



Biologowanie metali ciężkich z odpadów pogalwanicznych przy neutralnym pH środowiska, w obecności bakterii produkujących biosurfaktanty

*Ewa Karwowska, Dorota Andrzejewska-Morzuch
Politechnika Warszawska*

1. Wstęp

Jednym ze źródeł zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi są osady i szlamy powstające w przemyśle galwanizerskim. Zawartość metali w tego rodzaju odpadach sięga 45%. Ilość odpadów pogalwanicznych powstających rocznie w krajach UE szacuje się na około 150 tys. ton [13].

Ze względu na silne właściwości toksyczne odpadów galwanizerskich prowadzone są liczne badania mające na celu opracowanie metod ich stabilizacji i ograniczenia uwalniania do środowiska zawartych w nich zanieczyszczeń. Proponowane rozwiązania dotyczą między innymi zastosowania substancji asfaltowych [3], cementujących matryc na bazie krzemianu wapnia i sulfoglinianu [6] oraz stabilizacji z użyciem jako spoiwa lotnych popiołów [19]. Metody te są stosunkowo mało skuteczne ze względu na możliwość wtórnego uwalniania metali do środowiska na skutek naturalnej erozji lub działalności mikroorganizmów.

Odpady pogalwaniczne mogą stanowić źródło odzysku metali ciężkich, zwłaszcza występujących w znacznych ilościach. Klasyczna metoda uwalniania metali z osadów galwanicznych obejmuje ich ekstrakcję z użyciem kwasu, a następnie wymianę jonową [11]. Często stosowanym czynnikiem ługującym metale jest kwas siarkowy [18].

W przypadku wielu typów odpadów, takich jak osady ściekowe, popioły, zużyte katalizatory itp. wykazano przydatność metod mikrobiologicznego ługowania do usuwania z nich metali ciężkich. Najczęściej

wykorzystuje się w tym celu bakterie utleniające zredukowane związki siarki z wytworzeniem kwasu siarkowego lub grzyby pleśniowe produkujące kwasy organiczne, zaś sam proces bioługowania prowadzony jest w warunkach obniżonego pH [8]. Istnieją również wyniki badań dotyczących możliwości prowadzenia procesu bioługowania w środowisku alkalicznym [15].

W niniejszej pracy podjęto próbę oceny możliwości usuwania metali z odpadów pogalwanicznych przy neutralnym pH hodowli ługującej, zawierającej zarówno bakterie utleniające zredukowane związki siarki, jak i drobnoustroje wytwarzające biologiczne substancje powierzchniowo czynne (BSPC).

2. Metodyka badań

W badaniach wykorzystano próbki trzech szlamów pogalwanicznych, zróżnicowanych pod względem uziarnienia, uwodnienia oraz zawartości metali ciężkich, oznaczonych jako C, L i H (tabela 1).

Wielkość ziaren odpadów wynosiła 1–2mm, jedynie w próbce H występowało 20% aglomeratów o średnicy 10mm. Odpad H wykazywał też najwyższe uwodnienie – 80,78%, podczas gdy uwodnienie pozostałych dwóch próbek wynosiło odpowiednio: dla L – 61,64%, dla C – 53,38%.

Tabela 1. Zawartość metali w badanych odpadach pogalwanicznych

Table 1. Heavy metal content in tested galvanic wastes

Rodzaj odpadu	Zawartość metali [mg/kg odpadu]					
	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	Cr
L	2308,3	1031,0	1013,0	3,2	27974,0	39,7
C	2186,4	1281,0	1189,3	4,0	38349,6	60,9
H	22081,8	2728,8	6485,0	1136,8	38126,5	685,6

Jako roztwory ługujące zastosowano hodowlę bakterii kwasolubnych oraz mieszaninę hodowli bakterii kwasolubnych i hodowli bakterii wytwarzających BSPC.

Hodowlę bakterii kwasolubnych, stanowiącą jeden z roztworów ługujących, uzyskano dodając 1% siarki pylistej do mieszaniny ścieków z osadem czynnym i inkubując w warunkach wytrząsania (120 rpm), w temperaturze $22^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$, do uzyskania pH 2. Obecność utleniających

siarkę bakterii *Acidithiobacillus thiooxidans*, potwierdzono metodą PCR. Zawartość jonów siarczanowych, oznaczona z użyciem spektrofotometru DR2800 HACH-LANGE, wynosiła 2078 mg/l.

