



Eliminacja metali ciężkich z popiołów z użyciem roztworów lugujących zawierających bakterie utleniające siarkę lub bakterie produkujące biologiczne substancje powierzchniowo czynne

*Ewa Karwowska, Maria Łebkowska,
Agnieszka Tabernacka, Dorota Andrzejewska
Politechnika Warszawska*

1. Wstęp

Efektom ubocznym wytwarzania energii elektrycznej na drodze spalania węgla kamiennego lub brunatnego jest powstawanie znacznych ilości odpadów paleniskowych. Dodatkowym ich źródłem są procesy termicznego unieszkodliwiania różnego rodzaju odpadów, w tym zawierających metale ciężkie. Po spaleniu jednej tony węgla pozostaje około 250 kg popiołów i żużli. Jak podają Rosik-Dulewska i wsp. [24], w 2004 roku, w krajach Unii Europejskiej wytworzono około 43 mln ton lotnych popiołów. Szacuje się, że obecnie aż do około 40% popiołów lotnych jest gromadzonych na składowiskach, skąd obecne w nich zanieczyszczenia, w tym metale ciężkie, mogą ulegać wymywaniu do środowiska, powodując zagrożenie dla gleb i wód.

Metoda zagospodarowania odpadów pospaleniowych polega na ich wykorzystaniu jako surowców do produkcji betonów i materiałów

budowlanych, spoiw, uszczelnień, wypełnień wyrobisk górniczych oraz w budownictwie hydrotechnicznym [25]. Podejmowane są próby zastosowania popiołów do wytwarzania kompozytów mineralno-organicznych [26] oraz materiałów zeolitowych mogących posłużyć jako adsorbenty zanieczyszczeń gazowych [4]. Przeszkodą w powszechnym wykorzystaniu gospodarczym popiołów jest konieczność spełniania przez nie standardów odnośnie między innymi poziomu promieniotwórczości oraz zawartości metali ciężkich.

Pierwiastki śladowe, w tym metale stanowią zazwyczaj około 0,1÷0,3% ogólnej masy odpadów paleniskowych [25], aczkolwiek stwierdzono, że w popiołach ze spalarni odpadów na terenie Niemiec i USA zawartość metali sięgała nawet kilkunastu gramów na kilogram odpadu. Zaobserwowano, że największe ilości metali występowały w najdrobniejszej frakcji popiołów lotnych – poniżej 10 μm , co stanowi czynnik sprzyjający ich wymywaniu podczas składowania [27].

Jedną z metod pozwalających na eliminację metali z odpadów paleniskowych są procesy mikrobiologicznego ługowania z wykorzystaniem bakterii obniżających odczyn środowiska poprzez utlenianie związków siarki z wytworzeniem kwasu siarkowego, mikroorganizmów wytwarzających kwasy organiczne oraz produkujących związki o właściwościach kompleksujących [3, 9÷11, 18, 21]. Skuteczność bioługowania osiągnięta w pracach eksperymentalnych w przypadku niektórych metali, takich jak miedź i cynk sięga 80% ich początkowej zawartości w popiele.

Zastosowanie procesu ługowania w warunkach obniżonego odczynu środowiska napotyka w przypadku popiołów na trudności, ze względu na silnie alkalizujące właściwości odpadów pospaleniowych wynikające ze znacznej zawartości metali alkalicznych takich jak wapń i sód. Istnieją jednak dane potwierdzające, że w przypadku niektórych metali niskie pH roztworu nie jest koniecznym warunkiem osiągnięcia pozytywnego efektu bioługowania. Groudeva i wsp. [8] uzyskali w warunkach alkalicznych 64% wydajność wyługowania miedzi z rudy węglanowej miedzi po 30 dniach procesu. Stwierdzono również wymywanie chromu z popiołów w środowisku alkalicznym [25]. Zaobserwowano, że niektóre metale o właściwościach amfoterycznych, takie jak miedź, ołów, cynk i kadm mogą wykazywać zwiększoną mobilność nie tylko przy niskim pH, lecz również w środowisku silnie zasadowym [27].

