

Disolúcia železa pri biologickom lúhovaní prírodných zeolitov

I. Štyriaková¹, D. Koloušek², I. Štyriak³, C. Lengauer⁴ a E. Tillmanns

Dissolution of Iron During Biochemical Leaching of Natural Zeolite

Natural zeolite, including clinoptilolite, often contains iron and manganese which decrease the whiteness of this sharp angular material. The biological treatment of zeolite enables its use as an substitute for tripolyphosphates in wash powders which have to comply with strict requirements as far as whiteness is concerned and rounded off grain content. Insoluble Fe^{3+} and Mn^{2+} in the zeolite could be reduced to soluble Fe^{2+} and Mn^{2+} by silicate bacteria of *Bacillus* spp. These metals were efficiently removed from zeolite as documented by Fe_2O_3 decrease (from 1.37% to 1.08%) and MnO decrease (from 0.022% to 0.005%) after bioleaching. The whiteness of zeolite was increased by 8%. The leaching effect, observed by scanning electron microscopy, caused also a chamfer of the edges of sharp angular grains. Despite the enrichment by fine-grained fraction, the decrease of the surface area of clinoptilolite grains from the value $24.94 \text{ m}^2/\text{g}$ to value $22.53 \text{ m}^2/\text{g}$ was observed. This fact confirms the activity of bacteria of *Bacillus* genus in the edge corrosion of mineral grains.

Removal of iron and manganese as well as of sharp edges together with the whiteness increase would provide a product suitable for industrial applications.

Key words: zeolite, bioleaching, *Bacillus* sp., silicate bacteria

Úvod

Prírodné a syntetické zeolity sú využívané ako filtre, sorbenty a ionomeniče so selektívnymi absorpčnými vlastnosťami. Mnohí výskumní pracovníci našli ich využitie v kontrolovaní vzdušných a vodných znečistení, čistení plynov a petrolejovej rafinácii. Veľké množstvá prírodných zeolitov boli nájdené v horninových formáciách sedimentárneho a vulkanického pôvodu cenozeického veku, avšak najväčšie ložiská prírodných zeolitov sú prítomné v sopečných tufoch zmenených pôsobením alkalického prostredia (Lee a kol., 1996).

Prírodné zeolity obsahujú ílové minerály, kremeň, cristobalit a ďalšie amorfné minerály, ktoré znehodnocujú ich sorpčné vlastnosti. Z tohto dôvodu nie je ich možné využívať pre špecifické účely. Táto možnosť je len v prípade nájdenia vhodného ekonomického spôsobu úpravy prírodnej suroviny.

Zeolity obsahujúce klinoptilolit, mordenit a analcim sa vyskytujú hlavne v miocénnych silikátových vulkanických horninách Západných Karpát. Na Slovensku môžeme rozlíšiť dve oblasti výskytu zeolitov podľa rozdielnej genézy a ekonomického významu:

- Východoslovenská panva s regionálne rozšírenou zeolitizáciou – hrabovské tufty,
- juhozápadný okraj Kremnických vrchov – zeolitové tufty (Šamajová, 1998).

Prírodné zeolity by mohli byť omnoho viac využívané, ak by sa modifikačné a purifikačné techniky pre tieto materiály rozvíjali rýchlejšie. Lúhovanie prírodnej suroviny s H_3PO_4 môže eliminovať nečistoty ako uhlíčitany alebo železo. Pozas a kol. (1996) získali 60% zníženie obsahu železa 4M H_3PO_4 . Železo je jedným z častých nečistôt prírodných zeolitov (Malherbe a kol., 1990; Pozas, 1991) a jeho redukcia by mohla mať veľký praktický význam bez narušenia kryštálovej štruktúry minerálov zeolitu.

Fe^{3+} je mobilné len pri nízkych hodnotách pH. Redukcia spôsobí formovanie Fe^{2+} , ktoré je mobilné v normálnych podmienkach pôdného pH.

V článku sú opísané zmeny prírodného zeolitu dosiahnuté biolúhovaním, kde klinoptilolit predstavuje hlavný prírodný minerál zo skupiny heulanditu.