Hodowlę bakterii wytwarzających BSPC, z gatunków *Bacillus cereus* oraz *B. subtilis*, prowadzono w podłożu zawierającym: Na_2HPO_4 – 6g/l, KH_2PO_4 – 3 g/l, NaCl 0,5 g/l, ekstrakt drożdżowy, skrobię, pepton – po 0,25 mg/l, olej roślinny – 2 ml/l. Hodowlę prowadzono w warunkach wytrząsania (120 rpm), w temperaturze $22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, przez 10 dni, uzyskując zawartość BSPC około 15 mg/l. Stężenie BSPC oznaczano metodą kolorymetryczną z błękitem metylenowym [16].

Po zmieszaniu ww. hodowli w proporcji 1:1 uzyskano drugi z roztworów ługujących, o pH 6,5 i zawartości BSPC na poziomie 7 mg/l.

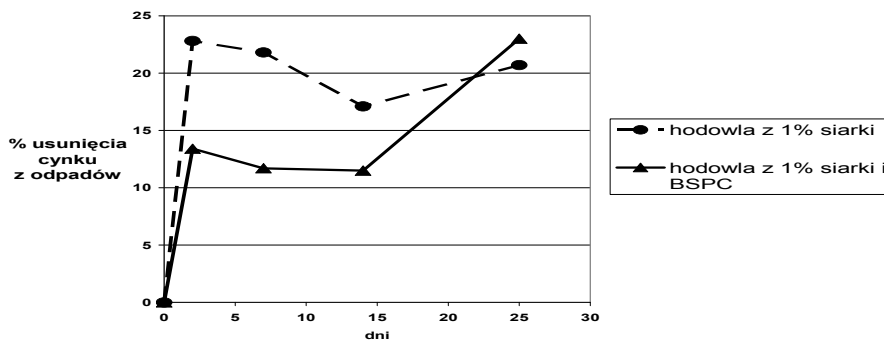
Proces bioułogowania prowadzono w kolbkach zawierających 150 ml roztworu ługującego i 10g odpadu, w warunkach wytrząsania (120 rpm) przez 25 dni, w temperaturze pokojowej, pobierając próbki do analiz kontrolnych po 2, 7, 14 i 25 dniach, zaś dla odpadu C – dodatkowo po 40 dniach doświadczenia. Wariant kontrolny stanowiły próbki odpadu umieszczone w wodzie wodociągowej. Oznaczenie zawartości metali w roztworze wykonywano metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Monitorowano również zmiany pH hodowli ługujących.

3. Wyniki badań

Przeprowadzone badania pozwoliły na porównanie efektywności usuwania metali w hodowli bakterii kwasolubnych (hodowla z 1% siarki), o pH 2–3 z ich bioułogowaniem w mieszanej hodowli ww. bakterii oraz drobnoustrojów wytwarzających BSPC (hodowla z 1% siarki i BSPC), przy pH 6,5–9. Wartości średnie efektywności bioułogowania dla wszystkich badanych odpadów ilustrują rysunki 1–4.

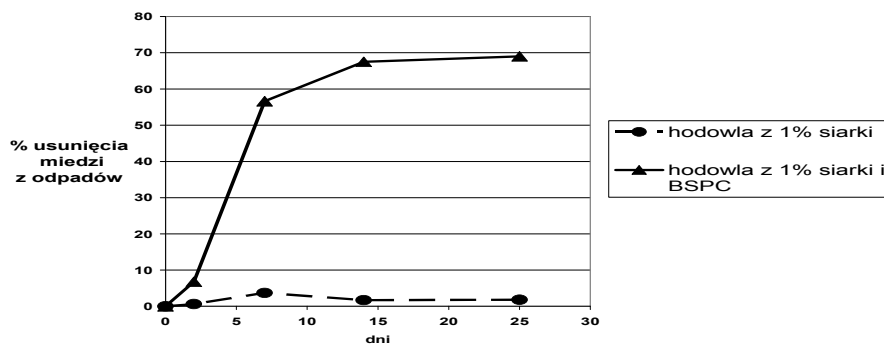
Wydajność bioułogowania ołowiu i niklu w obu hodowlach była bardzo mała i nie przekraczała 5%. Średnia efektywność usuwania cynku po 14 dniach była zbliżona obu typach hodowli, jednakże w środowisku kwaśnym proces zachodził szybciej, osiągając wartość maksymalną już po 2 dniach procesu (rys 1.) Miedź, kadm i chrom usuwane były efektywniej w hodowli zawierającej zarówno bakterie kwasolubne jak i bakterie wytwarzające BSPC (rys. 2, 3 i 4). Uwalnianie metali w próbkach kontrolnych było poniżej 0,5%.

