

Fórum

A FÓRUM rovat keretében teret adunk új, különleges technológiai fejlesztések bemutatásának.

Biohidrometallurgiai technológiák környezeti feltételei – Szakirodalmi összefoglaló

Fleit Ernő¹

¹ CasterBronz Kft. 1211 Budapest, Transzformátorgyár u. 3/a. (e-mail: office@casterbronz.hu)

DOI: 10.59258/hk.15662



Kivonat

A CasterBronz Kft. a KFI_16-1-2017-0471 számú projekt során a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, a VÁLLALATI KFI_16 pályázati program finanszírozásában fémekkel szennyezett környezeti közegekből, szennyvíziszapokból, meddőhányókból és ipari hulladékokból történő fémvisszanyerés lehetőségeit elemezte. A laboratóriumi vizsgálatokkal és később félüzemi berendezésekkel sikeresen kidolgoztunk egy olyan technológiát, mely egyes toxikus nehézfémek, ritkaföldfémek és egyéb iparilag fontos fémek biohidrometallurgiai (BHM) eszközökkel történő kinyerését valósítja meg, lehetőséget adva ezen anyagoknak újra hasznosítására. Ebben a közleményben a BHM technológiák hatékonyságát befolyásoló környezeti tényezőket tekintjük át.

Kulcsszavak

Biohidrometallurgia, környezeti kármentesítés, fémvisszaforgatás, körforgásos gazdaság, biotechnológiai módszerek.

Environmental conditions of biohydrometallurgical technologies – State of the Art

Abstract

The project no. KFI_16-1-2017-0471 has been implemented with the support provided from the National Research, Development and Innovation Fund of Hungary, financed under the VÁLLALATI KFI_16 funding scheme aimed to develop a technology for the removal of metals, including toxic heavy metals from various environmental media, such as excess wastewater sludge, industrial waste materials, polluted river sediments and various ore materials. In this paper a review is given on the environmental conditions of biohydrometallurgical technologies. In this article, we review the environmental factors affecting the efficiency of BHM technologies.

Keywords

Biohydrometallurgy, environmental remediation, metal recycling, circular economy, biotechnological methods.

BEVEZETÉS

Az elmúlt évtizedekben megfigyelhető tendencia volt, hogy a magas fémtartalmú ércek lelőhelyei kimerülőben vannak. Ugyanakkor ezzel párhuzamosan növekedett a világpiacon ezeknek a fémeknek a felhasználására. A belátható jövőn belül tehát azzal fogunk szembesülni a fémek világpiacán, hogy az alacsony fémtartalmú ércekből, meddőből lesz szükséges költséghatékonyan fémeket kinyerni. A hagyományos kohászati, ércfeldolgozási módszerek azonban energiaigényesek, környezetszennyezők és nem alkalmasak az alacsony fémtartalmú anyagokból történő fém előállítására. Mindezek arra mutatnak, hogy egyre növekvő igény van a költséghatékony, olcsó, környezetbarát, ám egyben az alacsony fémtartalmú ércek problémáját kezelni bíró technológiák fejlesztésére; ilyen technológiát kínálnak a biohidrometallurgiai (BHM) módszerek (Singh és társai 2000).

A BHM folyamat leegyszerűsített lényege az, hogy bizonyos szelektíven kialakuló baktériumtörzsek felhasználásával a fémek kioldhatók az ércekből és meddőből, mégpedig meglehetősen széles – mezofil, közepesen termofil és extrém termofil – hőmérséklettartományban egyaránt (Romano és társai 2001). A BHM folyamatokban

szerepet játszó baktériumok köre szinte állandóan bővül, így a következő fontosabb baktériumról írtak le BHM aktivitást: *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus caldus*, *Acidiphilium acidophilum*, *Archaeobacteria*, *Acidimicrobium*, *Ferromicrobium*, *Sulfolobus spp.*, és *Thermoplasma* félék, az *Acidithiobacillus thiooxidans* és az *Acidithiobacillus ferrooxidans* fajok esetében (Kelly és Wood 2000).

Összevetve a jelenlegi helyzetet a korábbi évtizedekben tapasztaltakkal, ma már elmondhatjuk, hogy a BHM technológiák nem pusztán ígéretes jövő előtt állnak, hanem mára a metallurgiának egyre növekvő, meghatározó ágazatának tartják, különösen egyes speciális érc típusok fémtartalmának kiaknázásában (Schippers és Sand 2013). Fontos megjegyezni, hogy a biohidrometallurgiai folyamatokat felhasználhatjuk a nehézfémekkel szennyezett szennyvíziszapok és édesvízi üledékek, talajok kármentesítésére is.

A FÉMKIOLDÓDÁSI MECHANIZMUSOK

A biológiai fémkivonás tipikusan fázishatárokon lejátszódó kémiai és biokémiai reakciókon alapul, amelyek többnyire a szilárd/vizes illetve a szilárd/gáz fázisok határán zajlanak, bakteriális közvetítéssel (Mishra és társai

2005). A fázishatáron lezajló folyamatot egyszerűsítve öt lépésből álló, konzekutív reakciósorozatnak tekinthetjük:

1. A reagens (esetünkben a Fe^{3+} , és/vagy a SO_4^{2-}) bediffundál a fázishatárra;
2. A reagens megkötődik (adszorbeálódik) a szilárd felületen;
3. Végbemegy a kémiai reakció a reagens és a szilárd fázisban kötött anyagok (különböző fémek) között;
4. A folyamat végterméke leválik a szilárd fázisról;
5. A végtermék (oldott fémion) lediffundál a diffúziós rétegen keresztül a folyadékfázis belsejébe (oldódás).

