

## Prognóza vplyvu vybraných druhov mikroorganizmov na štruktúru a prvkovú stabilitu deponovaných energetických odpadov

Mária Kušnierová<sup>1</sup>, Peter Fečko<sup>2</sup>, Iveta Štyriaková<sup>1</sup> & Eva Boldižárová<sup>1</sup>

### *The prognosis of the effect of selected groups of microorganisms on the structural and chemical composition of fly-ash deposits*

The results of study of the quantitative changes in the deposits of energy fly-ashes of various period of in situ deposition (0,5,10,20 years) and laboratory model study of the influence of contamination of fly-ash using selected species of autochthonous microorganisms of Actinomycetales (AC) order, Bacillus (BC) and Aspergillus (AN) genera are presented in this paper.

The obtained results confirmed a phase and element transformation of in situ deposited material as a result of effect exogenous and biogenous factors depending on the period of deposition. The most significant changes were observed in a loss of amorphous – vitreous phase, which gradually devitrificated forming the clay structures of illite and hydrargyllite after five years of deposition and halloysite and bohmite after twenty years of deposition. In addition to the formation of clay structures, creation of zeolite structures of phillipsite, clinoptilolite and mordenite has been also observed in consent with the theories on genesis of formation of natural zeolite.

The obtained results also showed some changes in the structural bond of titanium depending on the period of deposition of fly-ash. From the comparison of phase analyses it follows that bonds of Ti with Fe in form ilmanite dominate in the fresh fly-ash, while bonds of Ti with Al and oxygen were identified after a twenty years deposition. However, to confirm this fact it would be necessary to verify, or exclude the influence of the non-homogeneity of phase and element composition of combusted coal, as well as the influence of thermic mode on this process.

The significant influence of biogenic catalysis on change in the element composition (Al,Fe,Si,Ti) was confirmed by results of laboratory experiments of extremely biogenous contamination of the sample of fresh fly-ash using selected species of autochthonous microorganisms in a biological-chemical leaching.

The obtained results form a basis for theoretical assumptions, namely the possibility to use the intensified biogenous processes for extraction of some elements, i.e. Ti from fly-ash, as well as for monitoring and prediction of changes in the fly-ash deposits.

**Key words:** fly-ash, microorganisms, structural and chemical transformation.

### Úvod

Základnou podmienkou udržania kolobehu života na Zemi je udržanie environmentálnej rovnováhy v biosfére. Extenzívny vývoj v oblasti čerpania a využívania energetických zdrojov vedie k postupnému porušovaniu globálnej rovnováhy. V miestach spaľovania fosílnych palív a deponácie odpadných popolčiek je porušenie regionálnej environmentálnej rovnováhy drastickejšie. Popolčky patria po komunálnych odpadoch k k objemovo nesporne najrozšírenejšiemu druhu odpadov produkovaných ľudskou činnosťou. Ak vezmeme do úvahy princípy nastoľovania environmentálnej rovnováhy v biosfére, je možné predpokladať určité zmeny deponovanej substancie v dôsledku pôsobenia exogénnych a biogénnych faktorov in situ.

V rámci overenia tohto predpokladu boli študované zmeny v chemickom a fázovom zložení dlhodobo deponovaných popolčiek in situ a modelov kontaminovaných vzoriek s vybranými druhmi mikroorganizmov vyzolovaných z deponií v laboratórnych podmienkach.

### Výsledky a diskusia

Výskumu boli podrobené pôvodné vzorky hnedouhoľných popolčiek produkovaných a deponovaných v Opatoviciach a Novákoch. V prípade Opatovic išlo o vzorky s dobou deponácie 0, 5 a 20 rokov a v prípade Novák u vzorky s dobou deponácie 0 a 10 rokov. Výsledky chemických rozborov týchto vzoriek uvedené v tab. 1 informujú o tom, že v obsahu makrozložiek popolčeka Al, Si, Fe, Ti boli v závislosti a dobe deponácie zaznamenané kvantitatívne zmeny.

Tab.1. Obsah makroprvkov vo vzorkách deponovaných popolčiekov.

Tab.1. The content of the macroelements in the deponed fly ash samples.