Wydajność usuwania metali z poszczególnych odpadów była bardzo zróżnicowana. Przykładowo, najlepsze efekty uwalniania miedzi i cynku (odpowiednio 100% i 50%) uzyskano dla odpadu H i – po nieco dłuższym czasie – dla odpadu L, natomiast cynk z odpadu L i miedź z odpadu C ługowały się bardzo słabo (poniżej 8%). Dla odpadu H najwyższe wartości stężenia chromu w roztworze zanotowano w początkowym okresie (2–14 dni), podczas gdy dla C i L – między 15 a 25 dniem procesu. Przyczyną była prawdopodobnie zróżnicowana forma w jakiej badane metale występowały w odpadzie.



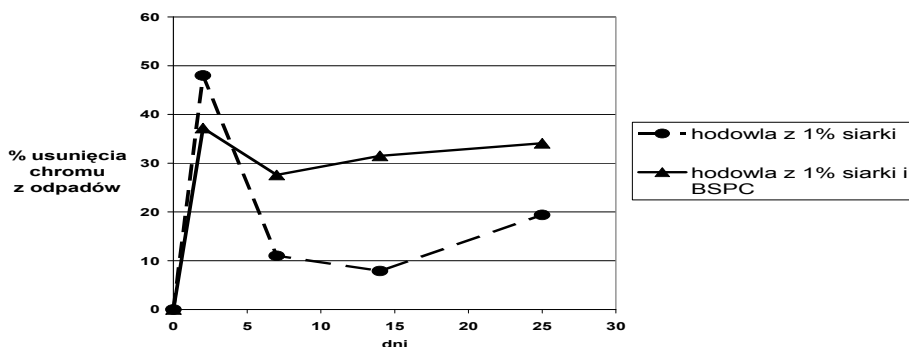
Rys. 1. Bioługowanie cynku z odpadów pogalwanicznych

Fig. 1. Zinc bioleaching from galvanic wastes



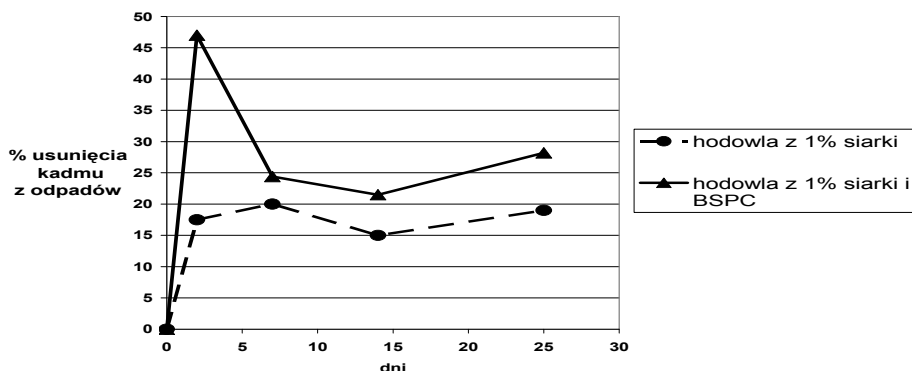
Rys. 2. Bioługowanie miedzi z odpadów pogalwanicznych

