



# Wpływ temperatury, intensywności mieszania oraz napowietrzania na efektywność procesu bioługowania metali z wybranych odpadów przemysłowych

*Dorota Andrzejewska-Morzuch, Ewa Karwowska*  
*Politechnika Warszawska*

## 1. Wstęp

Obecność metali ciężkich w odpadach przemysłowych utrudnia ich bezpieczne składowanie oraz ogranicza możliwości ponownego wykorzystania. Liczne dane z piśmiennictwa potwierdzają skuteczność bioługowania przy usuwaniu metali ciężkich z osadów, popiołów oraz odpadów elektrycznych i galwanizacyjnych [1, 13]. Ze względu na zróżnicowany skład i właściwości poszczególnych typów odpadów konieczny jest dobór odpowiedniej mikroflory bioługującej, technik uwalniania metali oraz parametrów procesu. Do czynników warunkujących przebieg procesu należą m.in. temperatura, warunki tlenowe oraz sposób mieszania.

Kwasolubne mikroorganizmy, utleniające żelazo lub związki siarki mogą występować w zakresie temperatur od poniżej 10°C do ponad 100°C [10, 16]. Karwowska [12] prowadziła bioługowanie metali w temperaturze 20–24°C, natomiast Xiang i wsp. [20] – w 28°C. Wong i Henry [19] za optymalną dla *Acidithiobacillus ferrooxidans* temperaturę bioługowania uznali 20–25°C. Zaobserwowano, że mikrobiologiczne uwalnianie metali zachodziło nawet w temperaturze 0–4°C [11, 15]. Coraz szersze zastosowanie w procesach usuwania metali z odpadów znajdują drobnoustroje ciepłolubne, w tym skrajne termofile [3, 4].

Czynnikiem wpływającym na efektywność bioługowania, zwłaszcza w skali przemysłowej, jest dostępność tlenu [18]. Limitujący wpływ niedoboru tlenu na uwalnianie metali wykazali Zagury i wsp.

[21], Filali-Meknassi i wsp. [8] oraz Lizama [14], aczkolwiek pojawiają się doniesienia potwierdzające możliwość ługowania metali w przy ograniczonym dostępie tlenu [3, 7, 13]. Mieszanie zawartości układu ługującego ułatwia równomierne natlenienie oraz zapewnia przepływ ciepła. Zbyt intensywne mieszanie i towarzyszące mu turbulencje mogą jednak powodować zahamowanie procesu, na skutek utrudnionego przylegania bakterii [5, 6].

Przedmiotem niniejszej pracy była ocena wpływu temperatury, mieszania i napowietrzania na efektywność eliminacji wybranych metali ciężkich z popiołu oraz odpadu pogalwanicznego.

## 2. Metodyka badań

W badaniach wykorzystano dwa rodzaje odpadów przemysłowych: szlam pogalwaniczny oraz popiół z elektrociepłowni. Zawartości metali w odpadach przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.** Zawartość metali w odpadach

**Table 1.** Heavy metals content in wastes

Rodzaj odpadu	Zawartość metali [mg/kg odpadu]					
	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	Cr
Odpad pogalwaniczny	2186,4	1281,0	1189,3	4,0	38349,6	60,9
Popiół z elektrociepłowni	440,9	168,2	40,6	22,8	141,4	20,9

Uziarnienie odpadu galwanizatorskiego wynosiło 1–2 mm a uwodnienie 53%, natomiast dla popiołu – odpowiednio 0,1–0,3 mm i 1%.

Proces bioługowania prowadzono z użyciem hodowli na bazie osadu czynnego z miejskiej oczyszczalni ścieków. Obecność w nim bakterii z gatunku *Acidithiobacillus thiooxidans*, utleniających siarkę do kwasu siarkowego, potwierdzono przy użyciu metody PCR.

Wstępną adaptację hodowli do wzrostu w obecności 1% siarki prowadzono w temperaturze  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , w warunkach wytrząsania (120 rpm) do uzyskania pH 1–2 i miana bakterii kwasolubnych na poziomie  $10^{-6}$ .

Następnie do kolbek zawierających 150 ml hodowli wprowadzono 10 g odpowiedniego odpadu i prowadzono proces bioługowania przez 14 dni w czterech wariantach doświadczalnych (tab. 2).