Ahogy az egymást követő, láncszerű haladó reakciókra (konzekutív rendszerekre) általában igaz, itt is a leglassabb reakció jelenti a teljes reakciósebességet megszabó tényezőt.

A nemzetközi szakirodalomban két alapvető mechanizmusát különböztetik meg a biológiai fémkioldásnak (bioleaching):

- Az első mechanizmust nevezhetjük közvetlen útnak, amikor is a bakteriális transzmembrán folyamatok során az érc szulfidtartalmával a sejtek érintkezésbe kerülnek, és azt átalakítják (oxidálják szulfáttá). Ehhez szükséges, hogy a sejtek letapadjanak a folyadék/szilárd fázis határán az ásványi anyag részecskéhez. Ennek a folyamatnak az időtartama a néhány perctől a néhány órás intervallumig terjed.

- A második mechanizmus a ferri-ferrovas átmenethez köthetjük, amely során a háromértékű vas (ami tehát mikrobiális úton képződik, *in-situ* a fázishatár közelében) redukálódik kétértékű vassá, amelyet aztán ciklikusan újra oxidálnak a baktériumok. Ebben a tekintetben a folyamatban a vas, mint elektronhordozó szerepel, miközben az ércben lévő fémek kioldódnak a szerkezetből.

A fémszulfidok oldhatóságát számszerűen az oldhatósági szorzatukkal (L), illetve ennek negatív logaritmusával (pL) lehet egyszerűen jellemezni. A fémszulfidok lényegében oldhatatlanok vízben. Ezt a problémát hidalja át a BHM technológia (Mahajan és társai 2017).

A „Fémek visszanyerése hulladékokból biohidrometallurgiai eszközökkel” elnevezésű hazai projekt célja az volt, hogy megvizsgálja annak lehetőségét, hogy a biobányászati módszerek miként és milyen hatékonysággal alkalmazhatók a hazánk területén lévő bányászati, kohóipari és egyéb szilárd, fémtartalmú hulladékok környezetbarát kezelésére, illetve a fémekkel szennyezett talajok, üledékek és iszapok kármentesítésére.

A BHM FOLYAMATOKAT BEFOLYÁSOLÓ KÖRNYEZETI TÉNYEZŐK

A BHM folyamatokat befolyásoló környezeti tényezőket az 1. táblázat mutatja be (Jadhav és Hocheng 2012).

1. táblázat. A BHM folyamatokat befolyásoló környezeti tényezők (Jadhav és Hocheng 2012)
Table 1. Environmental factors affecting BHM processes (Jadhav and Hocheng 2012)

Tényező	Paraméter
A BHM rendszerek fizikai kémiai paraméterei	Hőmérséklet, pH, redoxipotenciál, oxigéntartalom és hozzáférhetőség (diffúziós korlátok), szén-dioxid tartalom, anyagátadási folyamatok korlátai, tápanyagok (N és P) hiánya vagy jelenléte, vas(II) koncentráció, nyomásviszonyok, felületi feszültség, inhibitorok (toxikus anyagok) jelenléte
A BHM rendszerek mikrobiológiai paraméterei	Mikrobiális diverzitás, fajspektrum, populáció denzitás, mikrobiológiai aktivitás, a mikroorganizmusok térbeli eloszlása (szuszpendált és/vagy biofilmben rögzült állapot), fémtolerancia, adaptációs mechanizmusok megléte vagy hiánya
A BHM-ben hasznosítani kívánt ásvány/érc/hulladék tulajdonságai	Az ásvány típusa, ásványi összetétele, részecskeméret eloszlás, fajlagos felület, porozitás, hidrofób/hidrofil felszínek, galvanos kölcsönhatások, felületi érdesség
A BHM folyamat	Kioldási módszer (in-situ, prizmás, kevert reaktoros), Zagysűrűség, Keverési sebesség (KTR-BHM), Prizma geometria

A BHM technológia hatékonyságát befolyásoló fizikai tényezők

A legegyszerűbb BHM technológiai típus a prizmás rendszer, amit egyszerűnek és könnyen kivitelezhetőnek tartanak, a prizmában zajló folyamatok szabályozottságáról, lefolyásáról azonban igen korlátozottak az ismereteink. Amikor folyamatokról beszélünk, meg kell különböztetnünk makroszkópos léptékben és mikro-léptékben értelmezhető mechanizmusokat. (A makro-léptékre egyszerű példa a naponta az egységnyi felületre kijutatott mosóvíz mennyisége, vagy az átáramoltatott levegő mennyisége, míg a mikro-léptékre az ásványszemcsék felszínén ténylegesen kialakuló koncentráció gradiensek, ferri-ferrovas koncentrációk, biofilm vastagság, diffúziós folyamatok stb., lehetnek az adekvát példák.) A makroszkópos léptékkel kezdve a sort:

- **A prizmán átperkoláltatott (átszivárgtatott) folyadék viselkedése és térbeli eloszlása:** Itt elsősorban a telítetlen zónában észlelhető jelenségekről beszélünk (felülről-lefelé történő áramlási irányok esetében, ahogyan azt ipari léptékben csaknem kizárólagosan alkalmazták), ahol az ásványi anyagszemcsék között lecsörgedező mosóvíz zezzugos úton, és eltérő sebességgel halad lefelé. Gyakran előforduló működési probléma a csatornák kialakulása (channeling). Ennek elkerülésére a homogén részecskeeloszlás alkalmazható (az őrlést, aprítást követő szétosztályozása az érceknek vagy hulladékanyagoknak), vagy felmerülhet az alulról felfelé történő folyadékáram folyamatok fenntartása is.
- **A prizma hőháztartása:** Ez a tényező különösen a szulfidos jellegű érceknél jelent kulcsproblémát, mivel itt erősen exoterm (hőtermelő) vegyi, illetve biológiai folyamatokról van szó. A prizmás BHM technológiák

