

## Úprava kremenných pieskov kombináciou biolúhovania a magnetickej separácie

Iveta Štyriaková<sup>1</sup>, Slavomír Hredzák a Michal Lovás

### *A combination of bioleaching and electromagnetic separation in the treatment of quartz sands*

*This contribution deals with the treatment of Slovakian eolic quartz sands by bioleaching and magnetic separation with the aim to remove iron. The X-ray study of sand patterns confirms that quartz occurs as a dominant mineral. Accompanying minerals are represented by smectite and feldspars. As to the sample of unground sand, bacterial leaching resulted in a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduction to the content of 0.13 %. Similarly, in case of ground sample, the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content was decreased to the value of 0.19 %. Thus, biological leaching removed 60 % of Fe and by following leaching by oxalic acid total the iron removal was 70.5 %. Finally, the application of magnetic separation resulted in the total iron removal of 93 % and, in such combined way, the prepared product contained 0.024 % of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Achieved results on the iron removal points to the fact that the combination of leaching and magnetic separation enables to obtain a product usable in glass industry.*

*Key words: industrial minerals, bioleaching, Bacillus sp., heterotrophic bacteria, iron*

### Úvod

Kremenné piesky využívané v sklárskom priemysle často obsahujú železité a titánové minerály ako nečistoty, ktoré znižujú ich ekonomickú hodnotu a možnosť použitia (Veglio, 1997). Kvalita kremenných pieskov je definovaná požadovaným obsahom SiO<sub>2</sub> nad 93 %, veľmi nízkym obsahom Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a to pre optické sklo pod 0,02 %, biele sklo pod 0,04 %, tabuľkové sklo pod 0,15 % a zrkadlové sklo pod 0,2 % Fe (Gašparík, 1971, Rozložník a kol., 1987).

Výroba čistého plochého skla z kremenných pieskov vyžaduje čiastočné odstránenie Fe, ktoré je často prítomné vo forme oxidov železa ako samostatné častice alebo ako jemný film na povrchu kremenných zŕn. Tradičné technológie zahŕňujúce chemické lúhovanie surovín so zahriatou kyselinou sírovou produkujú veľké množstvá kyslých lúhovacích roztokov, čo je ekonomicky náročné na spracovanie a uskladnenie (Tarasova a kol., 2001). Iné chemické metódy pozostávajúce z lúhovania surovín s anorganickými kyselinami a redukčnými činidlami, ako sú sodium dithionit a aluminium sulfát, oxid siričitý a práškový hliník alebo oxid siričitý a práškový zinok, sú často vhodné pre získanie vysokého stupňa odstránenia železa, ktoré často obaluje minerálne častice surovín. Tieto metódy sú veľmi drahé a environmentálne nebezpečné (Mesquita a kol., 1996).

V súčasnej literatúre sa ďalšie práce zameriavajú na použitie kyseliny oxálovej na odstránenie železa z priemyselných minerálov. Na spracovanie kremenných pieskov bolo použitých 3kg<sup>-1</sup> kyseliny oxálovej a 2kg<sup>-1</sup> kyseliny sírovej pri teplote 90°C, čím sa získalo 35-45 % odstránenie železa po 4 – 5 hodinách (Banza a kol., 2005). V štúdiu popisujú, že organochemickým lúhovaním je možné odstrániť maximálne 45 % železa, pretože 52 % železa je viazané v sludách, a preto je extrémne ťažko odstrániteľné.

Biolúhovanie je taktiež efektívne pri odstránení povrchovej vrstvy železitých minerálov a jemnozrnné frakcie slúd. V dôsledku produkcie kyseliny oxálovej baktériami rodu *Bacillus* okrem iných organických kyselín, táto spôsobuje bioformovanie wedelitu, v dôsledku deštrukcie plagioklasov (Štyriaková a kol., 2006). Iný typ kremenného piesku z ložiska Vyšný Petrovec obsahoval nečistoty vo forme sideritových nodulov cementovaných oxyhydroxidmi železa, ako aj viazané železo vo forme sludového minerálu phengitu. Prvé pokusy naznačili schopnosť baktérií deštruovať sideritové noduly a jemnozrnné sludy (Štyriaková a kol., 2003b), pričom sa formovala jemnozrnná frakcia, ktorá bola plavením odstránená, čím sa znížil obsah Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v plavených kremenných pieskoch z 0,15 % na 0,09 % a FeO z 0,2 % na 0,1 % (Štyriaková a kol., 2003a).

