

Regenerácia lúhovacieho činidla na báze $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ s použitím thionových baktérií

Alena Luptáková¹ a Mária Kušnierová¹

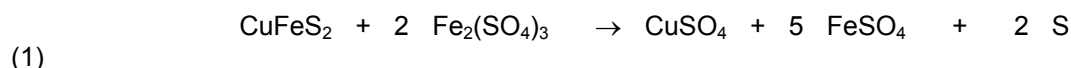
Regeneration of leaching agent based on $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ with utilization of thionic bacteria

The creation of bacterial film using *Thiobacillus ferrooxidans* and possibility of its utilization for regeneration of leaching agent based on $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ in the process of chalcopyrite leaching has been studied. Jarosites, the products of hydrolysis of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ have been used as carriers of fixed biomass. On the basis of experimental results the above-mentioned way of bioregeneration of leaching agent seems to be very effective from technical, economic and environmental point of view.

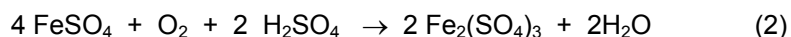
Key words: *Thiobacillus ferrooxidans*, chalcopyrite, bacterial film oxidation Fe^{2+} .

Úvod

Chalkopyrit (CuFeS_2) patrí medzi obtiažne rozpustné sulfidické minerály a pri hydrometallurgickom spracovaní sa jeho užitočná zložka meď z neho získava lúhovaním. Oxidačným lúhovacím činidlom môžu byť ióny Fe^{3+} , ktoré sa aplikujú v sulfátovom prostredí (Tkáčová et al., 1988). Reakcia prebieha podľa rovnice (1):

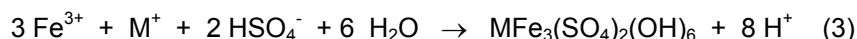


Reakciou vznikajú ióny Fe^{2+} , ktoré je pre následné použitie nutné regenerovať. Táto regenerácia sa môže uskutočniť: chemicky, elektrochemicky alebo biochemicky (Grudev et al., 1985). Z enviromentálneho hľadiska je najvýhodnejší biochemický spôsob, konkrétne bakteriálna oxidácia Fe^{2+} , prebiehajúca pod vplyvom biokatalytického účinku chemolithotrófnych baktérií rodu *Thiobacillus*, *Leptospirillum* a *Sulfolobus*, za prítomnosti kyslíka, podľa reakcie (2):



Je zistené, že rýchlosť uvedenej bakteriálnej oxidácie Fe^{2+} je 500 000-krát vyššia ako rýchlosť abiotickej oxidácie Fe^{2+} (Lacey et al., 1970).

Hlavným bakteriálnym druhom, uskutočňujúcim uvedený proces (2) z rodu *Thiobacillus*, je druh *Thiobacillus ferrooxidans* (T.f.). Sú to acidofilné, striktno aeróbne, chemolithotrófne baktérie (Maršálek, 1979). Pomerne ľahko ich možno izolovať z kyslých banských vôd, kde sa vyskytujú sulfidické minerály (Karavaiko et al., 1988). Hlavným energetickým substrátom pre T.f. je Fe^{2+} , ktoré oxiduje na Fe^{3+} , a tak získava energiu pre svoju existenciu. T.f. patrí medzi základné mikroorganizmy, katalyzujúce proces bakteriálneho lúhovania sulfidických rúd a ich pôsobenie možno charakterizovať enzymatickou katalýzou. Táto prebieha priamym alebo nepriamym mechanizmom lúhovania (Maršálek, 1979). Bakteriálna oxidácia Fe^{2+} podľa rovnice (2) je reakcia, pri ktorej sa spotrebováva kyselina a dochádza aj k hydrolyze vzniknutého $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a v dôsledku toho sa následne tvoria rozpustné komplexy so sulfátovým iónom (FeSO_4^+ , FeHSO_4^{2+} , a pod.) a nerozpustné produkty jarositového typu, podľa rovnice (3) (Borovec, 1989), kde M^+ môže byť K^+ , Na^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , a pod.:



Experimenty preukázali, že baktérie T.f. sa zachytávajú na uvedené jarosity. Takto prichytené populácie baktérií majú na oxidáciu Fe^{2+} oveľa väčší vplyv ako baktérie v kvapalnom prostredí (Livesey-Goldblatt et al., 1977). Jarosity predstavujú najprirodzenejší materiál, na ktorý sa T.f.

