

ul. Grottigera 30, 32-020 Wieliczka, tel.: 012/288-99-00, fax: 012/288-99-11, email: biuro@nord-pl.com

## NORD Napędy Sp. z o.o.

[www.nord.pl](http://www.nord.pl)



**Wspólnie osiągniemy więcej**



motoreduktory



reduktory



przetwornice  
częstotliwości



sterowanie  
zdecentralizowane



serwo  
kontrolery

Zasoby wody  
a rozwój  
cywilizacji

Ekologiczny  
Archimedes

Inteligentne  
napędy

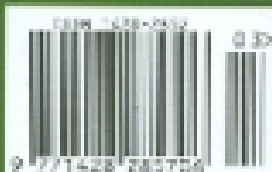
Biogaz  
– alternatywne  
źródło energii

Fluidalne  
spalanie  
odpadów

Nanomaterialologia  
w ochronie  
środowiska

Pozyskiwanie  
i przeróbka  
metali ciężkich

Nowa fabryka NORD w Nowej Soli – str. 46



# Nowatorskie rozwiązania w pozyskiwaniu i przeróbce metali ciężkich

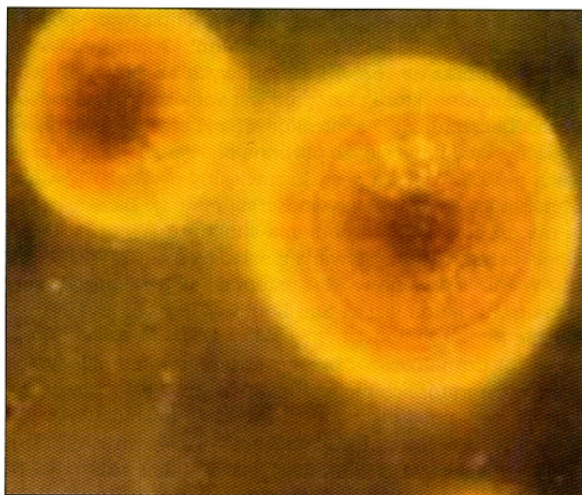
Tomasz Pawlik

Górnictwo i metalurgia należą do najważniejszych dziedzin światowej gospodarki. Jednocześnie stanowią one poważne źródła zanieczyszczeń wód, powietrza i gleb oraz prowadzą często do nieodwracalnych zmian rzeźby terenu. Wielkim problemem są powstające wskutek eksploatacji hałdy urobku oraz osadniki szlamów poflotacyjnych. Produkty przeróbki rud zawierają często jeszcze znaczne ilości metali ciężkich oraz inne substancje toksyczne stosowane w ekstrakcji metali z rud, np. cyjanki. Technologie górnicze i metalurgiczne unowocześniają się każdego roku, zmniejszając negatywne oddziaływanie kopalń i hut na środowisko.

Jedną z najciekawszych koncepcji pozyskiwania metali opiera się na wykorzystaniu bakterii i roślin. Pomysł jest nowy, jednak w ostatnich latach – wraz ze wzrostem cen metali na światowych rynkach i zmieniającym się spojrzeniem na problemy ekologiczne – te nowatorskie i przyjazne środowisku technologie cieszą się coraz większym zainteresowaniem i zasięgiem stosowania. Idea wykorzystania organizmów żywych jako „górników” zrodziła się z faktu wykorzystywania ich w procesach remediacji gleb (naprawa gleb i ich oczyszczanie z substancji toksycznych) oraz rekultywacji hałd.

## Mikroskopijni metalurzy

Najpowszechniej stosowana metoda biologicznej ekstrakcji metali z minerałów siarczkowych to tzw. biogórnictwo, gdzie wykorzystuje się pewne bakterie o szczególnych wymaganiach ekologicznych oraz będących chemolitotrofami. Zamiast fotosyntezy, do której potrzebne jest światło słoneczne, przeprowadzają one chemosyntezę, wykorzystując energię z utleniania związków nieorganicznych [5], [9]. Należą tu m.in. stosowane w biogórnictwie bakterie siarkowe i żelaziste. Pierwsze z nich utleniają pochodzącą z siarczków siarkę  $S^{2-}$  do  $S^{6+}$  (*Acidithiobacillus thiooxidans* i *Acidithiobacillus caldus*), drugie natomiast uczestniczą w przekształcaniu żelaza  $Fe^{2+}$  do  $Fe^{3+}$  (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Leptospirillum ferriphilum*, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*). Gatunki te wymagają silnie kwasowego środowiska o pH 1,4-1,6 [13]. Utlenianie siarczków to proces, w którym wytwarzane są znaczne ilości ciepła (przekonać się o tym można, obserwując np. samozapłon hałd węglowych z powodu utleniania pirytu). Dlatego też w celu utrzymania ciągłości procesu stosuje się bakterie mające różne upodobania, jeśli chodzi o temperaturę. Część z nich należy do mezofili, preferujących umiarkowane temperatury nieprzekraczające 40 °C (*A. thiooxidans*, *A. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans*, *L. ferriphilum*). Nieco większego ciepła (45-55 °C) wymagają *S. thermosulfidooxidans* i *A. caldus*, bę-



