

Znovuzískání vybraných kovů z kalů odpadních důlních vod pomocí bioloužení

Ing. Iva Janáková, Ph.D., Mgr. Hana Kovaříková, Ing. Sarah Janštová

VŠB – Technická Univerzita Ostrava, Hornicko – geologická fakulta,

17. Listopadu 15, Ostrava - Poruba

email: iva.janakova@vsb.cz

Souhrn

Článek se zabývá sledováním vzájemného působení kovů a mikroorganismů v procesech úpravy kalů z odpadních důlních vod ve Zlatých Horách. Všechny vzorky byly podrobeny mineralogické a chemické analýze a na základě této charakterizace byly vybrány druhů mikroorganismů vhodné k bioloužení za účelem získání zájmových kovů jako je Fe, Cu, a Zn. Vzhledem k charakteru sedimentu byla vybrána acidofilní bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Bakteriální loužení probíhalo 5 týdnů. Byl sledován průběh bakteriálního loužení. Bylo zjištěno, že největší výtěžnosti Fe, Zn a Cu bylo dosaženo u nejjemnějších frakcí.

Klíčová slova: *Acidithiobacillus ferrooxidans, bacterial leaching, bioreactor, chalcopyrite, pyrite, zinc*

Popis lokality

Zlaté Hory jsou geologicky velmi pestrá lokalita. Nejčastěji se zde vyskytují horniny jako metakvarcity, amfibolity, křemeny a také zde nalezneme naleziště sulfidických rud. Těžba rud na těchto ložiscích byla ukončena v první polovině 90. let 20. století. V současné době se kvůli nízké kovnatosti ložiska ekonomicky nevyužívá. Surovinová politika České republiky v oblasti nerostných surovin a jejich zdrojů není v současné době kompatibilní s návrhy pro znovuspuštění důlních aktivit v této oblasti. Na základě zprávy 132/17 o využití kritických superstrategických surovin EU a některých dalších surovin, jsou Zlaté Hory stále evidovány jako bilanční zdroj Au a ostatní kovy jako Ag, Cu, Pb a Zn jsou určeny jako nebilanční zásoby. Dobývání kovů proto naráží především na legislativní a ekonomické limity současné doby. Z pohledu nerostného bohatství České republiky je ale dobrou zprávou, že tato možnost stále existuje a tato ložiska, zejména odpady z jejich těžby a úpravy mohou být nositeli technicky zajímavých prvků. Pro další činnost bude klíčový vývin dobývacích technologií a vývin světového trhu s nerostným bohatstvím. (Novotný P a kol. 2003; Zpráva 132/2017)

Původ zkoumaného sedimentu je zaštiťován firmou Diamo, státní podnik. Tato firma provádí úpravu vznikajících důlních vod. Charakter vod je průběrně monitorován. Oblast je chráněna před mineralizovanými vodami, které představují potenciální nebezpečí pro spodní vody, maximální krasová propustnost je přibližně 100 m pod úrovní terénu. Z toho důvodu zde nalezneme systém kanálů zakončených studnami, ze kterých je voda čerpána do nádrže průsakových vod. Druhým zdrojem vod je úpravna vod pro spodní štoly s vyšší kyselostí. Odpadní důlní vody obsahují rozmanité minerály, které vodám dávají kyselý charakter v rozmezí pH 2,3 – 2,8. Vody jsou shromažďovány do dočišťujících stanic, kde jsou neutralizovány hašeným vápnem. Vody s obsahem železa, mědi a dalších jsou sváděny do již zmíněných kanálů, ze kterých jsou čerpány. Díky hašenému vápnu se v dalším stupni úpravy, usazovací stanice, složky koagulují za vzniku hustého kalu. Neutralizovaný zahuštěný kal je přečerpáván do dosazovací nádrže, která napomáhá k zefektivnění procesu a zachycení primárního kalu. Primární kal je přečerpáván do usazovacího jezírka, které slouží k sedimentaci kalu a jednou za rok je tento sediment čerpán ze dna jezírka na skládku kalu. Technologicky je skládka vybavena potrubím, které jímá vody prosakující kalem a je použita znovu v celém procesu. (Kotris J. 2010)