¹ Ing. Alena Luptáková a Ing. Mária Kušnierová, CSc. Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice
(Recenzovali: Doc. Ing. Edita Virčíková, CSc. a RNDr. Peter Baláž, DrSc. Revidovaná verzia doručená 23.10.1997)

adsorbujú už počas rastu. Závod, v ktorom sa Fe^{2+} oxiduje pomocou bakteriálneho filmu, pracuje v súčasnej dobe v Juhoafrickej republike. Tento proces sa označuje BACFOX (BAC-terial F-ilm Oxidation).

Cieľom tejto práce bolo vytvorenie bakteriálneho filmu v laboratórnych podmienkach za použitia baktérií T.f. a overenie možnosti jeho použitia na regeneráciu lúhovacieho činidla na báze sulfátu železitého, v procese chemického lúhovania chalkopyritu.

Materiál a metódy

1. Modelové testy bioregenerácie lúhovacieho činidla boli realizované dvoma metodicky odlišnými spôsobmi. Princiálny rozdiel medzi nimi spočíval v spôsobe kontaminácie regenerovaného roztoku baktériami T.f.. V prvom prípade boli pre regeneráciu využité imobilizované baktérie, ktoré boli pevne prichytené na matrici sklenených guľčiek s pomerne veľkým kontaktným povrchom. Proces bol statický, diskontinuálny, donorovaný kyslíkom so samostatného zdroja. V druhom prípade boli pre regeneráciu využité voľne rozptýlené baktérie T.f., ktoré boli inokulované priamo do regenerovaného roztoku. Rovnako diskontinuálny proces prebiehal v dynamických podmienkach, zabezpečených premiešavaním na trepačke, pričom zároveň dochádzalo k adekvátnej aerácii a donorovaniu procesu kyslíkom.

2. Tvorba bakteriálneho filmu bola realizovaná diskontinuálne, v nádobách, naplnených: sklenenými guľčkami o priemere 5-6 mm v počte 750 ks, selektívnou živnou pôdou 9K (Silverman a Lundgren, 1959), 10% inokulom aktívnej bakteriálnej kultúry T.f.. Kultivácia prebiehala pri teplote 30 °C za intenzívneho prevzdušňovania. Hodnota pH kultivačného média bola udržiavaná v rozmedzí 1,7-1,8 dopĺňaním kyseliny sírovej. Akonáhle bola zistená úplná oxidácia Fe^{2+} , bol roztok 9K vymenený za čerstvý. Tento proces sa opakoval až do dosiahnutia konštantnej rýchlosti oxidácie Fe^{2+} na Fe^{3+} .

3. Testy modelovej bioregenerácie lúhovacieho činidla boli realizované pri teplote 30 °C a hodnote pH 1,7-1,8, s tromi rôznymi koncentraciami Fe^{2+} , a to 10, 30, 50 gl^{-1} . Jednotlivé koncentračne odlišné roztoky sulfátu železnatého boli postupne kontaminované 10% inokulom baktérií T.f. alebo bakteriálnym filmom. Kinetika procesu bioregenerácie bola sledovaná v určitých pravidelných časových intervaloch.