Materiál a metodika

Pre posúdenie biologicko-chemického vplyvu baktérií na zeolit bola skúmaná vzorka z Nižného Hrabovca, označená ako NITROSORB, ktorá obsahuje 51 – 68% klinoptilolitu, 9 – 20 % kremeňa a kristobalitu, 4 – 13% živca a 13 – 22% slúd (Zeocem, a.s., 2001). Chemické zloženie vzorky pred bakteriálnym lúhovaním je uvedené v tabuľke č.1.

¹ I. Štyriaková, Oddelenie minerálnych biotechnológií, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 05343 Košice, Slovakia, bacil@saske.sk

² D. Koloušek, Department of Solid State Chemistry, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech republic

³ I. Štyriak, Department of Microbiology, Institute of Animal Physiology of the Slovak Academy of Sciences, Šoltésovej 4-6, 040 01 Košice, Slovakia

⁴ C. Lengauer, E. Tillmanns, Institut fuer Mineralogie und Kristallographie, Geozentrum, Althanstr. 14, A-1090 Wien, Austria (Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 8. 12. 2004)

Tab. 1. Vplyv biolúhovania vzorky zeolitu na odstránenie prvkov
 Tab. 1. Effect of bioleaching of zeolite samples of elements the removal

Chemické zloženie w.t.(%)	Vzorka pred biolúhovaním	Vzorka po biolúhovaní
SiO ₂	67.02	64.44
Al ₂ O ₃	12.25	11.24
K ₂ O	3.12	2.83
Fe ₂ O ₃	1.19	0.74
FeO	0.16	0.31
MnO	0.022	0.005
TiO ₂	0.17	0.15
CaO	3.23	1.64
MgO	0.65	1.30
Na ₂ O	0.65	1.29
Li ₂ O	0.004	0.004
SZ*	7.73	12.05
SS*	3.62	3.67
S*	99.82	99.67

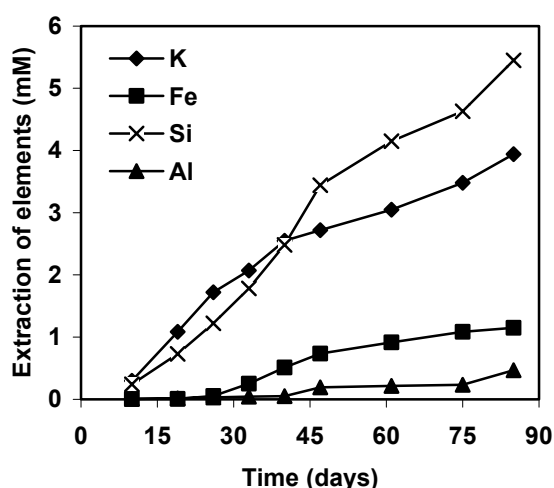
SZ* strata žíhaním (900⁰C), SS* strata sušením, S* celkové množstvo (%)

Dva bakteriálne druhy (*Bacillus cereus* a *Bacillus pumilus*) boli izolované z kaolínového ložiska Horná Prievrana a identifikované BBL identifikačným systémom (Becton-Dickinson, USA). Bakteriálne bunky boli pomnožené v Živnom bujóne č. 2 (Imuna, Šarišské Michaľany) a centrifugované pri 4000 otáčkach 15 minút. Následne boli dvakrát premyté fyziologickým roztokom a pridané o koncentrácii 10¹⁰ do Bromfieldového média (Bromfield, 1954). Vzorky boli inkubované 85 dní pri 28°C v Erlenmeyerových fľašiach.

Kvantitatívne zmeny skúmaných vzoriek boli hodnotené analytickými metódami pomocou atómovej absorpčnej spektroskopie na prístroji VARIAN AA-30 (Varian, Austrália). Mikrogranulometrická analýza skúmaných vzoriek sa uskutočnila metódou rozptýlenia svetla na laserovom granulometri HELOS a RODOS (Fritsch, Idar-Oberstein, Germany). Pre štúdium kvalitatívnych zmien sledovaných minerálnych fáz bola použitá röntgendifrakčná fázová analýza na prístroji Philips XPERT s CuK_α radiáciou (40 kV, 40 mA). Morfológické zmeny minerálneho povrchu boli skúmané rastrovacou elektrónovou mikroskopiou (Tesla BS 340).