Fot. 1 Utleniająca siarkę bakteria *Acidithiobacillus thiooxidans* [18]

dące umiarkowanymi termofilami. Natomiast takie gatunki, jak *Sulfolobus acidocaldarius*, *Acidianus brierleyi* czy *Metallosphaera sedula*, żyją w temperaturach 70-90 °C [3].

Istnieją dwie technologie mikrobiologicznego pozyskiwania metali. Pierwsza z nich opiera się na procesie utleniania siarczków cynku, niklu, kobaltu, ołowiu i miedzi do siarczanów przy udziale  $Fe^{3+}$  i  $H^+$  [11]. Jest to tzw. bioługowanie (ang. *bioleaching*). W praktyce metoda ta polega na gromadzeniu wzbogaconej rudy na hałdzie, która następnie traktowana jest lugującym roztworem. Dodanie nawozów oraz napowietrzanie hałdy sprzyja rozwojowi mikroorganizmów. Należy też pamiętać o utrzymaniu niskiego pH wewnątrz hałdy. Bakterie, wytwarzając kwas siarkowy i  $Fe^{3+}$ , uwalniają ze skał interesujące nas metale, które trafiają następnie do roztworów. Z takiego roztworu odzyskuje się potem w dość prosty sposób metal, a pozostałość ponownie wprowadza się do hałdy. Roztwór lugujący znajduje się zatem w obiegu zamkniętym, co również znacząco obniża koszty produkcji. Jednak jest to proces wymagający stosunkowo długiego czasu, z reguły kilku miesięcy. Pomimo to daje świetne rezultaty. Można w ten sposób pozyskać z rudy aż 99% cynku, 97% miedzi, 93% molibdenu i 90% kobaltu [4], [5], [10], [12].

Metoda ta, nieco zmodyfikowana, służy przede wszystkim do pozyskiwania miedzi. W Chile produkuje się w ten sposób nawet 600 tys. ton miedzi rocznie! Siarczki miedzi (kowelin, chalkozyn) po rozdrobnieniu są mieszane z kwasem siarkowym w specjalnych komorach, a następnie składowane na nieprzepuszczalnym podłożu. Hałdy takie polewa się roztworem  $Fe^{3+}$  i napowietrza. Dodatkowo dostarcza się jeszcze fosforan potasu lub siarczan amonu. Siarczki miedzi ulegają utlenieniu do siarczanów. Metal następnie odzyskuje się z roztworu na drodze elektrolizy lub sedymentacji [5].



W Polsce podjęto próbę biogugowania miedzi z odpadów poflotacyjny w kopalniach należących do KGHM [17].

Druga metoda, kosztowniejsza, lecz o bardzo dużej efektywności, zwana biooksydacją (ang. *biooxidation*), stosowana jest najczęściej do ekstrakcji złota z rud siarczkowych lub koncentratów o wysokiej jakości (z dużą zawartością metalu). W procesie tym mikroorganizmy nie służą do bezpośredniej ekstrakcji złota. Rozkładają one rudę, natomiast odzyskiwanie złota wspomaga się poprzez dodanie cyjanku sodu [13]. W ten sposób można pozyskać z rudy aż 95% złota – ponaddwukrotnie więcej niż przy zastosowaniu konwencjonalnych metod metalurgicznych [14]. Najpierw w specjalnych komorach mieszania z odpowiednio rozdrobnionego koncentratu oraz nawozów fosforanowych i azotowych tworzy się zawiesinę, która następnie jest wielokrotnie napowietrzana. Nieustannie też kontroluje się pH oraz gęstość takiej zawiesiny. Przyjmuje się, że powinna ona zamykać się w granicach 5-30%. Większa gęstość zawiesiny prowadzi bowiem do znacznego spadku efektywności tej metody. Duże znaczenie ma też stopień rozdrobnienia substratu [7], [15]. Technologia ta jest wykorzystywana z powodzeniem w wielu krajach. W Fairview Mine w RPA przerabia się dziennie 35 ton koncentratu, natomiast w Sao Bento w Brazylii aż 150 ton dziennie [6].