Viate piesky záhorskej nížiny sú perspektívna surovina pre využitie v sklárskom priemysle, avšak v súčasnosti sa využívajú len v stavebníctve, zlievarenstve a na výrobu farebného obalového skla. Začiatkom 60-tych rokov a neskôr v 90-tych rokoch 20.storočia boli vykonané mnohé skúšky (aj prevádzkové) na zníženie obsahu železa pre použitie pieskov ložísk Šaštín-Stráže a Šajdikove Humence v sklárskom priemysle. Uvedený zámer bol dosiahnutý v 90-tych rokoch 20.storočia (Zuberec a kol., 2003)

<sup>1</sup> Ing. Iveta Štyriaková, PhD., Ing. Slavomír Hredzák, PhD a RNDr. Michal Lovás, PhD., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 05343 Košice, Slovensko, [bacil@saske.sk](mailto:bacil@saske.sk)  
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 13. 12. 2006)

na laboratórnych vzorkách, avšak za cenu použitia náročných technologických postupov (flotácia, lúhovanie v kyseline chlorovodíkovej).

Možnosti deferitizácie kremenných pieskov z ložiska Šajdíkove Humence boli realizované dvojstupňovou magnetickou separáciou pri 1,3 T, ale obsah železa sa nepodarilo znížiť pod 0,042 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nakoľko limonitový povlak na kremenných zrnách bránil dosiahnuť vyšší stupeň deferitizácie. Ultrazvukovou predúpravou bolo možné čiastočne znížiť prítomnosť limonitových povlakov vo vsádzke pred magnetickou separáciou, pričom sa dosiahlo zníženie obsahu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  z 0,146 % na 0,139 % po 30 minútach a na 0,114 % po 40 minútach (Hredzák a kol., 1996).

Cieľom práce bolo zistiť:

1. formy Fe minerálov v kremenných pieskov ložiska Šaštín,
2. vhodnosť kombinácie magnetickej separácie a biolúhovania pre zvýšenie odstránenia Fe, a tým zlepšenie kvality suroviny podľa požiadaviek sklárskeho priemyslu.

### Materiál a metodika

Kremenný piesok z ložiska Šaštín Stráže obsahuje kremeň (90-88 %), živce (10-8 %), oxidy železa a ílové minerály (1 %). Minerály s obsahom železa znižujú kvalitu suroviny a obmedzujú možnosť jej všestranného uplatnenia v sklárskom priemysle. Chemické zloženie vzorky pred bakteriálnym lúhovaním je preukázané v tabuľke č.1.

Tab. 1. Chemické zloženie neupravených kremenných pieskov (Q – nemletý piesok, QM – mletý piesok).

Tab. 1. Chemical composition of untreated samples of quartz sands (Q – nonground sands, QM – ground sands).

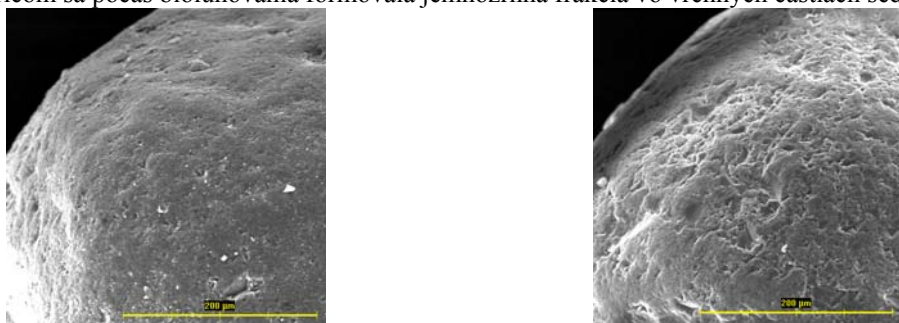
Prvky (%)	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$
Q	92.7	3.95	0.32	0.06	0.16	0.15	0.93	1.32
QM	91.3	4.70	0.76	0.06	0.16	0.55	0.86	1.43

Aktívne kmene *Bacillus cereus* a *Bacillus megaterium* boli izolované zo sedimentov Bajkalského jazera 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 1 ml inokula s koncentráciou  $10^9$  bol pridaný do 2000ml Bromfieldovho média (Bromfield, 1954). Vzorka (200g) bola inkubovaná 4 mesiace pri 28 °C v Erlenmeyerových fľašiach s prídavkom melasy.