Fig. 2. Copper bioleaching from galvanic wastes



Rys. 3. Bioługowanie chromu z odpadów pogalwanicznych

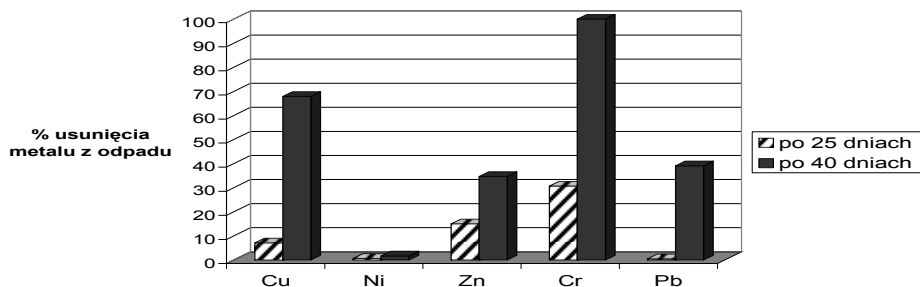
Fig. 3. Chromium bioleaching from galvanic wastes



Rys. 4. Bioługowanie kadmu z odpadów pogalwanicznych

Fig. 4. Cadmium bioleaching from galvanic wastes

W przypadku odpadu C, charakteryzującego się najniższą podatnością na bioługowanie w hodowli z 1% siarki i BSPC, proces przedłużono do 40 dni. Spowodowało to istotny wzrost wydajności uwalniania metali: 2–10- krotny, a w przypadku ołowiu nawet 70-krotny. Jedyne uwalnianie niklu pozostało na niskim poziomie (poniżej 2 %) (rys 5.).



Rys. 5. Wpływ czasu bioługowania na wydajność eliminacji metali z odpadu C
Fig. 5. The influence of the bioleaching time on the effectiveness of metals removal from the waste C

4. Dyskusja i wnioski

Warunkiem efektywnego ługowania mikrobiologicznego metali jest obecność drobnoustrojów ługujących, zwłaszcza bakterii utleniających siarkę lub jej zredukowane związki. Źródłem aktywnej mikroflory może być osad czynny z miejskiej oczyszczalni ścieków [7, 8], który w niniejszej pracy wykorzystano jako jeden z głównych składników hodowli ługującej.

Jako podstawowy czas trwania procesu przyjęto 25 dni. Podobnego czasu wymagało uwolnienie kadmu i litu z zużytych baterii kobalto-litowych przy udziale bakterii *Acidithiobacillus ferrooxidans* [14]. Nieco krótszy czas bioługowania stosował Rejinders [1] do bioługowania metali z popiołów przy użyciu pleśni *Aspergillus niger*, uzyskując ponad 80% eliminacji kadmu, miedzi i cynku.

Jednym z istotnych czynników warunkujących efektywność usuwania metali z odpadów jest pH środowiska [4, 8]. Według Bayat i Sari [2] po 20 dniach bioługowania metali z odpadów pogalwanicznych z użyciem bakterii *A. ferrooxidans* przy pH 2 usunięciu uległo ponad 90% cynku, miedzi i niklu. Zastosowanie kwaśnej hodowli ługującej przez Karwowską [8] pozwoliło na eliminację 13–97% Cu, 16–84% Pb, 36–100% Zn i 15–45% Cr ze szlamów pogalwanicznych.

Badania przeprowadzone w niniejszej pracy wykazały, że zastosowanie dodatku hodowli mikroorganizmów wytwarzających biosurfak-

tanty do hodowli mikroorganizmów kwasolubnych pozwoliło na uzyskanie lepszego efektu bioługowania w porównaniu z hodowlą bez BSPC, pomimo tego, że w przypadku mieszanej hodowli pH było zbliżone do neutralnego. W niniejszych badaniach, w przypadku odpadów L i H po 25 dniach maksymalna wydajność bioługowania miedzi w hodowli z 1% siarki i BSPC sięgała 100% miedzi, przy wartości średniej dla wszystkich badanych odpadów na poziomie prawie 70%. W tym samym czasie średnia wydajność usuwania miedzi w hodowli bez dodatku BSPC nie przekroczyła 10%. W przypadku chromu i kadmu różnice te nie były tak znaczne, jednakże również te metale uwalniane były intensywniej w obecności BSPC. Jedynie cynk był uwalniany szybciej w hodowli o niskim pH, przy zbliżonej końcowej efektywności procesu.