Ze względu na coraz szersze zainteresowanie biogórnictwem, w laboratoriach biotechnologicznych trwają nieustannie prace nad zmodyfikowaniem mikroorganizmów tak, aby metody te maksymalnie udoskonalić. Tworzy się szczepy odporne na toksyczne dla nich metale. Jednym z najważniejszych ośrodków zajmującym się tymi zagadnieniami jest Idaho National Engineering and Environmental Laboratory w USA. Ważne jest dokładne poznanie wymagań ekologicznych bakterii. Wiadomo na przykład, że niewielkie zmiany chemizmu wody, co często ma miejsce w hałdach, spowalniają rozwój bakterii. Bada się również wzajemne zależności pomiędzy różnymi gatunkami mikroorganizmów. Naukowcy mają również nadzieję na zidentyfikowanie szczepów bakterii, które mogłyby posłużyć do pozyskiwania metali z głębokich złóż.

### Zieloni górnicy

Pisząc o biogórnictwie, nie można zapomnieć o zastosowaniu w tej dziedzinie roślin wyższych. Fitogórnictwo oznacza eksploatację nieekonomicznych złóż rud z użyciem roślin. Rośliny te, nazywane hiperakumulatorami, potrafią gromadzić w swoich tkankach niezwykle duże, jak na rośliny, ilości pewnych pierwiastków, w tym przypadku metali. Dlatego z powodzeniem korzysta się z nich do odzyskiwania metali z hałd, szlamów poflotacyjnych oraz z gleb [5], [9]. Technologia ta jest bardzo prosta. Teren obsiewa się odpowiednim gatunkiem rośliny, zależnym od rodzaju metalu, który ma być wyekstrahowany ze zmineralizowanego osadu lub hałdy, a następnie po okresie wegetacyjnym plantację zbiera się i pali. W ten sposób uzyskuje się „biorudę”, wzbogaconą w interesujący nas metal [1].

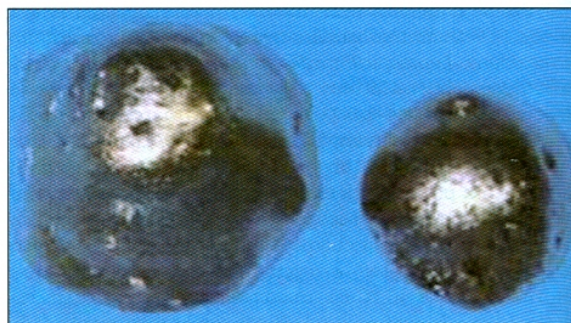
Pierwsze fitogórniczne eksperymenty przeprowadzili Larry Nicks i Michael Chambers z Departamentu Górnictwa USA w roku 1994. Użyli oni w tym celu rośliny z gatunku *Strep-tanthus polygaloides* (rodzina kapustowatych), będącej hiperakumulatorem niklu. Gleba, na której rośla roślina, zawierała 0,35% Ni, co stanowi poziom znacznie niższy od wymaganej dla tradycyjnej eksploatacji górniczej. Wyprodukowali w rezultacie aż 100 kg niklu (wolnego od domieszek siarki)

z 1 ha plantacji. Obecnie wiadomo, że inne hiperakumulatory Ni, jak *Alyssum bertolonii* (gatunek smagliczki z rodziny kapustowatych) czy *Berkheya coddii* (astrowate), mogą dostarczyć jeszcze większych ilości tego metalu. *Alyssum bertolonii*, roślina pochodząca z Toskanii, potrafi zgromadzić 72 t Ni/ha (11% Ni w suchej masie). Podobnie jak w przypadku biogórnictwa, tak i tutaj dostarczenie nawozów fosforanowych i azotowych do gleby znacznie poprawia wydajność takich roślinnych górników w produkcji niklu [1].

Pochodzący z Afryki Południowej gatunek *Berkheya coddii*, rosnąc na glebach rozwiniętych na skałach ultramaficznych (tzn. bogatych w żelazo i magnez, a ubogich w krzemionkę), które w sposób naturalny wzbogacone są często w nikiel, może z 1 ha uprawy dostarczyć nawet 22 t suchej biomasy o koncentracji Ni rzędu 1%, jeśli dodatkowo dostarczona zostanie odpowiednia ilość azotu. Obecnie takie plantacje rozwijane są na większą skalę w Viridian w Teksasie [16].