Výsledky a diskusia

V tejto práci bol študovaný biolúhovací systém, ktorý zahŕňal baktérie rodu *Bacillus* a ich metabolické produkty, zeolitové častice a lúhovacie médium. Počas bakteriálneho lúhovania sme priebežne monitorovali



extrakciu prvkov použitím atómovej absorpčnej spektroskopie. Bakteriálny rast a extrakcia prvkov zo zeolitových častíc boli výsledkom biochemických interakcií, ktoré zahŕňali rozdielne komponenty v tomto systéme. Rýchlosť lúhovania minerálnych častíc závisela na fermentácii organickej prímеси (glukózy) počas diskontinuálneho biolúhovacieho procesu. Po krátkej adaptačnej fáze sa v dôsledku fermentácie organickej prímеси formovali organické kyseliny v spojitosti so zmenou pH a následnou extrakciou prvkov (Obr.1).

Obr. 1. Kinetika extrakcie prvkov sledovaných AAS
 Fig. 1. Kinetics of elements extraction as followed by AAS

Abiotické kontroly preukazovali len veľmi nízke hodnoty extrakcie prvkov, preto nie sú naznačené v obrázku. Tento fakt umožňuje potvrdiť, že extrakcia prvkov je spôsobená baktériami a ich metabolickými produktami.

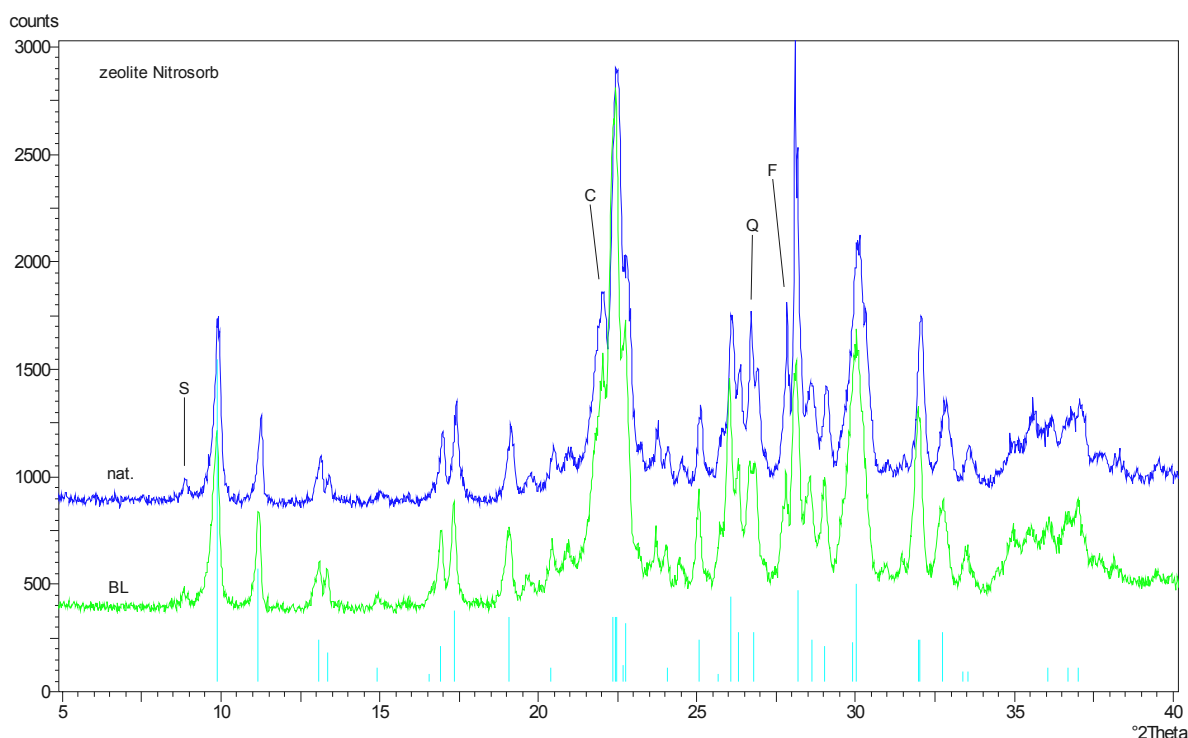
Počas piatich dní bakteriálneho lúhovania pH Bromfieldovho média bolo znížené z hodnoty 6.5 na hodnotu 4.0, preto pH bolo kontinuálne neutralizované. Na začiatku bakteriálneho lúhovania bol oxidačno-redukčný