Obecność bakterii wytwarzających biosurfaktanty może być czynnikiem stymulującym efektywnie proces bioługowania. Są to substancje efektywnie działające, biodegradowalne, i znacznie mniej toksyczne w porównaniu z syntetycznymi surfaktantami [1, 5, 7, 10]. Główny mechanizm oddziaływania BSPC polega na hydrofilizacji powierzchni, w zależności od ich położenia na granicy faz ciało stałe – roztwór co ułatwia kontaktu drobnoustrojów z powierzchnią substratu. Mogą one również wpływać na dyspersję samych odpadów. Stwierdzono preferencyjne wiązanie przez surfaktanty monoramnolipidowe takich metali jak ołów, kadm czy rtęć [9]. Podczas usuwania Cd i Zn z zanieczyszczonej gleby obserwowano proces wymiany jonowej pomiędzy metalami ciężkimi a jonami potasu obecnymi w matrycy BSPC [1]. Christofi i Ivshina [5] przypisują surfaktantom anionowym wpływ na desorpcję metali, zaś kationowym – współzawodnictwo z metalami o miejsca wiązania.

Maksymalne wartości eliminacji metali uzyskane w ciągu 25 dni eksperymentu w hodowli zawierającej drobnoustroje utleniające siarkę oraz bakterie wytwarzające biosurfaktanty były wyższe aniżeli w przypadku hodowli bakterii kwasolubnych i z uwzględnieniem zróżnicowanej podatności na bioługowanie poszczególnych odpadów wyniosły: dla miedzi – 7–100%, dla cynku – 4–50%, dla chromu – 30–51%, dla kadmu – 34–72%. Nikiel i ołów były usuwane z odpadu z wydajnością poniżej 5%. Wydłużenie czasu trwania procesu do 40 dni pozwoliło na eliminację z najmniej podatnego na bioługowanie odpadu C – 68% miedzi, 35% cynku, 100% chromu i 39% ołowiu. Efektywność usuwania niklu pozostała na bardzo niskim poziomie. Niewielką podatność na wymywanie

niklu obecnego w odpadach pogalwanicznych zaobserwowali wcześniej Li i wsp. [12].

Reasumując należy stwierdzić, zastosowanie jako roztworu ługującego mieszanej hodowli bakterii kwasolubnych oraz bakterii wytwarzających biosurfaktanty pozwala na efektywne bioługowanie metali z odpadów pogalwanicznych z użyciem roztworu ługującego o pH zbliżonym do obojętnego. Przymuszczalnie forma występowania metalu w odpadzie pogalwanicznym (wodorotlenki, tlenki bądź sole – np. siarczany) odgrywa istotną rolę jeśli chodzi o ich podatność na bioługowanie przy różnym pH środowiska, co powinno być przedmiotem dalszych badań.

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

Literatura

1. **Banat I.M., Makkar R.S., Cameotra S.S.:** *Potential commercial applications of microbial surfactants.* Applied Microbiology and Biotechnology, 53, 495–508 (2003).
2. **Bayat B., Sari B.:** *Comparative evaluation of microbial and chemical leaching processes for heavy metal removal from dewatered metal plating sludge.* Journal of Hazardous Materials, 174, 163–169 (2010).
3. **Bednarik V., Vondruska M., Koutny M.:** *Stabilization/solidification of galvanic sludges by asphalt emulsions.* Journal of Hazardous Materials B122, 139–145 (2005).
4. **Chen S.Y., Lin J.G.:** *Bioleaching of heavy metals from livestock sludge by indigenous sulfur oxidizing bacteria: effects of sludge solids concentration.* Chemosphere, 54, 283–289 (2004).
5. **Christofi N., Ivshina I.B.:** *Microbial surfactants and their use in field studies of soil remediation.* Journal of Applied Microbiology, 93, 6, 915–929 (2002).
6. **Cioffi R., Lavorgna M., Santoro L.:** *Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge.* Journal of Hazardous Materials, B89, 165–175 (2002).
7. **Karwowska E., Łebkowska M., Tabernacka A., Andrzejewska D.:** *Eliminacja metali ciężkich z popiołów z użyciem roztworów ługujących zawierających bakterie utleniające siarkę lub bakterie produkujące biologiczne substancje powierzchniowo czynne.* Rocznik Ochrona Środowiska, 3, 1133–1155 (2011).