**Tabela 2.** Parametry procesu bioługowania

**Table 2.** The bioleaching process parameters

Wariant	Temperatura	Prędkość mieszania	Napowietrzanie sprężonym powietrzem
A	22°C	125rpm	nie
B	22°C	50rpm	nie
C	37°C	125rpm	nie
D	22°C	*	tak

\* mieszanie przez napowietrzanie

Po 14 dniach wykonano oznaczenia zawartości cynku, miedzi, ołowiu, kadmu, niklu i chromu w poszczególnych hodowlach (po 4 serie pomiarowe), metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Obliczono wartość średnią, odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności. Określono pH hodowli po zakończeniu procesu bioługowania.

### 3. Wyniki badań

Wyniki bioługowania w poszczególnych wariantach hodowli wraz z analizą statystyczną przedstawiono w tabeli 3 i 4. Ilości metali usunięte z popiołu były znacznie wyższe aniżeli w przypadku odpadu pogalwanicznego, z którego stosunkowo wydajnie ługowane były jedynie kadm i chrom.

Stosunkowo krótki czas bioługowania (14 dni) powodował, że tylko niektóre metale były usuwane ze średnią wydajnością przekraczającą kilkanaście procent. Średnią efektywność bioługowania metali z badanych odpadów przedstawiono na rys. 1. W przypadku odpadu pogalwanicznego pominięto metale, których wydajność ługowania we wszystkich wariantach była niższa niż 3%.

Zaobserwowano, że podniesienie temperatury procesu z 22 do 37°C skutkowało wzrostem efektywności uwalniania z badanych odpadów prawie wszystkich metali z wyjątkiem kadmu w odpadzie galwanizatorskim, który ługowany był intensywniej w temperaturze 22°C.

W przypadku większości badanych metali korzystniejszy efekt dało zastosowanie mieszania na poziomie 50 rpm. Pozytywny wpływ intensywniejszego mieszania (125 rpm) stwierdzono jedynie dla Zn z popiołu oraz Cd z odpadów pogalwanicznych.

**Tabela 3.** Ilości metali uwolnionych z odpadu pogalwanicznego po 14 dniach bioługowania w zależności od zastosowanych parametrów procesu

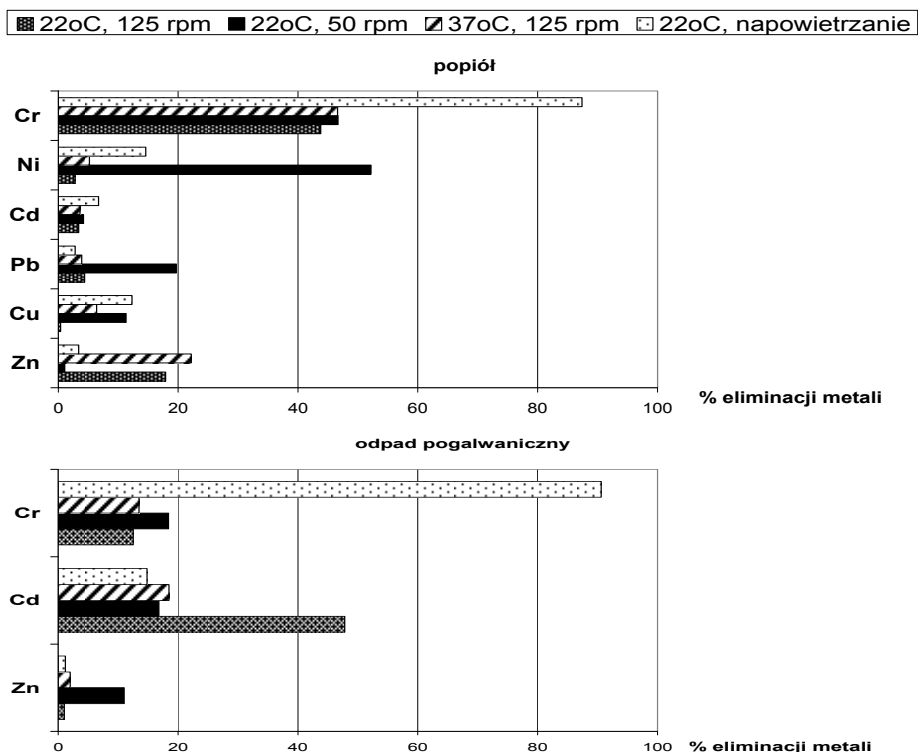
**Table 3.** The amounts of metals released from the galvanic waste after 14 days of bioleaching, depending on applied process parameters