potenciál 160mV a v dôsledku mikrobiálnej respirácie bol znížený na hodnotu – 490mV, pričom sa vytvorili anaeróbne podmienky, kde redukčné reakcie prvkov Fe(III) a Mn(IV) prebiehali intenzívnejšie.

Fe (III) môže hlavne slúžiť ako akceptor elektrónov pri mikrobiálnom metabolizme pri Eh v rozsahu 182mV (Anderson, 1995). Mikrobiálna redukcia bola viac aktívna pri hydroxidoch železa než pri goethite. Hematit bol najťažšie redukovateľný mikroorganizmami, čo súvisí so stupňom kryštalinity minerálnych fáz (Phillips a kol., 1993).

Chemické zloženia zeolitov pred a po bakteriálnom lúhovaní sú dané v tab. 1. Nerozpustné formy Fe^{3+} a Mn^{4+} boli redukované na rozpustné formy Fe^{2+} a Mn^{2+} silikátovými baktériami rodu *Bacillus*. Obsah Fe^{2+} bol v tuhej fáze po bakteriálnom lúhovaní zvýšený, pretože bol absorbovaný zeolitom a bakteriálnymi bunkami. Zeleno-hnedé sfarbenie zeolitej suroviny bolo zmenené na bielo-zelené, pričom sa dosiahlo 21 % zníženie celkového železa po 85 dňoch bakteriálneho lúhovania a 8% zvýšenie belosti suroviny.

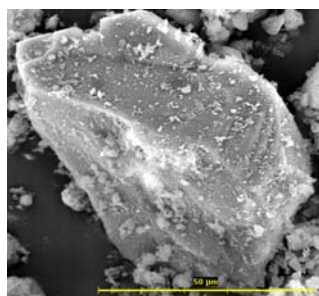
Mikrobiálna produkcia organických kyselín fermentáciou, ako aj redukčná disolúcia Fe-Mn minerálnych fáz môže vysoko akcelerovať zvetrávanie alumosilikátov (Welch a Ullman, 1996; Ehrlich, 1996; Bennett a kol., 1996).



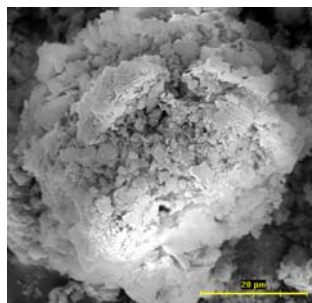
Obr. 2. Röntgendifrakčný záznam zeolitej vzorky (S-seladonit, C-kristobalit, Q-kremeň, F- živec, neoznačené píky –klinoptilolit)

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the zeolite sample (S-celadonite, C-cristobalite, Q-quartz, F-feldspars, unsigned peaks - clinoptilolite)

Minerálne zloženie zeolitov je preukázané na röntgendifrakčnom zázname (Obr. 2). Hlavné minerálne fázy zeolitu sú tvorené klinoptilolitom, kristobalitom, živcami, seladonitom a kremeňom. Biolúhovaním bol pomer kremeňa a živca znížený, čo dokumentuje chemická a mineralogická analýza. Avšak zmeny v obsahu Ca, Na, K a Mg v zeolitej vzorke spôsobili na röntgendifrakčnom zázname zníženie intenzity individuálnych pík (hkl 422, 441).