esetében fontos tervezési szempont, hogy a vízárammal lefelé haladó hőmennyiség szembe áramlik az alulról bevezetett táplevegővel, amely egyre magasabb víztartalomra tesz szert, miközben hőmérséklete a függély mentén erősen változik. Ez a szembeáramló víz/levegő hőmérséklet teszi lehetővé az olyan finombeállításokat, amelyekkel a prizma belsejében bizonyos mértékig manipulálhatunk a kialakuló függőleges hőprofilokkal, és így közvetve befolyásolni tudjuk az egyes reakciózónák kiterjedését (pl. mezofil-termofil zónák egymásra rétegzése).

- **Levegőztetés:** A BHM folyamatok hatékony megvalósításához a prizmát (és a kevert tartályos rendszereket is) folyamatosan levegőztetni szükséges a biooxidációs folyamatok fenntartása érdekében. Előfordulhatnak olyan ércek is, amelyekben a széndioxid válik a folyamatok sebesség megszabó lépésévé, amennyiben nem tudunk elegendő mennyiségű levegőt a prizma belsejébe juttatni (Peterson és Dixon 2007).

Áttérve a **mikro-léptékre**, elsőképpen említhetjük a biofilmek kialakulásának dinamikáját, az arra ható tényezőket, mint amilyenek a diffúziós gradiensek, amelyek végső soron beállítják egy-egy biofilm rétegben a szubsztát koncentrációt, az oxigén szinteket, a pH és aciditási viszonyokat stb.

A BHM folyamatok mikroorganizmusai: A BHM folyamatokban szerepet játszó baktériumokra és ősbaktériumokra jellemző az igen széles ökológiai valencia a pH tekintetében, ahol toleranciájuk akár több nagyságrendet is átfog. Ezt azonban általánosságban nem mondhatjuk el a hőmérséklet igényükről, amely többnyire szűk tűréssű jelleget mutat.

Az *Acidithiobacillus ferrooxidans*, a legkorábban leírt és leginkább kutatott faj a fémszulfidokat oxidálni képes baktériumok között. Az *Acidithiobacillus ferrooxidans* obligát autotróf (kizárólag szervesetlen anyagokon növekedni képes mikroorganizmus) faj, amely az energiát a Fe(II) ionok oxidációjából nyeri, illetve képes oxidálni az elemi kén, tioszulfátot, tri- és tetrationátokat, szulfidot és a hidrogént. A következő ércek oxidációjánál írták le eddig az *Acidithiobacillus ferrooxidans*-t, mint domináns fajt: arzenopirit (AsFeS), bornit (Cu_5FeS_4), kalkozin (Cu_2S), kalkopirit (CuFeS_2), kovellit (CuS), enargit ($3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{As}_2\text{S}_5$), galenit (PbS), millerit (NiS), auripigment (arszenikon) (As_2S_3), pirit (FeS_2), szfalerit (ZnS), wurtzit (ZnS), tetrahedrit ($\text{Cu}_8\text{Sb}_2\text{S}_7$). Azt is megfigyelték, hogy az *Acidithiobacillus ferrooxidans* kénvegyületek jelenlétében hajlamos finom kén lerakódásokat létrehozni a sejt felszínén, amelyek közvetlenül berakódnak a sejt fal anyagába. Mivel ez a mikroorganizmus többnyire magas fémtartalom mellett él és szaporodik, így fémtoleranciája magas a fémkationokra nézve, kivéve az ún. oxianionokat (mint amilyen a molibdat).

Az *Acidithiobacillus thiooxidans* fajt már a XX. század 20-as éveiben leírták és közismert róla, hogy obligát autotróf baktérium, amely különböző kénvegyületek jelenlétében képes szaporodni (elemi kén, tioszulfát, tetrationát). Növekedését a következő ásványi anyagokon figyelték meg: kovellit, arzenopirit, szfalerit és wurtzit. (A piritet

nem oxidálja). Meglehetősen ubikviter (mindenütt megtalálható) előfordulású faj, izolálták már talajból, kénes lerakódásokból, és bányászati hulladékokból is.

A *Thiomonas cuprina* fajt izlandi kénes gejzír lerakódásból és német urániumbánya hulladékából is kimutatták. A *Thiomonas* rend újkeletű, és azokat a fakultatív autotróf taxonokat tartalmazza, amelyek korábban a *Thiobacillus* rendbe tartoztak. Gram negatív, fakultatív kemolitotróf és mixotróf fajok, mérsékelt savtűréssel, melyek képesek növekedést mutatni a következő fémszulfidokon: arzenopirit, galenit, szfalerit, kalkopirit, és az elemi kénen.

A BHM technológiákban azonosított *Leptospirillum spp.* fajok obligát acidofilok, pH 4,0 felett nem szaporodnak, illetve aerob körülményeket igényelnek növekedésükhöz és aktivitásukhoz. Oxidálni képesek a piritet, szfaleritet, kalkopiritet. A génusz képviselőit rendre azonosították BHM technológiákból, miközben ezek a fajok a fémeket, és a társbaktériumok pedig a kénvegyületeket oxidálták.

Összegezve, a BHM folyamatokban az acidofil mikroorganizmusok energiát nyernek a Fe(II) és a szulfidok oxidációjával, miközben megbontják a szulfid kristályszerkezetét. A kevert tartályos és prizmás reaktorokban előforduló fajcsoportokról adtak összefoglalót Watling és társai (2010).