Wariant hodowli		Rodzaj metalu					
		Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	Cr
A	Średnia [mg/kg]	21,93	6,08	1,16	1,91	31,02	7,60
	Odchylenie ST.	17,25	1,57	1,21	2,63	12,90	13,58
	Wsp. zmienności	78,64	25,86	104,41	137,42	41,59	178,66
B	Średnia [mg/kg]	237,92	32,61	27,78	0,67	1024,46	11,24
	Odchylenie ST.	109,25	34,98	19,36	0,11	318,23	11,83
	Wsp. zmienności	45,92	107,27	69,69	16,16	31,06	105,27
C	Średnia [mg/kg]	41,27	11,88	2,36	0,74	49,08	8,22
	Odchylenie ST.	12,65	6,98	1,65	0,29	23,73	14,29
	Wsp. zmienności	30,67	58,74	70,03	38,77	48,34	173,69
D	Średnia [mg/kg]	26,70	15,38	1,92	0,59	24,70	55,28
	Odchylenie ST.	19,00	4,28	0,39	0,17	17,00	88,46
	Wsp. zmienności	71,18	27,81	20,63	28,75	68,84	160,03

**Tabela 4.** Ilości metali uwolnionych z popiołu po 14 dniach bioługowania w zależności od zastosowanych parametrów procesu

**Table 4.** The amounts of metals released from the ash after 14 days of bioleaching, depending on applied process parameters

Wariant hodowli		Rodzaj ługowanego metalu					
		Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	Cr
A	Średnia [mg/kg]	78,94	0,72	1,80	0,76	3,93	9,20
	Odchylenie ST.	154,17	0,71	0,96	0,27	5,05	9,42
	Wsp. zmienności	195,3	98,68	53,57	36,16	128,49	102,5
B	Średnia [mg/kg]	4,88	18,89	8,06	0,96	73,68	9,79
	Odchylenie ST.	1,88	29,39	13,95	0,35	138,88	12,95
	Wsp. zmienności	38,6	155,64	173,09	36,44	188,49	132,25
C	Średnia [mg/kg]	97,74	10,67	1,58	0,82	7,29	9,74
	Odchylenie ST.	192,69	9,25	1,85	0,54	12,20	14,01
	Wsp. zmienności	195,16	86,74	117,42	65,84	167,4	143,85
D	Średnia [mg/kg]	14,97	20,71	1,15	1,53	20,70	18,27
	Odchylenie ST.	16,67	10,17	0,58	1,20	23,38	6,33
	Wsp. Zmienności	111,38	49,12	50,2	79,13	112,96	34,68



Rys.1. Średnia efektywność bioługowania metali (%) w zależności od zastosowanych parametrów procesu

Fig 1. The average effectiveness of metals bioleaching (%) depending on process parameters

Uzyskane wyniki nie pozwoliły na jednoznaczną ocenę wpływu napowietrzania na efektywność uwalniania metali z badanych odpadów. Napowietrzanie próbki sprężonym powietrzem sprzyjało bioługowaniu z popiołu miedzi, kadmu i nikiel i chromu, podczas gdy ołów, a zwłaszcza cynk były usuwane wydajniej w hodowli wytrząsanej. W przypadku odpadu galwanizatorskiego, stymulujący wpływ napowietrzania stwierdzono jedynie dla chromu.

Duża niejednorodność badanych odpadów skutkowała dość znacznymi rozbieżnościami jeśli chodzi o wydajność usuwania metali z odpadów stwierdzoną dla poszczególnych serii pomiarowych. Przy niezbyt wysokich wartościach średnich, maksymalna uzyskana w pojedynczej serii wydajność bioługowania sięgała 100% dla Cr z odpadu

pogalwanicznego, natomiast dla popiołu – 87,9% Zn, 37,5% Cu, 71,4% Pb, 11,3% Cd oraz 100% Ni i Cr.

#### 4. Podsumowanie wyników badań

Takie czynniki jak temperatura czy zawartość tlenu mogą w znaczący sposób wpływać na efektywność uwalniania metali. Filali-Meknassi i wsp. [8], wykazali, że wzrost stężenia rozpuszczonego tlenu powodował wzrost zakwaszenia oraz zwiększenie potencjału oksydoredukcyjnego w układzie bioługującym. Zaobserwowano, że wzrost temperatury stymulował produkcję kwasu przez bakterie [17]. Stwierdzono także wpływ temperatury na specyficzną szybkość wzrostu bakterii zakwaszających oraz na selekcję i aktywność drobnoustrojów uczestniczących w procesie [2, 9, 17].

W ramach niniejszej pracy podjęto próbę przeanalizowania wpływu temperatury, intensywności mieszania oraz napowietrzania hodowli ługujących na uwalnianie metali z dwóch wybranych rodzajów odpadów: popiołu z elektrociepłowni oraz szlamu pogalwanicznego.