Bioloužení

Pro znovuzískání kovů z kalů odpadních důlních vod byla zvolena metoda bioloužení. Proces bioloužení může být definován jako rozpouštění minerálů způsobené přímým nebo nepřímým působením různých mikroorganismů. V těchto procesech se přirozená flora mikroorganismů skládá ze směsi acidofilních autotrofních bakterií. Jejich rolí je produkovat chemická činidla důležitá pro loužení. Jedná se o jednoduchou a efektivní metodu, jak získat kovy z nerostných surovin, kde nelze použít tradiční metody. Základem mechanismu je přímá či nepřímá oxidace sulfidové rudy. Oxidací se uvolní kov do roztoku, odkud se může získat již tradičními chemicko-fyzikálními metodami. Bakterie v průběhu bioloužení vytváří prostor, ve kterém probíhají transformační chemické reakce a současně produkují železité ionty a protony, které slouží jako chemická činidla. V našem případě se zabýváme získáváním kovů ze sulfidických minerálů a to je založeno na aktivitě bakterií z rodu *Acidithiobacillus*, které přeměňují nerozpustné kovové sulfidy na rozpustné sírany. Vzhledem k charakteru vzorku byl vybrán nejvhodnější druh, který se nejčastěji používá pro loužení sulfidických rud a to *Acidithiobacillus ferrooxidans* (ATF). (Rodriguez Y et al., 2003; Bosecker K, 1997; Rawlings DE et al, 2005)

Bakterie rodu *Acidithiobacillus*

Rod *Acidithiobacillus*, je považován za biotechnologickou a ekologickou významnou skupinu bakterií, která je nejvíce aktivní při rozpouštění sulfidů. V rámci mikrobiálního loužení se *Acidithiobacillus ferrooxidans* řadí k nejprostudovanějším bakteriím, které oxidují siřné sloučeniny za vzniku kyseliny sírové a přeměňují železnaté ionty na ionty železité. *Acidithiobacillus ferrooxidans* má nepostradatelný význam v přírodních cyklech kovů i v úpravnických technologiích odpadních materiálů. Jedná se o gramnegativní acidofilní tyčinkové bakterie žijící v kyselém prostředí s nízkým pH v rozmezích mezi 1,8 - 2,5. energii získávají z oxidace síry a redukováných sloučenin síry nebo oxidací dvojmocného železa a vodíku. Vzhledem k jejich metabolickým vlastnostem jsou vhodné při zpracování minerálních a elektronických odpadů, odsíření zemního plynu a uhlí. Negativním aspektem metabolických aktivit této bakterie je proces biokoroze, díky produkci kyseliny sírové. Z fyziologických a morfologických vlastností se ukázalo, že rod *Acidithiobacillus* se skládá nejméně ze sedmi druhů např. *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus ferridurans*, *Acidithiobacillus ferrivorans* a *Acidithiobacillus ferriphilus*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus caldus* a *Acidithiobacillus albertensis*. (Nunez H. et al. 2016, Mahmoud A. et al. 2017) *Acidithiobacillus* je skupina mikroorganismů, která je důležitá pro rozpuštění mědi, zinku, železa a arsenu, z různých rud, sedimentů a odpadů (Natarjan K.A.;2008). Geny určují dopravní systémy živných látek, včetně K, P a Fe, které jsou nezbytné pro mezibuněčnou rovnováhu, jakož i pro detoxikaci nebo eliminaci toxických prvků, jako je Hg, Pb, As, Cr, Cd a Ag. (Umrania VV., 2006; Rawlings DE, 2005)

Popis vzorku

Sediment má tmavě hnědou barvu a silně mazlavý charakter. Velikost zrna se pohybuje v rozmezí 2 až 0,004mm. Tmavě hnědé zbarvení je doprovázeno viditelným leskem, což je způsobeno vysokým podílem vody. Při úpravě sedimentu pro experimentální část byly provedeny mineralogické testy a testy kovnatosti. Sediment je podobný pískovým abrazivům. Díky úpravám pH sedimentu před uskladněním hašeným vápnem bylo naměřeno pH 7,8.