Počas biolúhovania suroviny vo fľašiach bolo extrahované Fe analyzované počas výmeny média (1800 ml). Údaje koncentrácie Fe majú kumulatívny charakter vzťahovaný na vzorku. Koncentrácie extrahovaného  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  boli merané spektrofotometricky použitím phenantrolinovej metódy (Herrera et. al, 1989, Stucky and Anderson, 1981). Kvantitatívne zmeny skúmaných vzoriek boli hodnotené analytickými metódami pomocou atómovej absorpčnej spektroskopie AAS prístrojom VARIAN AA-30 (Varian, Austrália). Pre štúdium kvalitatívnych zmien sledovaných minerálnych fáz bola použitá röntgendifrakčná fázová analýza prístrojom Philips XPERT s  $\text{CuK}_\alpha$  radiáciou (40 kV, 40 mA). Morfológické zmeny minerálneho povrchu boli skúmané rastrovacou elektrónovou mikroskopiou REM (Tesla BS 340).

### Výsledky a diskusia

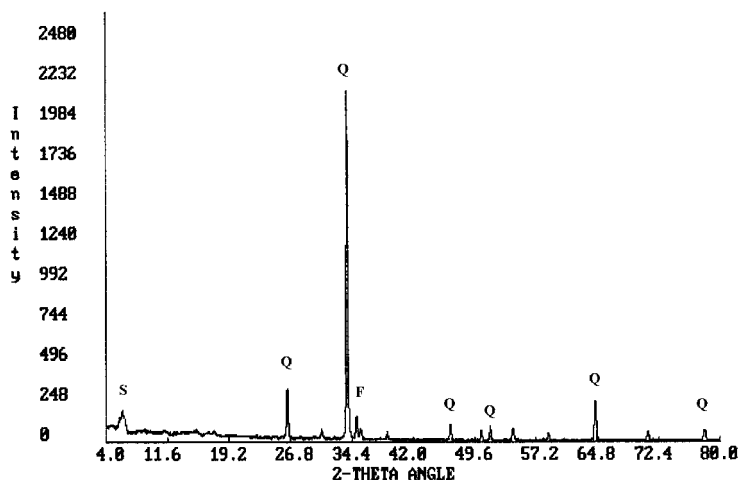
Svetelnou mikroskopiou bolo možné detailne pozorovať bielo-hnedý povrch kremenných zrn. EDS analýza potvrdila na nich prítomnosť ílových a železitých minerálov, ktoré tvorili jemný povlak a inklúzie na povrchu zrn. Baktérie svojou cieľenou produkciou organických kyselín uvoľňovali ílové a železité minerály, pričom sa počas biolúhovania formovala jemnozrná frakcia vo vrchných častiach sedimentu.



Obr. 1. REM kremenných zrn pred biolúhovaním (A) a po biolúhovaní (B)  
Fig. 1. SEM of quartz grain before bioleaching (A) and after bioleaching (B)

REM odhalila nerovný povrch kremenných zŕn po bakteriálnom lúhovaní (obr. 1B), v ktorom dominovali inklúzie ílových a železitých minerálov. Činnosťou baktérií boli uvoľňované ílové minerály a v spojitosti s disolúciou Fe sa dosiahlo vybielenie povrchu kremenných častíc.

Röntgendifrakčná analýza jemnej frakcie tvoriacej sa po s biolúhovania preukázala okrem hlavnej fázy kremeňa prítomnosť smektitu a živcov (obr. 2).



Obr. 2. RTG analýza preukazuje uvoľňovanie živcov a smektitu bakteriálnym lúhovaním (Q - kremeň, F- živec, S - smektit).  
Fig. 2. X-ray analysis shows a release of feldspars and smectite from quartz sands by bacterial leaching (Q-quartz, F –feldspars, S – smectite).

Chemické analýzy kremenných pieskov preukázali, že aj po mletí kremenných pieskov sa nabohatili obsah Fe z 0,32 % na 0,76 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Po bakteriálnom lúhovaní sa obsah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  znížil na 0,13 % pri nemletom piesku Q a na 0,19 % pri mletom piesku QM.