Zložka (%)	ZDROJ				
	OPATOVICE			NOVÁKY	
Doba deponácie	0,00	5,00	20,00	0,00	10,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,04	10,25	10,43	11,50	16,20
SiO <sub>2</sub>	53,43	55,31	57,49	51,80	54,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,69	2,96	3,65	7,80	4,11
TiO <sub>2</sub>	4,74	2,84	1,97	0,66	0,53

<sup>1</sup>Doc.Ing.Mária Kušnierová, PhD. & Ing. Iveta Štyriaková, RNDr. Eva Boldižárová, PhD., Ústav geotechniky SAV, Košice, Slovensko

<sup>2</sup>Doc. Ing. Peter Fečko, CSc., Vysoká škola báňska, TU Ostrava, Česká republika  
(Recenzované v roku 2000)

V prípade Al, Si dochádzalo k zvyšovaniu ich obsahu s dobou deponácie, ktoré sa výraznejšie prejavilo u Si. U Fe a Ti bola zaznamenaná opačná tendencia. Dôsledky pôsobenia exogénnych a biogénnych faktorov in situ sa prejavili aj v zmenách fázového zloženia deponovaných popolčiek. Z porovnania výsledkov (tab. 2) sú najmarkantnejšie zmeny v obsahu amorfnej fázy, ktorý sa s dobou deponácie významne znižuje v dôsledku rekryštalizácie sitnických zložiek na zeolitové a ílovité štruktúry.

Tab.2. Porovnanie výsledkov fázového RTG rozboru skúmaných vzoriek popolčiek.  
Tab.2. Comparisson of the results from RTG analysis of studied samlpes.

Zlúčenina	Popolček – OPATOVICE		
	Čerstvý	5 rokov deponovaný	20 rokov deponovaný
Kremeň			
Cristobalit			
Tridymit	+	+	+
Richterit		+	+
Cuspidin		+	+
Mullit			
Andaluzit		+	+
Kyanit		+	
Sillimanit			
Hematit			+
Magnetit		+	+
Maghemit	+		+
Rutil	+	+	
Ilmenit			+
Ilmenorutil	+		+
Perovskit	+		+
Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>		+	
Philipsit	+		+
Clinoptilolit	+		
Mordenit	+	+	
Hydrargilit	+		
Illit	+		
Halozit	+	+	
Bohmit	+	+	

- + - prítomná minerálna zložka v skúmanej vzorke hnedouhoľného popolčeka z Opatovic  
presence of the mineral component in mentioned sample of fly ash
- prázdne políčka symbolizujú neprítomnosť danej zložky vo vzorke  
the empty field symbolize non presence of the mineral component in the mentioned sample of fly ash

Pozorované boli aj zmeny v obsahu niektorých kryštalických zložiek popolčeka. Predovšetkým bol zistený zánik štruktúr vzniknutých termickou transformáciou v spaľovacom procese ako sú richterit a cuspidin, ale aj pôvodných Fe a Fe-Ti minerálov.

Uvedené premeny deponovaných popolčiek sú iniciované klasickými zvetrávacími procesmi vyvolanými perkoláciou vody, slnečným žiarením a významne sú katalyzované biogénnymi zložkami depónie. Výsledky štúdia deponovaných popolčiek potvrdili fázovu a prvkovú premenu vyvolanú pôsobením exogénnych faktorov v depóniach popolčiek v závislosti na dobe deponácie. Najvýznamnejšie zmeny boli zaznamenané v úbytku amorfnej vitrickej fázy, ktorá postupne devitrifikovala za vzniku ílovitých štruktúr illitu, hydrargillitu po piatich rokoch deponácie a halozitu a bohmitu po dvadsiatich rokoch deponácie. Okrem ílovitých štruktúr bol zaznamenaný aj vznik zeolitových štruktúr philipsitu, clinoptilolitu a mordenitu, čo je v súlade teóriami o genéze prírodných zeolitov. Získané výsledky naznačujú aj zmeny štruktúrálnej väzby titánu v závislosti na dobe deponácie popolčeka. V čerstvom popolčeku dominujú väzby titánu so železom vo forme ilmenitu a po dvadsať ročnej deponácii sú to väzby titánu s hliníkom a kyslíkom (Kušnierová, 1999).