Mineralogické složení vzorku bylo zjišťováno na analytickém pracovišti VŠB- TUO, na pracovišti pro kvantitativní složení vzorků krystalických materiálů. Využívá se zde Rietveldova analýza difrakčních dat. Využitým zařízením je Bruker Advance D8 difraktometr s lineárním polovodičem LynxEye a energiově disperzním detektorem SOL-XE. Díky mineralogické analýze bylo zjištěno, že majoritní složkou sedimentu je křemen (68,13%). Následují minerály sfalerit (3,45%) pyrit (2,36%) a chalkopyrit (1,59%). Žádný z minerálů po chemické stránce nevykazuje přítomnost drahých kovů.

Prvková analýza sedimentu probíhala pomocí metody XRF. Z analýzy vyplývá, že nejzastoupenějším prvkem je Ca, pravděpodobný důvod vysokého obsahu je neutralizace v úpravě sedimentu firmy Diamo. Dalšími kovy jsou Fe, Zn a Cu v koncentracích 6,04 % 5,79 % a 3,95 %. Z hlediska drahých kovů tato

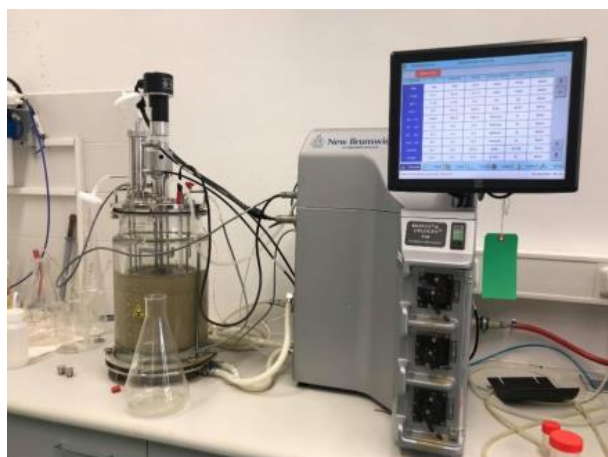
analýza prokázala pouze nízký obsah- 844 ppm Pt a 904 ppm Au. Pro ověření výsledku proběhlo druhé měření na Rentgenfluorescenční spektrometru S8 Tiger Bruker.

Tabulka 1: Výsledky prvkové analýzy

Element	Content (%)
Cu	3.95
Si	2.59
Ca	12.36
Mn	1.76
Fe	6.04
Al	1.51
Zn	5.79

Metodika bakteriálního loužení

Pro proces bioloužení bylo připraveno médium 9K dle Silvermana a Lundgrena. Ve kterém byla kultivována bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Roztok byl kultivován při teplotě 30° C po dobu 14 dní.



Obrázek 1: New Brunswick BIOFLO®&CELLINGEN® 310

Samotné loužení probíhalo v bioreaktoru New Brunswick BIOFLO®&CELLINGEN® 310 (viz. Obr. 1). Po 14 dnech byly nasazeny pokusy a odběry byly prováděny vždy po 1 týdnu. Zároveň byl proveden slepý pokus. Konstantní pH bylo upravováno přidávkem 5M H₂SO₄. Množství vzorku bylo 500g na 10 l média 9K. Byla použita čistá bakteriální kultura *Acidithiobacillus ferrooxidans* pořízena ze sbírky mikroorganismů v Brně. Koncentrace bakterií účastnících se procesu oxidace bakterií byla 10⁹ v 1 ml bakteriálního roztoku.

Bioreaktor New Brunswick BIOFLO®&CELLINGEN® 310 je poloprovodní bioreaktor, jehož skleněná nádoba má celkovým objemem 14 l. Aby proces loužení probíhal nejefektivněji a co s největším výnosem, je třeba zajistit optimální podmínky pro růst bakterií. Bioreaktor Bioflo 310 je schopen udržovat konstantní pH prostředí, teplotu, stupeň provzdušnění, koncentraci CO₂ a O₂, rychlost míchání.