Z odpadu galwanizatorskiego dość efektywnemu wymywaniu ulegały jedynie kadm i chrom, przy czym badane parametry procesu wpływały odmiennie na bioługowanie każdego z metali. Uwalnianiu Cd sprzyjała niższa temperatura i mieszanie z szybkością 125 rpm. W próbie napowietrzanej maksymalna wydajność bioługowania Cd była znacznie niższa aniżeli w hodowli nie napowietrzanej. Napowietrzanie hodowli powodowało natomiast bardzo znaczny wzrost wydajności usuwania Cr (z kilkunastu do ponad 90%). Zastosowanie mieszania na poziomie 50 rpm lub temperatury 37°C powodowało nieznacznie lepszy efekt usunięcia Cr z odpadu galwanizatorskiego.

W przypadku popiołu prawie wszystkie metale (z wyjątkiem Pb) uwalniane były nieco intensywniej w temperaturze 37°C aniżeli w 22°C. Napowietrzanie hodowli sprzyjało eliminacji z odpadu miedzi, kadmu, niklu i chromu. Efektu tego nie zaobserwowano dla cynku i ołowiu. Cu, Pb, Ni i Cr uwalniane były efektywniej przy prędkości mieszania 50 rpm, natomiast Zn – 125 rpm. Dla kadmu nie stwierdzono różnic pomiędzy hodowlami o różnej intensywności mieszania.

Analiza wpływu poszczególnych badanych parametrów na uwalnianie takich metali jak kadm czy cynk z popiołu i odpadu pogalwanicznego wykazała ich zróżnicowaną podatność na bioługowanie dla każdego z odpadów. Jedną z przyczyn mogła być forma występowania metali

w danym odpadzie. Wcześniejsze badania odpadów pogałwanicznych i popiołów wykazały, że w popiołach dominowała frakcja kadmu związana z tlenkami żelaza i manganu i w mniejszym stopniu – frakcja organiczna, natomiast cynk występował we frakcji związanej z tlenkami oraz pozostałościowej. W przypadku odpadów galwanizerskich metale te występują głównie w postaci wodorotlenków i w mniejszym stopniu – tlenków.

Przeprowadzone badania potwierdziły, że wpływ poszczególnych parametrów procesu bioługowania zależy zarówno od rodzaju metalu jak i typu odpadu. Przedmiotem dalszych badań mających na celu opracowanie optymalnych parametrów procesu powinna być szczegółowa analiza form występowania poszczególnych metali w odpadach, warunkująca ich podatność na ługowanie.

*Praca finansowana ze środków Ministerstwa Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu nr O680/B/PO1/2009*

## Literatura

1. **Blazek V., Zavada J., Bouchal T., Lebr J., Fecko P.:** *Leaching of Copper and Tin from Electronic Waste Using Acidithiobacillus ferrooxidans*. Inżynieria Mineralna, 1(29), 1–8 (2012)
2. **Brierley C.L.:** *Bacterial succession in bioheap leaching*. Hydrometalurgia, 59, 249–255 (2001).
3. **Bullock C.:** *The Archaea – a biochemical perspective*. Biochemistry and Molecular Biology Education, 28, 86–191 (2000).
4. **D'Hugues P., Foucher S., Gallé-Cavalloni P., Morin D.:** *Continuous bioleaching of chalcopyrite using a novel extremely thermophilic mixed culture*. International Journal of Mineral Processing, 66, 107–119 (2002).
5. **Deveci H.:** *Effect of particle size and shape of solids on the viability of acidophilic bacteria during mixing in stirred tank reactors*. Hydrometalurgia, 71, 385–396 (2004).
6. **Deveci H.:** *Effect of solids on viability of acidophilic bacteria*. Minerals Engineering, 15, 1181–1189 (2002).
7. **Donati E., Pogliani C., Boiardi J.L.:** *Anaerobic leaching of covellite by Thiobacillus ferrooxidans*. Applied Microbiology and Biotechnology, 47, 636–639 (1997).
8. **Filali-Meknassi Y., Tyagi R.D., Narasiah K.S.:** *Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching: effect of aeration*. Process Biochemistry, 36, 263–273 (2000).