Czynnikami o potencjalnym zastosowaniu w procesach biologicznego wyciągnięcia metali z popiołów są produkowane przez mikroorganizmy biologiczne substancje powierzchniowo czynne (BSPC). Większość niskocząsteczkowych BSPC to najczęściej glikolipidy zawierające oprócz węglowodanów długołańcuchowe kwasy alifatyczne lub lipopeptydy. Ramnolipidy i soforolipidy są dwucukrami acylowanymi długołańcuchowymi kwasami tłuszczowymi lub hydroksykwasami. Biosurfaktanty wielkocząsteczkowe składają się z polisacharydów, lipopolisacharydów, lipoprotein lub mieszanin tych biopolimerów [13, 22]. Mikroorganizmami zdolnymi do wytwarzania biologicznych substancji powierzchniowo czynnych są między innymi *Methanobacterium thermoautotrophicum*, *Bacillus stearothermophilus*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus licheniformis*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Acinetobacter radioresistensis*, *Arthrobacter spp.*, *Rhodococcus erythropolis*, *Rhodococcus ruber*, *Rhodococcus opacus*, *Corynebacterium spp.*, *Thiobacillus spp.*, *Streptococcus thermophilus*, *Candida apicola*, *Candida bombicola*, *Candida lipolytica*, *Saccharomyces cerevisiae* [2, 5, 12, 13, 19, 23].

Substancje powierzchniowo czynne produkowane przez mikroorganizmy mogą być nawet 5÷10 krotnie bardziej skuteczne w ługowaniu metali aniżeli syntetyczne emulsanty [22, 23]. Do zalet BSPC należą: biodegradowalność, działanie w szerokim zakresie temperatur i pH oraz niska toksyczność [1, 6, 7, 13].

Biosurfaktanty stosowano dotychczas z powodzeniem w procesach remediacji gruntów zanieczyszczonych metalami ciężkimi [15]. Stwierdzono, że BSPC o charakterze ramnolipidów w sposób preferencyjny wiązały metale takie jak ołów, kadm czy rtęć występujące w środowisku wodnym bądź glebowym [12]. Uwalnianie metali zachodziło poprzez ich kompleksowanie oraz na skutek zmniejszenia napięcia międzyfazowego, co umożliwiało bezpośredni kontakt biosurfaktantu z metalem [1]. Stwierdzono również, że BSPC, zawierające grupę aminową mogą współzawodniczyć z metalami o miejsca wiązania na powierzchni cząstek gleby [6].

Przedmiotem niniejszej pracy było porównanie skuteczności biologicznego wyciągnięcia metali ciężkich z popiołów z wykorzystaniem hodowli bakterii utleniających siarkę oraz bakterii produkujących biologiczne substancje powierzchniowo czynne.

2. Metodyka badań

W badaniach wykorzystano próbki trzech różnych popiołów:

- E – popiół gruboziarnisty z elektrociepłowni, o wielkości ziaren $0,5 \div 2$ mm i uwodnieniu 27%,
- D – popiół ze spalarni odpadów komunalnych, o wielkości ziaren $0,1 \div 0,25$ mm, i uwodnieniu 0,2%,
- G – popiół ze spalarni odpadów przemysłowych, znacznie uwodniony (62%) tworzący aglomeraty wielkości $2 \div 10$ mm.

Zawartość metali ciężkich w poszczególnych popiołach przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość metali ciężkich w badanych popiołach (mg/kg odpadu)

Table 1. Heavy metals content in tested ashes (mg/kg of waste)

	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	Cr
E	22,6	33,4	443,1	299,1	3239,0	4696,5
G	5809,7	1925,5	1490,5	199,8	220,2	320,7
D	5533,5	685,9	614	40,4	305,1	371,5

Jako roztwory ługujące metale z popiołów wykorzystano dwa rodzaje hodowli mikroorganizmów:

- hodowlę na bazie osadu czynnego, w której stworzono warunki do rozwoju bakterii utleniających siarkę z wytworzeniem kwasu siarkowego,
- hodowlę bakterii wytwarzających biologiczne substancje powierzchniowo czynne.

Hodowlę ługującą mikroorganizmów zakwaszających założono poprzez wprowadzenie 1% siarki pylistej do mieszaniny ścieków z osadem czynnym pochodzącej z miejskiej oczyszczalni ścieków. Hodowlę prowadzono w warunkach wytrząsania (120 rpm), w temperaturze pokojowej przez 4 tygodnie, do uzyskania odczynu pH 1.

Hodowlę mikroorganizmów wytwarzających BSPC prowadzono w podłożu o składzie (g/l):

Podłoże podstawowe: KH_2PO_4 – 2,7; K_2HPO_4 – 13,9; skrobia – 10; NaCl – 50; ekstrakt drożdżowy – 0,5; NaNO_3 – 1 (sterylizowane w autoklawie),

Roztwór A: MgSO_4 – 25 g/l (sterylizowany w autoklawie),

Roztwór B: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 100 g/l (sterylizowany w autoklawie),

Roztwór C: EDTA – 0,5; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 3; NaCl – 1;

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,1; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,1, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,1;

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,01; $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ – 0,01; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,01;

kwas borny – 0,01; Na_2SeO_4 – 0,005; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,003

(sterylizowany przez filtrację).