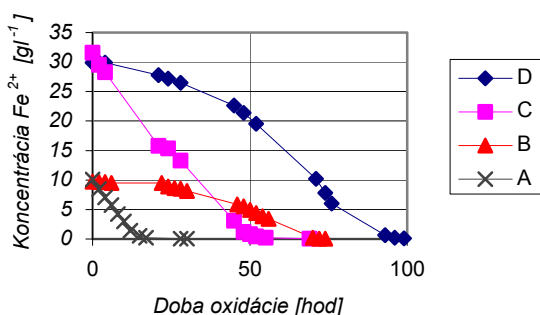
4. Testy bioregenerácie amortizovaného lúhovacieho činidla boli zrealizované v uzavretom cykle s chemickým lúhovaním chalkopyritu roztokom síranu železitého. Testom bolo podrobené amortizované lúhovacie činidlo po cementačnom odstránení vylúhovanej medi, ktoré obsahovalo 53,2 gl^{-1} Fe^{2+} a stopové množstvo medi.

5. Chemické lúhovanie chalkopyritu. Pre štúdium bola použitá mechanicky aktivovaná vzorka CuFeS_2 z lokality Slovinky s obsahom 26,83 % Cu a 28,01 % Fe. Lúhovacie činidlo malo zloženie: 0,25 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + 0,25 M H_2SO_4 . Proces prebiehal podľa metodiky uvedenej v práci (Tkáčová et al., 1988).

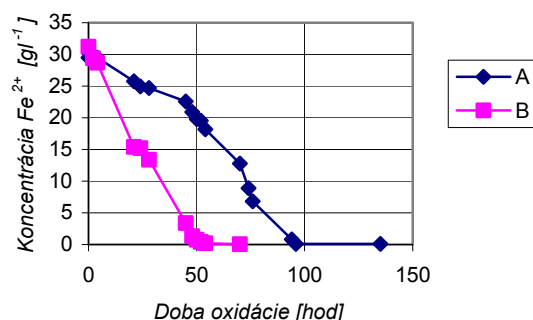
6. Stanovenie oxidačnej aktivity, t.j. rýchlosti oxidácie Fe^{2+} v procese bioregenerácie bolo robené na základe manganometrického stanovenia obsahu Fe^{2+} .

Výsledky a diskusia

Tvorba bakteriálneho filmu prebiehala systematicky po dobu 30 dní, keď sa povrch guľčiek pokryl žltým povlakom jarozitov a imobilizovaných buniek baktérií T.f.. Priemerná rýchlosť oxidácie Fe^{2+} na začiatku kultivácie bola 0,078 $\text{gl}^{-1}\text{hod}^{-1}$ a po tridsiatich dňoch dosiahla hodnotu 1,16 $\text{gl}^{-1}\text{hod}^{-1}$.



Obr.1. Modelová bioregenerácia Fe^{3+} . A - konc. $\text{Fe}^{2+} 10 \text{ gl}^{-1}$ + BACFOX T.f., B - konc. $\text{Fe}^{2+} 10 \text{ gl}^{-1}$ + inokulum T.f., C - konc. $\text{Fe}^{2+} 30 \text{ gl}^{-1}$ + BACFOX T.f., D - konc. $\text{Fe}^{2+} 30 \text{ gl}^{-1}$ + inokulum T.f.



Obr.2. Bioregenerácia amortizovaného reálneho lúhovacieho činidla. A - presynporované baktérie T.f., B - BACFOX T.f.

Ďalej sa významne nemenila. Čas, potrebný na úplnú oxidáciu Fe^{2+} , sa tak z počiatočných 72 - 96 hodín, skrátil vplyvom zvýšenia počtu imobilizovaných buniek baktérií na 7 - 8 hodín.