Sukcesem zakończyły się także eksperymenty z wykorzystaniem roślin do ekstrakcji takich metali, jak złoto, tal czy kobalt. Dr. Chrisowi Andersonowi z Massey University (Nowa Zelandia) udało się uzyskać ponad 100 mg złota z 1 kg suchej masy przy zastosowaniu szklarniowej uprawy *Brassica juncea* (kapusta sitowata, kapusta sarepska). W tym przypadku dla zwiększenia efektu do gleby dodaje się specjalne substancje (np. tiocyjanian amonowy  $CH_3SCN$ ), które najpierw wylugowują złoto z substancji mineralnych, a następnie kompleksują. A zatem rośliny pobierają złoto biernie, właśnie w postaci jonów kompleksowych, bezpośrednio z roztworów glebowych [1]. Podobne rozwiązanie zastosowano już wcześniej w procesach remediacji gleb zanieczyszczonych ołowiem, przy czym substancją wykorzystaną do rozpuszczenia i kompleksacji ołowiu w glebie był związek o nazwie EDTA [2].

Interesujące są również dwa hiperakumulatory talu (metal niezwykle toksycznego, jednak szeroko wykorzystywanego w przemyśle elektronicznym). Są to gatunki *Iberis intermedia* (gatunek ubiorka z rodziny kapustowatych) i *Biscutella laevigata* (pleszczotka gładkoluszczykowa z kapustowatych) pochodzące z południowej Francji. *Biscutella* może akumulować w całkowitej masie ponad 1,5% Tl. W przypadku *Iberis* koncentracja tego metalu osiąga 0,4%, co daje 4000 mg Tl/kg całkowitej masy. Przy bardzo ostrożnym założeniu, że plantacja *Iberis* dostarczy z 1 ha ok. 10 ton biomasy o zawartości Tl na poziomie 0,08%, dochód wyniesie ok. 1200 dolarów z hektara! Tymczasem minimalny dochód określający opłacalność uprawy to 500 dolarów z hektara. Wymaga to pozyskania zaledwie 170 mg Tl/ kg suchej masy (0,017%)! Aby otrzymać tak zaniżone „zbiory”, trzeba by mieć do czynienia z bardzo niekorzystnie przebiegającym okresem wegetacyjnym [1].



Fot. 2 Grudki niklu uzyskane z „biorudy” [19]





Fot. 3 Kapusta sarepska *Brassica juncea* [8]

Fitogórnictwo, opierając się na dość unikatowej i ciekawej technologii, przynieść może wkrótce wiele korzyści, zwłaszcza ekonomicznych. Najważniejszą zaletą tego nowatorskiego sposobu pozyskiwania metali jest możliwość eksploatacji takich rud i wysoko zmineralizowanych gleb, które ze względu na niską koncentrację metalu określa się jako nieekonomiczne dla konwencjonalnego górnictwa. Ponadto powstająca w wyniku spalania materii roślinnej „bioruda” jest praktycznie pozbawiona siarki, a jej dalsza przeróbka wymaga znacznie mniejszej energii niż przetapianie rud siarczkowych. Należy też pamiętać o tym, że „bioruda” zawiera znacznie większe ilości metalu niż normalne rudy. Wymaga też mniejszej przestrzeni na magazynowanie [1]. Zatem fitogórnictwo to również „zielona” technologia, stanowiąca ciekawą alternatywę dla typowych obszarów górniczych.

### Zielone światło dla nowych technologii

Obecnie fitogórnictwo ma jeszcze ograniczone zastosowanie ze względu na stosunkowo niskie ceny metali na światowym rynku, co sprzyja eksploatacji klasycznymi technikami. Jednak w miarę zmniejszania się zasobów tych surowców do głosu dochodzić będą w większym stopniu plantacje hiperakumulatorów, znacznie tańsze w utrzymaniu i dające możliwość opłacalnego zagospodarowania słabej jakości złóż, w tym złóż antropogenicznych (np. hałdy pogórnice, osadniki). Boom gospodarczy, obserwowany obecnie w Chinach, sprzyja wzrostowi cen surowców metalicznych i wpływa na duże ich zapotrzebowanie, co również przekłada się na większe zainteresowanie technologiami fitogórnictwa. Atrakcyjność ekonomiczna technologii bio- i fitogórnictwa będzie jeszcze większa, jeśli w przemyślny sposób połączy się je z rekultywacją gleb, poprawianiem jakości wód podziemnych i produkcją biopaliw. Zapewne możliwości roślin i mikroorganizmów w dziedzinie metalurgii i górnictwa nie zostały jeszcze w pełni poznane. Dotychczasowe doświadczenia pokazały jednak, że te nowe technologie kryją w sobie wielki potencjał. □