Biologickým lúhovaním suroviny kremenných pieskov sa tak odstránilo 60 % Fe a po chemickom dolúhovaní kyselinou oxálovou sa celkovo odstránilo až 70,5 % Fe. Následnými opakovanými elektromagnetickými separáciami po biologicko-chemickom lúhovaní sa zvýšilo celkové množstvo odstráneného Fe až na 93 %, čím sa získala surovina, ktorá obsahuje 0,024 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Výsledok laboratórnej tavby upraveného piesku umožnil vizuálne odborne posúdiť možnosť využitia upravenej suroviny pri výrobe bezfarebného obalového a tabuľového skla.

### Záver

Biologickým lúhovaním je možné odstrániť hlavnú nežiaducu prímes – železo, a to prítomné vo forme jemných povlakov oxidov a hydroxidov železa, ale aj vo forme inklúzií vtrúsených v kremennom matrixe zŕn, a tým zlepšiť kvalitatívne vlastnosti domácej suroviny, ktorá môže byť po takejto úprave využívaná v sklárskom priemysle.

PodĎakovanie: Práca bola podporovaná Agentúrou na podporu vedy a techniky na základe Zmluvy č. APVT-51-006304 a VEGA č. 2/5033/5.

### Literatúra - References

- Banza, A. N., Quindt, J., Gock, E.: Improvement of the quartz sand processing at Hohenbocka. *Int. J. Miner. Process.*, 2006; 79: 76-82.
- Borovec, Z., Doležal, J., Fediuk, F., Kratochvíl, P.: Úvod do biotechnológie nerastných hmot. *Fakulta Přírodovědecká, Universita Karlova v Praze*, 1990, 67 -77.
- Gašparík, J.: Pieskové sedimenty a ich využitie v sklárskom a zlievarenskom priemysle. In: *Zborník „Slovenské nerudné suroviny“*, *Mineralia Slovaca*, vol. III (1971), č. 12-13, 587-595.
- Herrera, L., Ruiz, P., Aguillon, J. C., Fehrman, A: A new spectrometric method for the determination of ferrous iron in the presence of ferric iron, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89, 1989, 171-181.

- Hredzák, S., Jakabský, Š., Lovás, M., Mockovčiaková, A., Boldižárová, E., Bálintová, M.: Deferrization of Eolic Sands from Šajdíkové Humence Deposit. II. *Miedzynarodowa konferencja przeróbki kopalni "Nowoczesne technologie i urządzenia przeróbki kopalni i odpadów", Zeszyty naukowe Politechniki Śląskiej, GÓRNICtwo, Z. 231, Gliwice 1996, 227 - 235. PL ISSN 0372-9508.*
- Mesquita, L. M. S., Rodrigues, T., Gomes, S. S.: Bleaching of Brazilian kaolins using organic acids and fermented medium. *Minerals Engineering* 1996; 9: 965-971.
- Rozložník, L., Havelka, J., Čech, F., Zorkovský, V.: Ložiská nerastných surovín a ich vyhľadávanie, *ALFA/SNTL Bratislava/Praha, 1987.*
- Stucky, J. W., Anderson, W. L.: The quantitative assay of minerals for Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> using 1, 10-phenanthroline: I. Sources of variability, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 1981, 633-637.
- Štyriaková, I., Štyriak, I., Kraus, I., Hradil, D., Grygar, T., Bezdička, P.: Biodestruction and deferritization of quartz sands by *Bacillus* species. *Minerals Engineering*, 2003a; 16: 709-713.
- Štyriaková, I., Štyriak, I., Nandakumar, M. P., Mattiasson, B.: Bacterial destruction of mica during bioleaching of kaolin and quartz sands by *Bacillus cereus*. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2003b; 19: 583 – 590.
- Štyriaková, I., Štyriak, I., Malachovský, P., Lovás, M.: Biological, chemical and electromagnetic treatment of three types of feldspar raw materials, *Minerals Engineering* 19, 2006, 348-354.
- Tarasova, I. I., Dudeney, A. W. L., Pilurzu, S.: Glass sand processing by oxalic acid leaching and photocatalytic effluent treatment. *Minerals Engineering*, 2001; 14(6): 639-646.
- Veglio, F.: Factorial experiments in the development of a kaolin bleaching process using thiourea in sulphuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 1981; 45: 181-197.