9. **Franzmann P.D., Haddad C.M., Hawkes R.B., Robertson W.J., Plumb J.J.:** *Effects of temperature on the rates of iron and sulfur oxidation by selected Bacteria and Archaea: application of the Ratkowsky equation.* Mineral Engineering, 18, 1304–1314 (2005).
10. **Johnson D.B.:** *Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms.* FEMS Microbiology Ecology, 27, 307–317 (1998)
11. **Johnson D.B.:** *Importance of microbial ecology in the development of new mineral technologies.* Hydrometallurgy, 59, 147–157 (2001).
12. **Karwowska E.:** *Mikrobiologiczne procesy usuwania metali ze ścieków i szlamów galwanizerskich.* Prace naukowe Inżynieria Środowiska. Zeszyt 51. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2007.
13. **Lee J., Pandey B.D.:** *Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction – A review.* Waste Management 32, 3–18 (2012).
14. **Lizama H.M.:** *Copper bioleaching behaviour in an aerated heap.* International Journal of Mineral Processing, 62, 257–269 (2001).
15. **Quereshi S., Richards B.K., Steenhuis T.S., McBride M.B., Baveye P., Dousset S.:** *Microbial acidification and pH effects on trace element release from sewage sludge.* Environmental Pollution, 132, 61–71 (2004).
16. **Rezza I., Salinas E., Elorza M., Sanz de Tosetti M., Donati E.:** *Mechanisms involved in bioleaching of aluminosilicate by heterotrophic microorganisms.* Process Biochemistry, 36, 495–500 (2001).
17. **Tyagi R.D., Sreekrishnan T.R., Blais J.F., Campbell P.G.C.:** *Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge III. Temperature effects.* Water Research, 28, 11, 2367–2375 (1994).
18. **Valanzuela L., Beard S., Shabanowitz J., Hunt D.F., Jerez C.:** *Genomics, metagenomics and proteomics in biomining microorganisms.* Biotechnology Advances, 24, 197–211 (2006).
19. **Wong L.T.K., Henry J.G.:** *Bacterial leaching of heavy metals from anaerobically digested sludge.* W: Biotreatment Systems Vol 2. CRC Press. ed. Donald Wise, 126–169 (1986).
20. **Xiang L., Chan L.C., Wong J.W.C.:** *Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by isolated indigenous iron-oxidizing bacteria.* Chemosphere, 41, 283–287 (2000).
21. **Zagury G.J., Narasiah K.S., Tyagi R.D.:** *Bioleaching of metal-contaminated soil in a semicontinuous reactor.* Journal of Environmental Engineering –ASCE, 9, 127, 812–817 (2001).



## Impact of the Temperature, Mixing Intensity and Aeration on the Effectiveness of Metal Bioleaching from Selected Industrial Wastes

### Abstract

In the research work the influence of temperature, mixing intensity and aeration on heavy metals release from two types of industrial heavy metal containing wastes – combustion ash and galvanic waste – was analyzed. The bioleaching process was carried out using the culture based on the activated sludge as a source of active, sulphur-oxidizing microflora. The presence of *Acidithiobacillus thiooxidans* bacteria was proved using PCR technique. The culture was initially adapted to the growth in presence of 1% sulphur, up to the moment it achieved pH 1–2.

The experiment was carried out in four variants, with different process parameters: temperature 22°C, mixing 125 rpm, without aeration; temperature 22°C, mixing 50 rpm, without aeration; temperature 37°C, mixing 125 rpm, without aeration; temperature 22°C, mixed and aerated with compressed air.

After 14 days the amount of heavy metals released from the wastes was determined using ASA method to evaluate the process effectiveness in different experimental conditions. Mean value, standard deviation and variation coefficient was calculated. The effectiveness of heavy metals removal from the ash was significantly higher than the galvanic sludge bioleaching, in which only cadmium and chromium was effectively released (with the average effectiveness of 14.8–47.8% of Cd and 12.5–90.6% of Cr, depending on the experimental variant). In case of the combustion ash, the average removal efficiencies were: 1.1–22% of Zn, 0.4–12.3% of Cu, 2.8–19.7% of Pb, 3.4–6.7% of Cd, 2.8–52.2% of Ni and 43.8–87.4% of Cr, depending on process parameters.

The increase of temperature from 22 to 37°C resulted in the increased effectiveness of almost all metals from both tested wastes. Cadmium was the only metal that was leached better in 22°C. In case of galvanic waste, Cd was released more effectively in cultures with mixing intensity of 125 rpm, and in the culture without aeration, while the aeration was favorable to Cr release.

For the ash the additional aeration increased the removal of Cu, Cd, Ni and Cr. Copper, lead, nickel and chromium were released effectively using the 50rpm mixing but zinc – in 125 rpm. The influence of the mixing intensity on cadmium bioleaching from the ash was not observed.

The research indicated that the influence of tested parameters depended on the type of the waste as well as the kind of the metal. It is probably influenced by the other factors like the form of the metal in the waste, that should be a subject of further investigations.