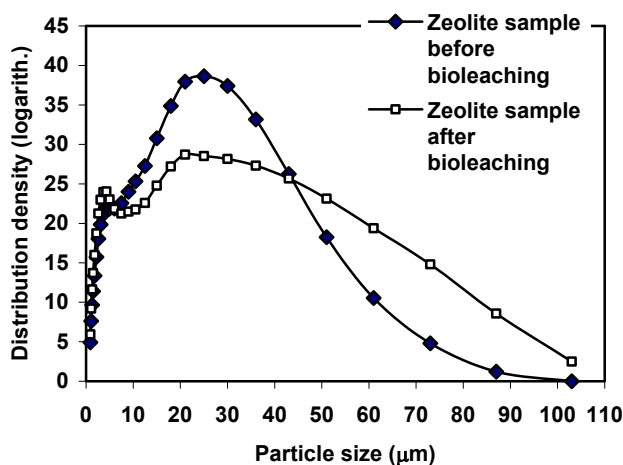
Obr. 3. Zeolitové častice pred biolúhovaním
Fig. 3. Zeolite particle before bioleaching



Obr. 4. Zeolitové častice po biolúhovaní
Fig. 4. Zeolite particle after bioleaching

Zeolitová surovina obsahuje po mletí ostrohranné minerálne častice (Obr. 3). Rastrovacou elektronovou mikroskopiou bolo možné pozorovať lístkovité a steblovité častice menšie ako 20 µm po bakteriálnom lúhovaní. (Obr. 4). Biolúhovací efekt spôsobil zaobľovanie ostrohranných častíc zeolitu a nalepenie jemnozrnných častíc

na povrch zrn. Množstvo jemnozrnej frakcie od 0.9 do 5.0 μm a distribúcia frakcie od 51 do 103 μm boli v zeolitevej frakcii zvýšené a distribúcia frakcie s veľkosťou zrn od 6.0 do 43 μm bola znížená. Napriek obohateniu jemnozrnej frakcie zeolitu bolo zistené zníženie veľkosti povrchovej plochy zeolitových častíc z hodnoty 24.94 m^2/g na hodnotu 22.53 m^2/g , čo opäť môže súvisieť so znížením ostrohrannosti minerálnych častíc.



Obr. 5. Granulometrická analýza zeolitových vzoriek
Fig. 5. The granulometrical analysis of zeolite samples

Záver

Zníženie obsahu Fe, Mn, zvýšenie belosti, ako aj odstránenie ostrohrannosti minerálnych zrn sú počiatkom zisťovania účinku baktérií na nerudnú surovinu, ktorú by bolo možné použiť ako vhodnú náhradu za tripolyfosfáty v pracích práškoch po nájdení vhodnej technológie úpravy.

V závislosti na fyzikálnych a chemických vlastnostiach zeolit z Nižného Hrabovca je užitočný v mnohých odvetviach priemyslu a poľnohospodárstva (Kozáč a kol., 1982, Zeocem a.s.).

*Táto práca vznikla v rámci riešenia
grantovej úlohy Grantovej agentúry VEGA
2/2107/22 a VEGA 2/5033/5.*

Literatúra - References

- H., K., Lee, M., J. Shim, J., S., Lee, S., W., Kim: Materials Chemistry and Physics, 44 (1996) 79.
E. Šamajová in: D. Kallo and H.S. Sherry (eds.): Occurrence, properties and utilization of natural zeolites. Budapest, 1988.
R., R., Malherbe, C., D., Aguila, E., R., Ruiz, J., F., Lliteras, L., L., Colorado, M., V., Velez: Zeolites, 10, (1990), 685.
C., Pozas, C., D., Aguila, E., R., Ruiz, R., R., Malherbe., J.: Solid State Chem., 93 (1991) 215.
J., Berthelin, M., Bonne, G., Belgy, F., X., Wedrago: Geomicrobiol. J., 4 (1985) 175.
S., M., Bromfield: J. Gen. Microbiol., 11 (1954) 1.
W., C., Anderson: Water Environment Federation, Alexandria, 1995.
E., J., P., Phillips, D., R., Lovley, E., E., Roden: Appl. Environ. Microbiol., 59 (1993) 2727.
S., A., Welch, W., J., Ullman: Geochimica et Cosmochimica Acta, 60 (1996) 2939.
H., L., Ehrlich: Chemical Geology, 132 (1996) 1.
P., C., Bennett, F., K., Hiebert, in: Kharaka, Y., K., Maest, A., S. (Eds): Water – Rock interaction-7, Vol. 1, Rotterdam, 1996.
J., Kozáč, D., Očenáš: Mineralia Slovaca, 14 (1982), 549.