A fémtolerancia kérdése: A BHM folyamatok tekintetében az egyik legfontosabb kérdés annak az oldatnak a kémiai összetétele, illetve változásai, amelyben ezek a mikrobiológiai, fizikai-kémiai és kémiai folyamatok zajlanak. Mindenképpen számolnunk kell azzal, hogy a BHM folyamat előre haladásával az oldat betöményedik, kation és anion koncentrációja folyamatosan növekszik (mivel többnyire többszörös recirkulációval zajlik a technológia). Kevert tartályreaktorokban beszámolnak Zn: 65, Fe: 60, Cu: 35, Ni: 25, As: 20, Co: 5, Mg <1, és SO_4^{2-} : 145 g/l-es koncentrációk kialakulásáról is. A magas ionerősségű oldatokban kivételes környezeti stressznek tesszük ki a mikroorganizmusokat (Watling 2011).

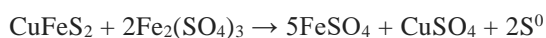
A prizmás BHM technológiák esetében mások az ionerősségek és a csurgalékvizekben kialakuló fémkoncentrációk, de nem szabad megfeledkeznünk arról sem, hogy ezek térbeli gradiensek mentén, mozaikos kiterjedésben jelentkeznek. A prizmás BHM csurgalékvizeiben megjelenő fémkoncentrációk a következők (g/l egységben: Fe: 25, Al: 25, Zn: 23, Mg: 10, Cu: 6, Ni: 5, As: 8, Co <1, SO_4^{2-} : 130)

Igényelt tápanyagok: A szulfidos ásványokból történő fémkivonás során alkalmazott mikroorganizmusok mind kemolitotróf baktériumok (és ősbaktériumok), ami azt jelenti, hogy növekedésükhöz nincs szükség szervesanyagokra. Az optimális növekedési sebesség eléréséhez és fenntartásához azonban számos esetben találkozunk azzal, hogy a BHM rendszerekhez vas- és kénvegyületeket adagolnak (vizes oldat formájában), amelyet esetenként még ammóniumsókkal, foszfát-forrással és magnézium adalékokkal egészítenek ki.

Oldott oxigén és széndioxid ellátás: Az elegendően magas (2-4 mg/l) oldott oxigénszint a BHM folyamatok

hatékony megvalósításának az egyik alapfeltétele. Ezt laboratóriumi és félüzemi léptékben biztosítani lehet levegőztető, keverő és rázóberendezések alkalmazásával. Az oxigén szint biztosításnál a problémát elsősorban a prizmás BHM rendszerekben figyelhetjük meg, amikor is az ellenáramban érkező recirkuláltatott csurgalékvizet kell fellevegőztetni. Ez gyakran nem egyszerű, hiszen az oxigénátadási folyamatokat számos tényező befolyásolja (porozitás, áramlási sebességek, biomasza aktivitás, stb.), amelyek a prizma belsejében térben is változnak, továbbá időbeli dinamikájuk is van, a BHM folyamatok előre haladtával.

Oxigénnel jól ellátott környezetben az oxidáns tipikusan a Fe(III) és a szulfidos ásványok esetén a szulfidok elemi kénné oxidálódnak, miközben a fémion felszabadul, oldatba megy. Ilyen pl. az ún. kalkopirités reakció.



Hozzá kell tenni, hogy a szulfidos ásványok között a pirit kivétel, mivel itt az oxidáció nem elemi ként, hanem szulfátot eredményez:



Sok olyan baktériumot is leírtak már, amelyek képesek oxidálni akár az elemi ként, akár pedig a politionátokat, amely bioreakciók szulfát képződéséhez vezetnek, így a közeget kellően lesavanyítják a BHM technológia számára.

Amennyiben az oxigén csak korlátozottan van jelen a közegben, úgy bizonyos acidofil organizmusok képesek a Fe(III) redukciójára is, ahogyan az ismert, az említett *At. ferrooxidans* esetében is leírták. A fajról ismert, hogy képes a molibdén(VI) és a réz(II) redukciójára is, elemi ként használva elektrononorként a folyamathoz. A vas(III) redukciójának környezeti feltételeit vizsgálták heterotróf és oxigén limitált környezetben, és azt találták, hogy ezt a reakciót a *Sulfobacillus (S.) thermosulfidoxidans*, *S. acidophilus* és az *Acidimicrobium ferrooxidans* fajok realizálták a leghatékonyabban (*Bridge és Johnson 1998*).

Bármilyen rendszerű is a BHM technológia, nagy mennyiségű oxigénbevitelt követel meg. A levegőellátás minden esetben a legnagyobb üzemeltetési költségelem. Az oxigénellátás intenzitása a szulfidoxidáció függvénye. A nagyléptékű Wiluna bánya (Ausztrália) prizmás rendszereibe 8 tonna levegőt kellett bejuttatni, minden tonna koncentrátumra számolva, miközben az oxigénhasználási arány 25% körül mozgott.

A pH: A pH beállítása a BHM folyamat indításakor és folyamatos monitorozása elengedhetetlen a megfelelő folyamatszabályozáshoz. Az alkalmazott baktériumok többnyire erősen acidofilek, (a növekedésük optimuma a pH 2,0-3,5 közötti tartományban van). A vas- és a szulfidoxidációs folyamatok a pH csökkenésének irányába hatnak, azt is mondhatnánk, hogy a baktériumok „megteremtik maguknak” az optimális létfeltételeket. Amennyiben azonban a közeg túlzottan lesavanyodik, pH 2,0 alá esik, az egyik kulcsszereplő baktérium (*T. ferrooxidans*) aktivitása

már gátlást szenved. Ez, egy hosszabb pH adaptációs folyamat alkalmazásával enyhíthető probléma.