Podmínky měření:

- rozpuštěný O₂:100/l
- Teplota: 30°C

- pH: 1,8
- rychlost promíchávání: 150 RPM
- doba loužení: 5 týdnů

Vzorky byly louženy po dobu 5 týdnů. V průběhu loužení byly odebírány vzorky po 1.,2.,3.,4., a 5. týdnu. Všechny vzorky byly nejprve promyty v 0.1.mol HCl a pak v destilované vodě dokud se neustálilo pH. Odebrané vzorky byly analyzovány na ručním spektrometru Dynamic XRF DELTA PROFESSIONAL od firmy BAS Rudice s.r.o. V průběhu experimentu se měnila barva louženého vzorku. Na začátku loužení byla barva tmavě hnědá a během experimentu průběžně zesvětla. Což pravděpodobně způsobilo loužení v silně kyselém prostředí.

Výsledky

Výsledky ukázaly, že za pomoci bakterií ATF, které narušily vazby pevné sulfidické vazby, se uvolnily kovy, které následně přešly do roztoku. Byly sledovány tyto zájmové kovy Zn, Fe, Cu. V lokalitě Zlaté Hory byl sledován průběh bakteriálního loužení a vliv zrnitosti na množství vylouženého kovu. Z dřívějších experimentů (Janakova I. et al, 2018) bylo zjištěno, že nejlepšími výsledky bylo u každého zkoumaného prvku dosaženo při různých zrnitostech. Proto bylo pro tyto experimenty byly vybrány zrnitostní frakce 0,1 – 0,063 mm; 0,063 – 0,04 mm; a -0,04 mm.

Bakteriální loužení Zn

Bakteriální loužení pomocí bakterií *Acidithiobacillus ferrooxidans* v případě loužení zinku, mělo pozitivní výsledky. Výtěžnost kovů můžeme vidět v následující tabulce 1. Nejúspěšnější byla frakce 0,1 – 0,063 mm kdy dosáhla výtěžnosti 48,15 %. Naopak nejnižší průběh měla frakce– 0,04 mm kdy výtěžnost kovu do koncentrátu dosáhla pouhých 21,49 %. Srovnání výsledků loužení pro jednotlivé frakce můžeme vidět v tabulce 2. V prvním týdnu bakteriálního loužení nebyla pozorována zvýšená bakteriální aktivita. Nejvyšší výtěžnost byla u frakce 0,1 - 0,063 a to 6,02 %. U ostatních frakcí se výtěžnost pohybovala okolo 2 %. Od druhého týdne byla pozorována bakteriální aktivita a množství vylouženého kovu bylo u všech zrnitostních analýz cca 7 - 15 %.

Tabulka 2: Loužení Zn, zrnitostní frakce 0,1 – 0,063 mm

Doba loužení	Koncentrace kovů (%)	γ (%)
vstup	5.79	
1. týden	5.74	0.86
2. týden	4.86	15.82
3. týden	4.15	29.43
4. týden	3.90	33.75
5. týden	3.05	48.15

γ - výtěžnost kovu

Tabulka 3: Loužení Zn, zrnitostní frakce 0,063 - 0,040 mm

Doba loužení	Koncentrace kovů (%)	γ (%)
vstup	5.79	
1. týden	5.75	0.52
2. týden	4.90	15.37
3. týden	4.61	19.96
4. týden	4.09	29.36
5. týden	3.78	34.71

γ - výtěžnost kovu

Tabulka 4: Loužení Zn, zrnitostní frakce -0,04 mm

Doba loužení	Koncentrace kovů (%)	γ (%)
vstup	5.79	
1. týden	5.75	0.37
2. týden	5.43	6.21
3. týden	5.15	11.05
4. týden	4.82	16.75
5. týden	4.54	21.49

γ - výtěžnost kovu

Bakteriální loužení Fe

Bakteriální loužení železa dopadlo ve srovnání s ostatními kovy nejlépe, už 2. týden loužení byla výtěžnost kovu přes 20 % u frakcí 0,063 – 0,04 mm a 0,1 - 0,063 mm. Po prvním týdnu loužení už byla pozorována zvýšená aktivita bakterií, nejvíce se vyloužilo 20,15 % u frakce – 0,04. Nejlepšího výsledku dosáhla frakce pod 0,040 mm a to po 5. týdnech loužení celých 55,79 %. Srovnání výsledků loužení pro jednotlivé frakce můžeme vidět v následujících tabulkách 5 - 7.