8. **Karwowska E.:** *Mikrobiologiczne procesy usuwania metali ze ścieków i szlamów galwanizacyjnych*. Prace naukowe Inżynieria Środowiska. Zeszyt 51. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2007.
9. **Lang S.:** *Biological amphiphiles (microbial biosurfactants)*. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 7, 12–20 (2002).
10. **Lebkowska M.:** *Biologiczne związki powierzchniowo czynnej i ich zastosowanie do oczyszczania gruntów z produktów naftowych*. Biotechnologia, 1, 64. 43–53 (2004).
11. **Lee I.-H., Wang Y.-J., Chern J.-M.:** *Extraction kinetics of heavy metal-containing sludge*. Journal of Hazardous Materials, B123, 112–119 (2005).
12. **Li C., Xie F., Ma Y., Cai T., Li H, Huang Z, Yuan G.:** *Multiple metal extraction and recovery from hazardous electroplating sludge waste via ultrasonically enhanced two stage acid leaching*, Journal of Hazardous materials, 178, 823–833 (2010).
13. **Malgalhães J.M., Silva J.E., Castro F.P., Labrincha J.A.:** *Physical and chemical characterisation of metal finishing industrial wastes*. Journal of Environmental Management, 75, 157–166 (2005).
14. **Mishra D., Kim D.-J., Ralph D.E., Ahn G.-J. Rhee Y.-H.:** *Bioleaching of Valuable metals from Waste Cathode Materials of the Lithium Ion Battery Industry Using Acidithiobacillus ferrooxidans*. Conference Proceedings – Green Processing 2006.
15. **Ostrowski M., Skłodowska A.:** *Acid leaching in alkaline environment*. Bulletin of the Polish Academy of Sciences. Biological Sciences, 44, 3–4, 279–283 (1996).
16. PN-EN 903:2002. Jakość wody. Oznaczanie surfaktantów anionowych przez pomiar indeksu błękitu metylenowego MBAS.
17. **Rejinders L.:** *Disposal, uses and treatments of combustion ashes: a review*. Resources, Conservation and Recycling, 43, 313–336 (2005).
18. **Silva J.E., Soares D., Paiva A.P., Labrincha A., Castro F.:** *Leaching behaviour of galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media*. Journal of Hazardous Materials B121, 195–202 (2005).
19. **Sophia A.C., Swaminathan K.:** *Assessment of the mechanical stability and chemical leachability of immobilized electroplating waste*. Chemosphere, 58, 75–82 (2005).

Bioleaching of Heavy Metals from Galvanic Wastes at Neutral pH in the Presence of Biosurfactant Producing Bacteria

Abstract

Precipitates and sludges from the galvanic industry are one of the sources of the environment contamination with heavy metals. Therefore, the investigations are carried out in order to develop the effective method of metals elimination from these wastes. The promising results are obtained in case of the application of microbial leaching. Up to now results concerned mainly the metals bioleaching in acidic environment.

In this research work the possibility of heavy metals removal from galvanic wastes using the culture of sulphur oxidizing bacteria (pH 2–4) and a mixed culture of both sulphur oxidizing bacteria and biosurfactant producing bacteria (pH 6.5–8) was examined. It allowed to compare the process effectiveness in acidic and neutral environment. The cultures were prepared based on the activated sludge from the municipal wastewater treatment plant. The presence of sulphur oxidizing bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* was confirmed using the PCR method. *Bacillus subtilis* and *B. cereus* strains were applied as biosurfactant producers. Three galvanic wastes, different in grain size, water content and heavy metal concentration, were bioleached.

The research revealed that the metal release from galvanic wastes was more effective in presence of biosurfactant, especially in case of copper, but also for cadmium and chromium. The process effectiveness in acidic condition was comparatively lower. Zinc was the only metal that was bioleached faster in acidic environment, with similar final metal removal after 25 days of the process. The maximum values of metals elimination in the presence of biosurfactant depended on the bioleached waste type and were: 7.1–100% for copper, 3.7–50.3% for zinc, 30–50.5% for chromium, 34.1–71.9% for cadmium. The effectiveness of the nickel and lead removal was lower than 5%.

The prolongation of the bioleaching period up to 40 days in case of waste C (the less susceptible to the bioleaching) resulted in elimination of 67.9% of Cu, 34.7% of Zn, 100% of Cr and 39.1% of Pb, while the effectiveness of nickel removal was still very low.