A hőmérséklet szerepe: A BHM folyamatokban szereplő mikroorganizmus kultúrák hőmérséklet igénye a 28-35 °C intervallumban változik, bár ettől számos kivétel is létezik (pl. extrém termofilok hőtűrése). Az alacsonyabb hőmérsékleteken a fémkioldás sebessége csökken a bakteriális aktivitás csökkenésével, azonban korábbi vizsgálatokban megfigyelték, hogy a réz, a kobalt, a nikkelt és a cinket még 4 °C-on is mobilizálható volt bakteriális közvetítéssel (*Ahonen és Tuovinen 1989*). A hőmérséklet változásainak a prizmás BHM-ben a kialakuló mikroorganizmus közösség sokkal inkább kitett, mint a kevert tartályreaktoros rendszerekben, ahol könnyebben lehet a folyamatokat szabályozni. A hőmérséklet akkor merülhet fel problémaként, ha a prizmában lévő szilárdanyag magas szulfid tartalmú, amelynek következtében a BHM beindításakor hirtelen (néhány hét alatt bekövetkező) hőmérsékletnövekedés (20-50 °C nagyságú ΔT) katasztrofális következményekkel járhat a kialakuló bakteriális közösségre (*Shiers és társai 2015*).

Az általános tapasztalatok szerint a prizma hőmérsékletét nehéz szabályozni, pusztán néhány üzemeltetői ökol-szabály ismeretes. Az egyik tényező, amivel a kialakuló hőmérsékletet közvetve befolyásolni lehet, az a prizma magassága. A gyakorlati megfigyelések alapján általában azt mondhatjuk, hogy a prizma magasságának a négyzetgyökével arányos a hőmérséklet emelkedése. Természetesen mindezt befolyásolja még a prizmában lévő érc pirit tartalma, a szulfidoxidációs sebesség, az öntözés intenzitása és a helyi klimatikus viszonyok is.

Aciditás, a savas környezet és a redoxipotenciál szerepe: A BHM baktériumokat történetileg a savas bányacsurgalékvizekből írták le először. A szisztematikusan vizsgált pH/növekedési sebesség függvények tanúsága szerint minden fajnak megvan a pH „ablaka”, azaz az a pH tartomány, amely alatt, vagy felett nem növekszik. Az aciditás érzékenység és az érzékenység az aciditás változásaira, igen eltérő az egyes BHM fajok tekintetében. Laboratóriumi tesztekben pl. a pH hirtelen csökkentése a pH 1,5-ről a pH 1 értékre teljes mértékben megszüntette az *At. ferrooxidans* pirit oxidációját, de nem befolyásolta a *Sulfobacillus spp.* hasonló aktivitását (*Yahja és Johnson 2002*).

Ásványi összetétel és részecskeméret: A feldolgozni kívánt érc (vagy hulladék, meddő, stb.) összetétele kritikus eleme a folyamatszabályozásnak és a BHM technológia kiválasztásának. A magas karbonát tartalmú ércek eleve problémát jelentenek, lévén magas pufferkapacitásuk miatt igen nehéz, esetenként lehetetlen a pH-t a savas tartományba tolni. A BHM mikroorganizmusok növekedéséhez szükséges alacsony pH értéket megkísérelhetjük sav hozzáadásával megvalósítani, azonban ez gipszcsapadék kiválásával járhat (a porozitás csökken), és a vegyszeradagolás megnöveli az üzemeltetési költségeket. Minden esetben törekedni kell a lehető legnagyobb fajlagos felület elérésére (ami még hidraulikailag kezelhető), amivel nagyobb biomaszát és magasabb fémkitermelési hozamokat tudunk elérni. Ebben a tekintetben nehéz általánosítható következtetéseket levonni. A szakmai vélemény az, hogy

az optimális átlagos részecskeméret (a kevert tankreaktoros BHM technológia esetében) 42 µm körül lehet.

A kevert tartályos BHM reaktorokban bizonyos határig elérhető a fajlagos felület növelése a zagysűrűség növelésével, azonban ennek határt szabnak az adott berendezés fizikai korlátai, továbbá az, hogy a nagyobb zagysűrűség magasabb koncentrációban oldunk ki olyan fémeket, amelyek gátolják a bakteriális növekedést és aktivitást.

Toxikus nehézfémek: A szulfidos ásványokból történő BHM folyamatok eredményeképpen majdnem minden esetben kioldódnak nehézfémek is a mosóoldatba. A BHM organizmusok, és különösen a *Thiobacillus* génusz tagjai azonban jól tolerálják a toxikus nehézfémeket. Ebben a tekintetben egymásnak ellentmondó adatokat találhatunk, de beszámolnak akár 50 g/l-es nikkellel, 55 g/l rézzel és 112 g/l cink koncentrációkat toleráló BHM baktériumokról (*Bosecker 1997*). Több szerző is beszámol arról, hogy egyes BHM törzseket lassan és fokozatosan adaptálni lehet a magas toxikus nehézfém koncentrációkhoz.

Az arzén toxicitásának kiemelt szerepe van a biooxidációs BHM technológiák esetén, amikor is aranyat próbálnak előállítani arzenopirit koncentrátumból. Beszámolnak olyan arzenopiritet zagykísérletről kevert tartályreaktoros rendszerben, ahol a 40%-os (s/s) zagyhoz, pH 0,5 értéken (!) sikerült baktériumokat adaptálni, ahol az arzén koncentrációja elérte a 27 g/l-es értéket, míg a vas 90 g/l koncentrációja volt (*Hackl és társai 1992*).