Tabulka 5: Loužení Fe, zrnitostní frakce 0,1 – 0,063 mm

Doba loužení	Koncentrace kovů (%)	γ (%)
Input	6.04	
1. week	5.64	6.62
2. week	5.08	15.78
3. week	4.42	26.82
4. week	4.03	33.27
5. week	3.86	36.09

γ - výtěžnost kovu

Tabulka 6: Loužení Fe, zrnitostní frakce 0,063 - 0,040 mm

Doba loužení	Koncentrace kovů (%)	γ (%)
vstup	6.04	
1. týden	5.06	16.16
2. týden	4.64	23.17
3. týden	4.11	31.95
4. týden	3.99	33.94
5. týden	3.46	42.71

γ - výtěžnost kovu

Tabulka 7: Loužení Fe, zrnitostní frakce -0,04 mm

Doba loužení	Koncentrace kovů (%)	γ (%)
vstup	6.04	
1. týden	4.82	20.15
2. týden	4.01	33.60
3. týden	3.79	37.25
4. týden	3.15	47.85
5. týden	2.67	55.79

γ - výtěžnost kovu

Bakteriální loužení Cu

Z výsledků vyplynulo, že bakteriální loužení mědi není příliš úspěšné. V bakteriálním loužení nehrálo roli zrnitostní složení, ale množství mědi na vstupu. Dalo by se říci, že čím menší byl vstupní obsah mědi, tím více se vyloužilo zájmového kovu. Vzhledem k výsledkům z tabulky 8 je patrné, že při loužení mědi ve

frakci 0,01 – 0,063 mm nedocházelo k žádnému přechodu kovu do roztoku. Z toho důvodu byla do bioreaktoru naočkována nová bakteriální kultura ATF. Pak už došlo k pomalé biologicko-oxidační reakci což je patrné z následujících tabulek 9 a 10. Pokud bychom i přesto měli vyhodnotit, které zrnitostní složení dosáhlo nejlepších výsledků, tak by to byly nejjemnější frakce -0,04 mm, kdy se vyloužilo 2,07 %.

Tabulka 8: Loužení Cu, zrnitostní frakce 0,1 – 0,063 mm

Doba loužení	Koncentrace kovů (%)	γ (%)
Input	3.95	
1. week	3.95	0
2. week	3.95	0
3. week	3.93	0.50
4. week	3.90	1.26
5. week	3.85	2.53

γ - výtěžnost kovu

Tabulka 9: Loužení Cu, zrnitostní frakce 0,063 - 0,040 mm

Doba loužení	Koncentrace kovů (%)	γ (%)
vstup	3.95	
1. týden	3.94	0.25
2. týden	3.89	1.52
3. týden	3.88	1.77
4. týden	3.83	3.04
5. týden	3.80	3.77

γ - výtěžnost kovu

Tabulka 10: Loužení Cu, zrnitostní frakce -0,04 mm

Doba loužení	Koncentrace kovů (%)	γ (%)
vstup	3.95	
1. týden	3.94	0.25
2. týden	3.92	0.75
3. týden	3.90	1.26
4. týden	3.81	3.54
5. týden	3.79	4.05