### Literatura

- [1] Anderson C.W.N., Brooks R.R., Chiarucci A., LaCoste C.J., Leblanc M., Robinson B.H., Simcock R., Steward R.B.: *Phytomining for thallium, nickel and gold*, *J. Geochem. Explor.*, 1999, 67, s. 407-415.
- [2] Blaylock M.J., Salt D.E., Dushenkov, S., Zakharova, O., Gussman, C., Kapulnik, Y., Ensley, B.D., Raskin, I.: *Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents*, *Environ. Sci. Technol.* 31, 1997, s. 860-865.
- [3] Brierley J.A.: *Biooxidation Pretreatment of Refractory Sulfidic and Sulfidic-Carbonaceous Gold Ores and Concentrates*, [w:] L.H. Filipek & G.S. Plumlee (eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part B. Case Studies and Research Topics. Soc. Of Econ. Geologists. Rev. in Econ. Geology*, 1999, 6B, s. 539-547.
- [4] Brierley J.A., Brierley C.L.: *Present and future commercial applications of biohydrometallurgy*, *Hydrometallurgy* 59, 2001, s. 233-239.
- [5] Gałuszka A.: *The use of microorganisms and plants to metal extracting*, *Przegl. Geol.* 53 (10) 2005.
- [6] Hansford G.S., Bailey A.D.: *The logistic equation for modeling bacterial oxidation kinetics*, *Minerals Engineering* 5, 1992, s. 1355-1364.
- [7] Komnitas C., Pooley F.D.: *Optimization of the bacterial oxidation of an arsenical gold sulphide concentrate from Olympias, Greece*, *Minerals Engineering* 4(12) 1991, s. 1297-1303.
- [8] Koehler F.E.: *Medicinal Plants*, 1887.
- [9] Migaszewski Z. M., Gałuszka A.: *Podstawy geochemii środowiska*, Wyd. Nauk.-Techn., Warszawa 2007.
- [10] Nasernejad B., Kaghazchi T., Edrisi M., Sohrabi M.: *Bioleaching of molybdenum from low-grade copper ore*, *Process Biochemistry* 35, 1999, s. 437-440.
- [11] Nordstrom D.K., Alpers C.N.: *Geochemistry of Acid Mine Waters*, [w:] G.S. Plumlee & J.J. Logsdon (eds.) – *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A. Processes, Techniques, and Health Issues. Soc. of Econ. Geologists, Rev. in Econ. Geology* 6A, 1999, s. 133-160.
- [12] Olson G.J., Brierley J.A., Brierley C.L.: *Bioleaching review part B: Progress in bioleaching: application of microbial processes by the minerals industries*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 63, 2003, s. 249-257.
- [13] Pinches A.: *Bacterial leaching of an arsenic-bearing sulphide concentrate*, [w:] A.R. Burkin (ed.) – *Leaching and Reduction in Hydrometallurgy*, The Institute of Mining and Metallurgy, London 1975, s. 28-35.
- [14] Rawlings D.E.: *Industrial practice and the biology of leaching of metals from ores*, *The 1997 Pan Labs Lecture, J. Industrial Microbiol. & Biotechn.* 20, 1998: s. 268-274.
- [15] Rawlings D.E., Dew D., Du Plessis C.: *Bio-mineralization of metal-containing ores and concentrates*, *Trends in Biotechnology* 21, 2003: s. 38-44.
- [16] Robinson, B.H., Brooks, R.R., Howes, A.W., Kirkman, J.H., Gregg, P.E.H.: *The potential of the high-biomass Berkheya coddii for phytoremediation and phytomining*, *J. Geochem. Explor.* 60, 1997, s. 115-126.
- [17] Sadowski Z., Jazdzzyk E., Karas H.: *Bioleaching of copper ore flotation concentrates*, *Mineral Engineering* 16, 2003, s. 51-53.
- [18] [www.inl.gov](http://www.inl.gov)
- [19] [www.soilprot.ethz.ch](http://www.soilprot.ethz.ch)

Tomasz Pawlik  
doktorant Wydziału Nauk o Ziemi i Kształtowaniu  
Środowiska Uniwersytetu Wrocławskiego