyjnych i innych materiałów zawierające pożądane lub niepożądane metale.

Z badań przedstawionych w literaturze wynika, że odzyskiwanie manganu jest najbardziej efektywne w warunkach z ograniczonym dostępem tlenu i przy wysokiej zawartości żelaza w układzie. Można uznać, że analizowane osady metalonośne będą dobrym materiałem do obróbki biometalurgicznej, a efektywny odzysk manganu z badanych odpadów hutniczych będzie zależał od prawidłowo dobranych mikroorganizmów i ich możliwości przystosowania się do warunków procesu. Konsorcja drobnoustrojów muszą być dopasowane pod kątem składu chemicznego oraz mineralogicznego, a także toksyczności metalu ciężkiego jakim jest mangan. Najlepszym rozwiązaniem może okazać się pobranie szczepów mikroorganizmów naturalnie występujących na hałdzie hutniczej, z której pobrano próbki do badań. Dodatkowo, zastosowanie technik ultradźwiękowych spowoduje przyrost biomasy drobnoustrojów oraz zwiększy wydajność procesu odzysku metali. Dzięki temu w przyszłości będzie istniała możliwość ekologicznego i konkurencyjnego ekonomicznie zagospodarowania odpadów zdeponowanych na hałdzie hutniczej.

Analiza składu chemicznego zdeponowanych odpadów, wskazuje na kilka możliwości prowadzenia procesu bioługowania celem odzysku manganu i wspomaganie go technikami ultradźwiękowymi. Przeprowadzenie eksperymentów w zaprojektowanych procesach bioługowania, jakie przedstawiono w niniejszym artykule, pozwoli na wybór najskuteczniejszej metody odzysku manganu tą technologią.

Literatura

1. Wajda Ł., Kamiński P., Herezy Ł., Przegląd nowych kierunków badań nad technologiami wykorzystującymi procesy bioługowania, *Rudy i Metale Nieżelazne*, 2, 2015, 79-85
2. Gajda B., Bogacki M., Biohydrometalurgia – alternatywa dla procesów metalurgicznych, *Rudy i Metale nieżelazna*, 11, 2012, 778-784
3. Pacholewska M., Botor J., Rozwój przemysłowych technologii bioługowania rud i koncentratów metali, *Rudy i Metale Nieżelazne*, 4, 2004, 159- 165
4. Gałuszka A., Wykorzystanie mikroorganizmów i roślin do pozyskiwania metali, *Przegląd Geologiczny*, 10/1, 2005, 858- 862
5. Kisielowska E., Kasińska E., Jaśkiewicz J., Badania nad wpływem wybranych czynników fizykochemicznych nad efektywnością procesu bioługowania odpadów pofiltracyjnych przy wykorzystaniu grzybów pleśniowych *Aspergillus Niger*, *Górnictwo i Geoinżynieria*, 3/1, 2007, 247- 255

6. Szubert A., Grotowski A., Możliwości odzysku metali z rud niesiarczkowych z wykorzystaniem bioługowania, *Rudy i metale nieżelazne*, 4, 2009, 191-195
7. Pałdyna J., Krasnodębska B., Golimowski J., Ograniczenie wpływu bioługowanych odpadów przemysłu hutniczego na środowisko, *Przegląd Geologiczny*, 12, 2009, 1090-1095
8. Śliwiński A., *Ultradźwięki i ich zastosowanie*, Wyd. Naukowo Techniczne, Warszawa 2001
9. Nowacki K., *Współczesne możliwości obróbki akustycznej stali ciekłej*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013
10. Miłowska K., Ultradźwięki – mechanizmy działania i zastosowanie w terapii sonodynamicznej, *Postępy higieny i medycyny doświadczalnej*, 61, 2007, 338-349
11. Swamy K.M., Narayana K.L., Vibhti N. Misra, Bioeaching with ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 2005, 301–306
12. Anjum F., Bhatti H., Ghauri M., Enhanced bioleaching of metals from black shale using ultrasonics, *Hydrometallurgy*, 100, 2010, 122-128
13. Willner J., Pacholewska M., Fornalczyk A., Saternus M., *Wprowadzenie do hydrometalurgii i biometalurgii metali nieżelaznych*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2015
14. Zafiratos J.G., Agatzini-Leonardou S., Aerobic and anaerobic bacterial leaching of manganese, *International Biohydrometallurgy Symposium "Biohydrometallurgy: a sustainable technology in evolution"*, Athens, 2003

Mgr inż. Karolina ŁAKOMY

Dr hab. inż. Krzysztof NOWACKI, prof. nzw. w Pol. Śl.

Prof. dr hab. inż. Teresa LIS

Katedra Inżynierii Produkcji

Politechnika Śląska

40-019 Katowice, ul. Krasińskiego 8

e-mail: karolina.lakomy@polsl.pl

krzysztof.nowacki@polsl.pl

teresa.lis@polsl.pl