V skúmaných depóniach bol na základe izolačných a kultivačných testov potvrdený výskyt a aktívna činnosť niektorých druhov mikroorganizmov z radu *Actinomycetales* z rodov *Nocardia*, *Mycobacterium*, *Bacillus*, *Aspergillus*.

Výsledky modelového štúdia kvalitatívnych zmien popolčiek v dôsledku ich kontaminácie extrémnymi koncentraciami vybraných druhov autochtónnych mikroorganizmov, ktoré sú uvedené v tab. 3. a potvrdzujú ich významný vplyv na stabilitu prvkového zloženia popolčeka. Najvýraznejšie zmeny prvkového zloženia boli zaznamenané v prípade aplikácie modifikovaného média na báze metabolitov mikroskopických húb *Aspergillus niger*, ktoré iniciovali nabohatenie Al, extrakciu Si a s tým súvisiacu zmenu silikátového modulu materiálu z 3,5 na 2,6. Rovnako významný je aj fakt, že bol zistený stupeň extrakcie farbivých kyslíčnikov Fe a Ti nad 50%.

Tab.3. Porovnanie výťažnosti makroprvkov do výluhov v dôsledku kontaminácie vybranými druhmi autochtónnych mikroorganizmov.  
Tab.3. Comparison of macroelements recovery to the leach as a result of the contamination by selected indigenous species of microorganisms.

Zložka	Zmena obsahu (%)		
	AN	BC	AC
Al	+56,30	-7,9	+20,2
Si	-12,75	-7,5	-4,0
Ti	-54,20	-66,1	-42,2
Fe	-58,20	-34,9	-5,4

- + % nabohatenia prvku v pevnej fáze  
% enrichment of the elements in the solid phase
- % úbytku prvku z pevnej fázy  
% decrease of the elements from solid phase

Najselektívnejšie voči zlúčeninám Ti sa však javili baktérie rodu *Bacillus* za pomoci ktorých, respektíve ich metabolitov, došlo až k jeho 66% extrakcii čo možno považovať aj technologicky zaujímavý výsledok (Kušnierová, Štyriaková, 1999). Selektívna extrakcia jednotlivých chemických zložiek bola zistená pri aplikácii už komentovaného modifikovaného média na báze mikroskopických húb *Aspergillus niger* a *Actinomyces*, kde rovnako bolo zistené nabohatenie Al. Zaznamenané výsledky v prípade Al a Ti u niektorých druhov mikroorganizmov naznačili aj možnosť využitia týchto biogénnych dejov v spracovateľských technológiách (Fečko, Kušnierová, Čablík & Štyriaková, 1999).

### Záver

Prezentované výsledky umožňujú konštatovať, že na prvkové a fázové zloženie deponovaných hnedouhoľných popolčiekov okrem klasicky ponímaných exogénnych faktorov významne vplyva aj činnosť autochtónnych mikroorganizmov, ktoré katalyzujú zvetrávacie procesy a iniciujú biotransformáciu štruktúr jednotlivých zložiek popolčiekov. Výsledky orientačného štúdia vplyvu biogénnych dejov na kvalitu popolčiekov umožňujú konštatovať perspektívu využitia týchto metód jednak pre extrakciu niektorých prvkov z popolčiekov a korekciu ich prvkového zloženia a jednak pre procesy monitoringu a prognózovania vývoja zmien deponovaného materiálu a kvality vznikajúcich polutantov ovplyvňujúcich okolitý biotop.

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantovej úlohy č. 2-610 399 grantovej agentury Vega.

### Literatúra

- FEČKO, P., KUŠNIEROVÁ, M., ČABLÍK, V., ŠTYRIAKOVÁ, I. 1999. Chemical and biochemical methods for recovery Ti and Al from fly ashes. In.: *16 .int. Pittsburg Coal Conference*, october, 1999, ISBN +-890977-16-0, USA.
- KUŠNIEROVÁ, M. 1999. The influence of some biogenous factors on the quality of deposited fly-ashes. In.: *New trends in Mineral processing III., part I.*, VŠB Ostrava, 1999, p. 201-204.
- KUŠNIEROVÁ, M. & ŠTYRIAKOVÁ, I. 1999. The extraction of titanium and iron from energy fly ash using bacteria of *Bacillus* genus. In.: *New trends in Mineral processing III.*, Jún 1999, VŠB Ostrava, p. 205-207