A BIOXTM BHM folyamat fejlesztése során is számos arzéntolerancia vizsgálati eredmény született. Két év folyamatos félüzemi kísérletezés eredményeképpen sikerült a szükséges tartózkodási időt 12 napról 3,5 napra lecsökkenteni, 13 g/l-es arzénkoncentráció mellett (*Van Aswegen és társai 1988*). Ehhez hasonló sikerekről számoltak be a Bacox folyamat fejlesztői, amikor sikerült elérni a folyamatos BHM folyamat fennmaradását a 25 g/l-es arzén koncentráció mellett (*Williams 1997*).

A kobalt esetében ismert, hogy a BHM organizmusok képesek tolerálni az 5 g/l-nél magasabb kobaltkoncentrációkat, megjegyezve azt is, hogy a folyamatos rátáplálású reaktorokban a folyamat kb. háromszor olyan gyorsan lezajlott, mint a szakaszos üzemi kísérletekben (*D'Hughes és társai 1997*).

A réztoleranciáról fontos adat, hogy magas hőmérsékletű BHM reaktorokban sikerült kimutatni a hatékony bakteriális anyagcserét még a 36 g/l-es rézkoncentrációk mellett is, illetve adaptációval ezt meg lehetett emelni 45 g/l-es értékre (*Du Plessis és társai 2007*).

Egyéb vízminőségi makrokomponensek: A sikeres BHM technológia egyik legfontosabb szabályozni szükséges tényezője a vizes közeg összetétele. Az anionokat illetően itt is kétségtelenül kiemelhető a szulfát szerepe, koncentrációja, illetve annak változásai a folyamat során. Tipikusan előforduló szulfát koncentrációk a kevert tartályreaktoros rendszerekben; 145 g/l, illetve a 130 g/l a prizmás BHM elrendezésben. Laboratóriumi léptékű kísérletekben megfigyelték, hogy a sejtosztódás sebessége a felére csökkent, amikor a mezofil fajközösséget adaptálni

próbálták a 40 g/l-es szulfátkoncentrációhoz (*Shiers és társai 2005*). A szulfát koncentráció alakulását tehát mindenképpen monitorozni szükséges, illetve finombeállítását a recirkulációs arányok (vagy a tartózkodási idő) szabályozásával szükséges elvégezni.

A klorid megjelenése a csurgalékvizekben, vagy a tartályreaktorban előnytelenül befolyásolja a BHM folyamat lezajlását. Különösen igaz ez a Fe(II) oxidációjára és kevésbé a kén-oxidációra (*Gahan és társai 2010*). Több, ám egymásnak sok esetben ellentmondó beszámolót olvashatunk a BHM organizmusok sótoleranciájáról, a felső határ kb. 100-120 g/l-es oldott sómennyiség körül lehet. Ismert olyan beszámoló is, amely a *Leptospirillum ferriphilum* fajjal extrém környezeti tolerancia körülmények között zajlott BHM folyamatot ír le. Ebben az esetben Cd²⁺: 0,5; Cu²⁺: 3,75; Pb²⁺: 0,2; Zn²⁺: 92; Na⁺: 6,4; Cl⁻: 5,5 és SO₄²⁻: 154 g/l-es koncentrációk mellett az összes oldott anyag koncentrációja 393,8 g/l-es volt, miközben sikerült elérni a 78%-os réz, és 70%-os cink kinyerési határfokot (*Patel és társai 2012*).

A fluorid jelenléte a reaktorvizekben még problematikusabb, mint a kloridé. A 0,5 g/l-nél magasabb fluoridkoncentrációk már gátolják, és/vagy jelentősen csökkentik a BHM mikroorganizmusok működését. A fluoridhatás csökkentésének lehetséges módja, amikor a meddőből (ércből, stb.) a fluorid mellett jelentős mennyiségű alumínium vagy vas oldódása is megvalósul, mivel ezzel komplexképződés indul meg (*Corbillon és társai 2008*).

Nitrát gátlás is felléphet a BHM folyamatok során, főleg a kezelt anyag összetételétől. Laboratóriumi léptékben végzett inhibíciós kísérletekben igazolták, hogy az *At. ferrooxidans* vas(II) oxidációjának reakciósebességét a 6 g/l-ben alkalmazott NaNO₃ közel 40%-al csökkentette, és a 8 g/l-es koncentráció pedig teljesen leállította. A megítélés szerint a nitrát inkább a vas(II), mintsem a kén-oxidációját gátolja, azonban az adaptációs folyamatok tekintetében lényegi különbség mutatkozott mezofil és az enyhén termofil baktériumok tekintetében, mivel csak ezek (de az ösbaktériumok nem) voltak képesek alkalmazkodni a nitrát jelenlétéhez. Az adaptációs időszak tartama elérte a 12 hetet (*Shiers és társai 2014*).

Fémkioldás biológiai úton más mechanizmusokkal és anyagokkal

A vizes közeg savasodását nemcsak a redukált állapotú szervetlen kénvegyületek (szulfidok, tioszulfátok, poliszulfátok, stb.) mikrobiális oxidációja okozhatja. Számos olyan bakteriális vagy általánosságban mikrobiális anyagcsereutat ismerünk, amely szervetlen savak képzéséhez vezet. A kénsavat és kénessavat a jólismert és többszörösen leírt *Acidithiobacillus* fajokon kívül képes a *Thiothrix* és a *Beggiatoa* fajokon kívül néhány gomba is termelni.

Salétromsavat és salétromos savat ammónium és nitróxidáló szervezetek, esetenként heterotróf nitrifikálók is előállítanak. Szénsavat is nagyszámú mikroorganizmus termel, amikor is a széndioxid lép reakcióba a vízzel, azonban a szénsav annyira gyenge sav, hogy a karbonátos kőzetek kivételével elhanyagolható a szerepe a BHM folyamatokban.