Výsledky modelových testov bioregenerácie lúhovacieho činidla na báze $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sú interpretované graficky na obr.1 a výsledky testov bioregenerácie amortizovaného lúhovacieho činidla sú na obr.2. Z porovnania kinetiky bioregenerácie modelových roztokov lúhovacieho činidla už vyplynulo, že najväčšia rýchlosť oxidácie Fe^{2+} , a teda aj regenerácie, bola dosiahnutá v statických podmienkach pri využití bakteriálneho filmu. Dosiagnutá rýchlosť $0,625 \text{ gl}^{-1}\text{hod}^{-1}$ nezávisela od počiatočnej koncentrácie Fe^{2+} v rozsahu koncentrácií od 10 do 30 gl^{-1} . Pri koncentracii 50 gl^{-1} Fe^{2+} bola rýchlosť nulová a k bioregenerácii nedošlo, pravdepodobne v dôsledku inhibície procesu, ktorú vyvolala enormne vysoká toxická koncentrácia Fe^{2+} , nakoľko optimálna tolerancia T.f. k Fe^{2+} je cca 10 gl^{-1} (Borovec, 1989). Testy bioregenerácie amortizovaného lúhovacieho činidla (obr.2.) taktiež potvrdili ako vhodnejšiu metódu bakteriálneho filmu, čo pochopiteľne súvisí s neporovnateľne vyššou koncentráciou aktívnych buniek T.f., ktoré proces katalyzujú.

Vplyv bioregenerácie lúhovacieho činidla na účinnosť extrakcie Cu v procese chemického lúhovania je pozitívny. Kým v procese lúhovania s čerstvým činidlom bola pri študovaných podmienkach dosiahnutá 41,41% výťažnosť Cu, v procese s regenerovaným činidlom sa výťažnosť Cu zvýšila na 67,37%. Toto zvýšenie je možné vysvetliť jednak zvýšením koncentrácie Fe^{3+} v procese cementácie z $18,6 \text{ gl}^{-1}$ na $53,2 \text{ gl}^{-1}$ a tiež synergickým účinkom buniek baktérií T.f., ktoré sa v procese bioregenerácie dostali do lúhovacieho činidla a tak proces lúhovania s regenerovaným činidlom už pravdepodobne nebol striktné chemický.

Záver

Prezentované výsledky potvrdili možnosť využitia buniek baktérií T.f. pre regeneráciu amortizovaného lúhovacieho činidla na báze $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ v procese lúhovania Cu z chalkopyritu.

Ako vhodnejší sa javí proces bioregenerácie imobilizovanou kultúrou baktérií, tzv. bakteriálnym filmom (BACFOX).

Bioregenerácia lúhovacieho činidla na báze $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ bakteriálnou kultúrou T.f. priaznivo ovplyvňuje výťažnosť lúhovania Cu z chalkopyritu.

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantových úloh Grantovej agentúry VEGA č. 4/138/92, č. 2/2009/95 a slovensko-amerického projektu 03195.

Literatúra

- Borovec, Z.: Mikrobiologická oxidace sulfidických rud. *Rudy*, 37, 1989, s. 266.
 Grudev, S.N., Grudeva, V.I., Močev, D.J. & Genčev, F.N.: Výroba roztokov pre dobývanie kovov bakteriálnym lúhovaním. *Rudy*, 33, 1985, s. 124.
 Karavaiko, G.I., Rossi, G., Agate, A.D., Grudev, S.N. & Avakyan, Z.A.: Biogeotechnology of metals. *Centre of projects GKNT, Moscow*, 1988, p. 19 - 21.
 Lacey, D.T. & Lawson, F.: *Biotechnol. Bioeng.*, 12, 1970, Vol. 29.

- Livesey-Goldblatt, E., Tunley, T.H. & Nagy, I.F.: Pilot plant bacterial film oxidation (Bacfox-process) of recycled acidified uranium plant ferrous sulphate leach solution. *In: W. Schwartz (Editor), Proc. Conf. Bacterial Leaching 1977. Verlag Chemie, New York, NY, 320 pp.*
- Maršálek, J.: Thiobacillus ferrooxidans a jeho kultivace v procesu biologického loužení rud. *Knižnice Technika rudného hornictví a úpravnictví. ÚVR, Praha 1979.*
- Silverman, M.P. & Lundgren, D.G.: *J. Bacteriol.* 77, 1959, 642 pp.
- Tkáčová, K. & Baláž, P.: Structural and temperature sensitivity of leaching of chalcopyrite with iron (III) sulphate. *Hydrometallurgy*, 21, 1988, 103 pp.