γ - výtěžnost kovu

Závěr

V této práci byl sledován průběh bakteriálního loužení a vliv zrnitosti na množství vylouženého kovu. Pro znovuzískání kovů byly použity vzorky sedimentů vznikajících při čištění odpadních důlních vod ve Zlatých Horách. Na základě předchozích výzkumů, byly zvoleny 3 zrnitostní frakce, a to 0,1 – 0,063 mm; 0,063 – 0,04 mm a -0,04mm a zkoumány jenom 3 vybrané prvky, které byly v nejvyšší míře zastoupeny, a to Fe, Zn a Cu. Z výsledků vyplynulo, že maximální výtěžnosti je možné dosáhnout po 35 dnech loužení. Díky experimentu jsme zjistili, že železo loužené u frakce pod 0,040 mm mělo největší výtěžnost. Zinek dosáhl největší výtěžnosti u frakce 0,1 - 0,063 mm. Loužení mědi v bylo neúspěšné. Měď ve vyšších koncentracích bývá pro tento typ mikroorganismů toxická. I proto jsme kontrolovali životaschopnost bakterií v průběhu experimentu a po 2. týdnu loužení jsme do roztoku očkovali novou bakteriální kulturu. Použitá metoda proto není vhodná pro loužení mědi a je nutné zvolit jiný kmen bakterií nebo jinou metodu zpracování. Nicméně bakteriální loužení sedimentů vznikajících při čištění důlních vod má své výhody a může být úspěšně aplikováno jako alternativní metoda zpracování a využití zájmových kovů (Fe a Zn). Nevýhodou tohoto procesu je dlouhá doba loužení a nízké vstupní množství materiálu.

Poděkování

Autoři děkují za finanční podporu projektu SGS, čísla SP2018/31.

Literatura

JANÁKOVÁ, I., et al. Possibilities of metal recovery from sediment from sludge disposal site. In 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference : SGEM 2018 : conference proceedings : 3-6 December, 2018, Viena, Austria. Volume 18. Issue 6.4. Sofia : STEF92 Technology Ltd., 2018, s. 243-250.

NOVOTNÝ, P., ZIMÁK, J.: Zlaté Hory: historie a současnost ložiska zlata evropského významu. Olomouc, 2003. 62 s. ISBN 80-85807-20-3.

KOTRIS J. Čištění důlních vod ve zlatohorském rudním revíru. Zpráva, 2010, 16 s. Dostupné na <https://docplayer.cz/9761524-Ing-jan-kotris-z-10-cisteni-dulnich-vod-ve-zlatohorskem-rudnim-reviru.html>

NATARJAN. KA., Microbial aspects of acid mine drainage and its bioremediation. Trans Nonferrous metSoc China. 2008;18(6):1352–1360.

RAWLINGS DE. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates. Microbial Cell Factories. 2005, 4, 13.

RODRÍGUEZ Y, et al. Study of Bacterial Attachment During the Bioleaching of Pyrite, Chalcopyrite, and Sphalerite. Geomicrobiology Journal, 2003, 20, 131 - 141.

BOSECKER, Klaus. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. FEMS Microbiology Reviews [online]. 1997, 20(3-4), 591-604 [cit. 2018-05-19]. DOI: 10.1111/j.1574-6976.1997.tb00340.x. ISSN 1574-6976.

NUNEZ H., et al.: Detection, identification and typing of Acidithiobacillus species and strains: a review. Research in Microbiology, ScienceDirect 2016

RODRIGUES, Michael L.M., et al. Bioleaching of fluoride-bearing secondary copper sulphides: Column experiments with Acidithiobacillus ferrooxidans. Chemical Engineering Journal [online]. 2016, 284, 1279-1286 [cit. 2018-05-19]. DOI: 10.1016/j.cej.2015.09.020. ISSN 13858947.

UMRANIA, Valentina V. Bioremediation of toxic heavy metals using acidothermophilic autotrophes. Bioresource Technology [online]. 2006, 97(10), 1237-1242 [cit. 2018-05-19]. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.04.048. ISSN 09608524.

MAHMOUD, Akrama, et al. A review of sulfide minerals microbially assisted leaching in stirred tank reactors. International Biodeterioration & Biodegradation [online]. 2017, 119, 118-146.

Rawlings DE. 2005. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates. Microbial Cell Factories 4: 13.