Ezzel tehát összefoglalóan azt mondhatjuk, hogy a kénsav az a sav, amely a legfőbb szerepet játssza a BHM technológiákban. A mikrobiális anyagcsere folyamatok során képződött kénsav felelős azért az alacsony pH tartományért, amely lehetővé teszi a különböző fémek kioldását a kőzetekből, meddőkből és szilárd hulladékokból.

Külön említést érdemel a szerves-fémvegyületek BHM kitermelésének kérdése. A magasabb széntartalmú palakőzetekben ugyanis számos olyan fém-porfirin vázban kötött fémeket találhatunk (Ni, Pb, Co, Cu, Mg, Zn, V, Al, Cr) amelyek kitermelése számos helyén a világnak BHM módszerekkel történik. Az egyik legnagyobb feketepalás lelőhelye az ilyen fémeknek Kupferschiefer bányában található (Lengyelország, Lublin közelében, illetve átnyúlva Németország területére is), ahol jelentős mennyiségű réz (0,6%) és ezüst (egészen 600 ppm-ig) rejlik a meddőben (Kamradt és társai 2012).

A szerves metalloidek biológiai bontására képes baktériumok közül többet azonosítottak: *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Aeromonas*, *Brevibacillus*, *Microbacterium* és *Bacillus* törzseket (Matlakowska és Sklodowska 2009). Valamennyi vizsgált baktérium képes volt egyedüli szénforrásként a feketepalát hasznosítani, és számos közülük kimutathatóan képes volt a metalloporfirinek bontására is. A laboratóriumi léptékű kísérletek 24-30 napig tartottak. Összességében elmondható, hogy a feketepalás kőzetekben aerob és anaerob heterotrófokat, mint amilyenek a szulfátredukáló baktériumok, fermentációra képes törzseket, kemoautotróf baktériumokat – vas(II) és kénoxidáló baktériumokat –, továbbá metanogén törzseket lehetett kimutatni (Petsch és társai 2005).

ÖSSZEFOGLALÁS

Közleményünkben áttekintettük a BHM folyamatokra ható környezeti tényezőket. A környezetbarát, alacsony energiafelhasználású fémkitermelés technológiája várhatóan előtérbe fog kerülni nemcsak a fejlődő országokban, hanem Európában is, ahol a letermelt bányákban nagymennyiségű, és viszonylag magas fémtartalmú ércek, meddők és egyéb ipari hulladékok vannak, amelyek a jövő ipari nyersanyagáiként lesznek hasznosíthatók a BHM technológia segítségével.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A bemutatott kutatás A KFI_16-1-2017-0471 számú projekt a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, a VÁLLALATI KFI_16 pályázati program finanszírozásában valósult meg. Köszönettel tartozunk továbbá a VTK Innosystem Kft. munkatársainak, akik konzorciumi tagként segítettek a munkánkat, a füzemi léptékű berendezés tervezésével, fejlesztésével és üzemeltetésével.

IRODALOMJEGYZÉK

Ahonen L., Tuovinen, O.H. (1989). Effect of temperature on the microbiological leaching of sulphide ore material in percolators containing chalcopyrite, pentlandite, sphalerite, pyrrhotite as main minerals. *Biotechn. Lett.* 11. pp. 331-336. <https://doi.org/10.1007/BF01024513>

Bosecker, K. (1997). Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiol. Rev.* 20, pp. 591-604. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1997.tb00340.x>

Bridge, T.A.M., Johnson, D.B. (1998). Reduction of soluble iron and reductive dissolution of ferric-iron containing minerals by moderately thermophilic iron-oxidizing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, pp. 2181-2186. <https://doi.org/10.1128/AEM.64.6.2181-2186.1998>

Corbillon, M.S., Olazabal, M.A., Madariaga, J.M. (2008). Potentiometric study of aluminium fluoride complexation equilibria and definition of the thermodynamic model. *J. Solut. Chem.* 37, pp. 567-579. <https://doi.org/10.1007/s10953-008-9257-3>

D'Hughes, P., Cezac, P., Cabral, T., Battaglia, F., Truong-Meyer, X.M., Morin, D. (1997). Bioleaching of a cobaltiferous pyrite: A continuous laboratory-scale study at high solids concentration. *Miner. Eng.* 10, pp. 507-527. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00029-0](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00029-0)

Du Plessis, C.A., Batty, J.D., Dew, D.W. (2007). Commercial applications of thermophile bioleaching. In *Biomining*; (Eds.: Rawlings, D.E., Johnson, D.B.) Springer-Verlag. Berlin, Germany. pp. 57-80. https://doi.org/10.1007/978-3-540-34911-2_3

Gahan, C.S., Sundkvist, J.E., Dopson, M., Sandström, Å. (2010). Effect of chloride on ferrous iron oxidation by a *Leptospirillum ferriphilum* dominated chemostat culture. *Biotechnol. Bioeng.* 106, pp. 422-431. <https://doi.org/10.1002/bit.22709>

Hackl, R.P., Wright, F.R., Bruynesteyn, A. (1992). Bacteria for Oxidizing Multimetallic Sulphide Ores. US Patent 5,089,412, 18 February 1992.

Jadhav U.U., Hocheng, H. (2013). A review of recovery of metals from industrial wastes. *J. of Achievements in Mat. and Manuf. Engin.* Vol.54. Issue 2. pp. 159-167.

Kamradt, A., Borg, G., Schaefer, J., Kruse, S., Fiedler, M., Romm, P., Schippers, A., Gorny, R., Bois, M. (2012). An integrated process for innovative extraction of metals from Kupferschiefer mine dumps, Germany. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cite.201200070>

Kelly, D.P., Wood, A.P. (2000). Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology.* 50(2). pp. 511-516. <https://doi.org/10.1099/00207713-50-2-511>

Mahajan, S., Gupta, A., Sharma, R. (2017). Bioleaching and Biomining. In: Singh, R. (eds.) *Principles and Applications of Environmental Biotechnology for a Sustainable Future.* Applied Environmental Science and Engineering for a Sustainable Future. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-1866-4_13

Matlakowska, R., Sklodowska, A. (2009). The culturable bacteria isolated from organic-rich black shale potentially useful in biometallurgical procedures. *J. Appl. Microbiol.* 107, pp. 858-866. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2009.04261.x>

Mishra, D., Kim, D.-J., Ahn, J.-G., Rhee, Y.-H. (2005). Bioleaching: A microbial process of metal recovery; A review. *Metals and Mater. Intel.* Vol. 11. pp. 249-256.

Patel, B.C., Tipre, D.R., Dave, S.R. (2012). Optimization of copper and zinc extraction from polymetallic bulk concentrate and ferric iron bioregeneration under metallic stress. *Hydrometallurgy* 117-118, pp. 18-23. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.01.005>

Peterson, J. Dixon, D.G. (2007). Modelling and Optimization of Heap Bioleach Processes. In: Rawlings D.E., Johnson D.B. *Biomining*. Springer Verlag, Berlin. pp. 153-175. https://doi.org/10.1007/978-3-540-34911-2_8

Petsch, S.T., Edwards, K.J., Eglinton, T.I. (2005). Microbial transformations of organic matter in black shales and implications for global biogeochemical cycles. *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.* 219, pp. 157-170. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2004.10.019>

Romano, P., Blazquez, M.L., Alguacil, F.J., Munoz, J.A., Ballester, A., Gonzalez, F. (2001). Comparative study on the selective chalcopyrite bioleaching of a molybdenite concentrate with mesophilic and thermophilic bacteria. *FEMS Microbiology Letters*. 196. pp. 71-75. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2001.tb10543.x>

Shiers, D.W., Blight, K.R., Ralph, D.E. (2003). Sodium sulphate and sodium chloride effects on batch culture of iron-oxidising bacteria. *Hydrometallurgy*, 80, pp. 75-82. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.07.001>

Shiers, D.W., Ralph, D.E., Watling, H.R. (2014). The effects of nitrate on substrate utilisation by some iron(II)- and sulfur-oxidising Bacteria and Archaea. *Hydrometallurgy* 150, pp. 259-268. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.07.009>

Shiers, D.W., Maree, M.D., Collinson, D.M., Watling, H.R., Hosken, T., Ingram, G.D. (2015). Use of a dynamically controlled column to assess the impact of temperature on copper extraction and microbial activity during copper sulfide bioleaching. In: *Proceedings of the Goldschmidt 2015 25th Anniversary*, Prague, Czech Republic, August 16-21., 2015..

Schippers, A., Hedrich, S., Vasters, J. (2013). Biomining: Metal Recovery from ores with microorganisms. *Adv. in Biochem. Engin. and Biotechnol.*

https://doi.org/10.1007/10_2013_216

Shing, A.L., Singh, S.K., Rajkumar, B. (2000). Removal of Cu by *Pseudomonas aeruginosa* from polluted water of Barakar River, Dhanbad, Bihar, India.. *Indian Journal of Environmental Geochemistry*. 3. pp. 7-9.

Yahya, A., Johnson, D.B. (2002). Bioleaching of pyrite at low pH and low redox potentials by novel mesophilic Gram-positive bacteria. In: *Hydrometallurgy*, Vol. 63, No. 2, 01.02.2002 p. 181-188. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(01\)00224-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00224-9)

Van Aswegen, P.C., Haines, A.K., Marais, H.J. (1988). Design and operation of a commercial bacterial oxidation plant at Fairview. In *Proceedings of the Randol Gold Conference*, Perth, Australia, 28 October–1 November 1988. pp. 144-147.

Vera, M., Schippers, A, Sand, W. (2013). Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation—part A. *Appl Microbiol Biotechnol* 97, pp. 7529-7541. <https://doi.org/10.1007/s00253-013-4954-2>

Watling, H.R., Watkin, E.L.J., Ralph, D.E. (2010). The resilience and versatility of acidophiles that contribute to the bioassisted extraction of metals from mineral sulphides. *Environ. Technol.*, 31, pp. 915-933. <https://doi.org/10.1080/09593331003646646>

Watling, H. (2011). Adaptability of biomining organisms in hydrometallurgical processes. In *Biohydrometallurgical Processes: A Practical Approach*; Santos Sobral, L.G., Monteiro de Oliveira, D., Gomes de Souza, C.E., Eds.; CETEM/MCTI: Rio de Janeiro, Brazil, pp. 39-70.

Williams, T.L. (1997). Factors affecting bacterial population dynamics at the Youanmi bacterial oxidation plant. In *Biotechnology Comes of Age*; Australian Minerals Foundation: Glenside, SA, Australia, 1997.

A SZERZŐ



FLEIT ERNŐ biológus diplomáját 1981-ben szerezte az ELTE TTK, majd 1989-ben egyetemi doktori fokozatot szerzett a debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetemen. PhD fokozatát 2003-ban nyerte el a Debreceni Egyetem Környezettudományi szakán. Fő kutatási területei a szennyvíztechnológiai fejlesztések, a környezeti kockázatelemzés és a környezeti mikrobiológia.