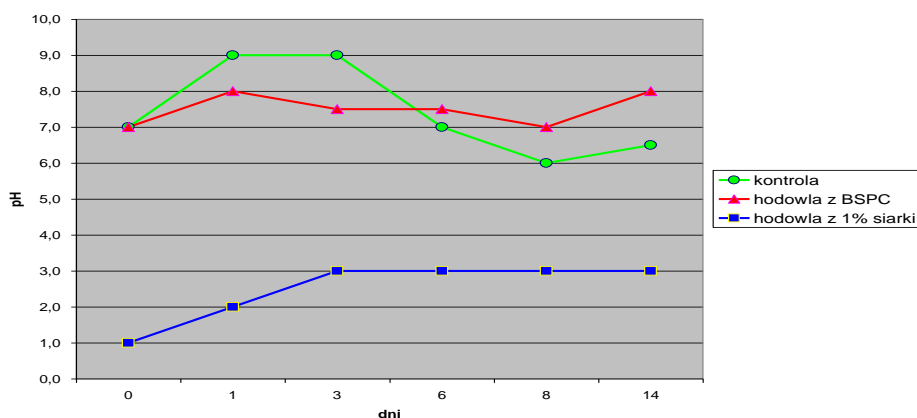
Gotowe podłoże uzyskano poprzez dodanie po 10 ml roztworów A, B oraz C do 1 litra podłoża podstawowego. Odczyn podłoża wynosił pH 6,8÷7.

W celu otrzymania hodowli ługującej zawierającej BSPC, podłoże zaszczerpiono mieszaniną szczepów bakterii *Bacillus cereus* oraz *Bacillus subtilis*, produkujących (co wykazały wcześniejsze badania własne) anionowe substancje powierzchniowo czynne, między innymi surfaktynę. Hodowlę prowadzono w warunkach wytrząsania (120 rpm), w temperaturze pokojowej, przez 7 dni. Po tym czasie uzyskano zawiesinę zawierającą 10^9 komórek bakterii/ml, oraz substancje powierzchniowo czynne w stężeniu 7 mg/l. Zawartość BSPC oznaczano metodą kolorymetryczną z błękitem metylenowym.

Proces bioługowania prowadzono dodając próbki popiołu o masie 6 g do 120 ml odpowiedniej hodowli ługującej. Próbki wytrząsano (120 rpm) przez 14 dni, w temperaturze pokojowej. Wariant kontrolny stanowiły próbki popiołu umieszczone w wodzie wodociągowej. Analizy kontrolne obejmowały oznaczenie zawartości metali w roztworze metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej, po 2, 4, 6, 8 i 14 dniach trwania procesu. W przypadku popiołu E badano efektywność ługowania ołowiu, kadmu, niklu i chromu, natomiast dla popiołów G i D – cynku, miedzi, ołowiu, niklu i chromu. Równolegle monitorowano zmiany odczynu wszystkich prowadzonych hodowli.

3. Wyniki badań

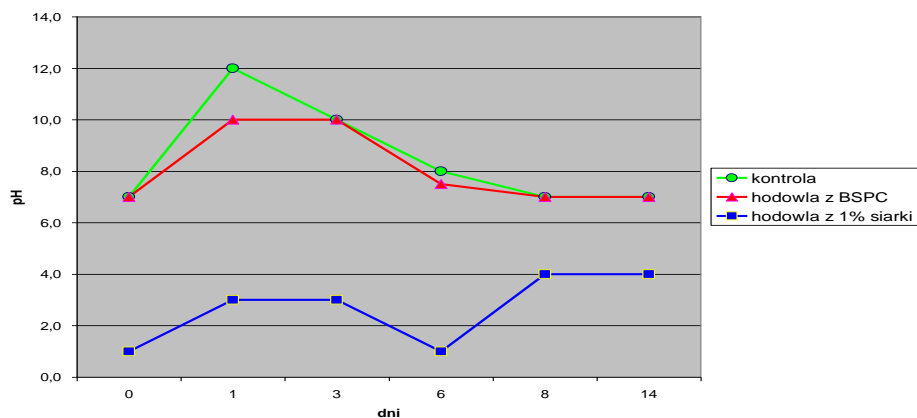
Pomiar pH hodowli ługujących w trakcie procesu wymywania metali z badanych popiołów pozwolił stwierdzić, że najslabszymi właściwościami alkalizującymi charakteryzował się popiół E (z elektrociepłowni), dzięki czemu możliwe było prowadzenie procesu z użyciem hodowli z dodatkiem siarki przy pH nie przekraczającym 3 aż do 14 dnia procesu. W przypadku hodowli ługującej zawierającej bakterie wytwarzające BSPC odczyn był zbliżony do obojętnego, podobnie jak dla próbki kontrolnej (rys. 1).



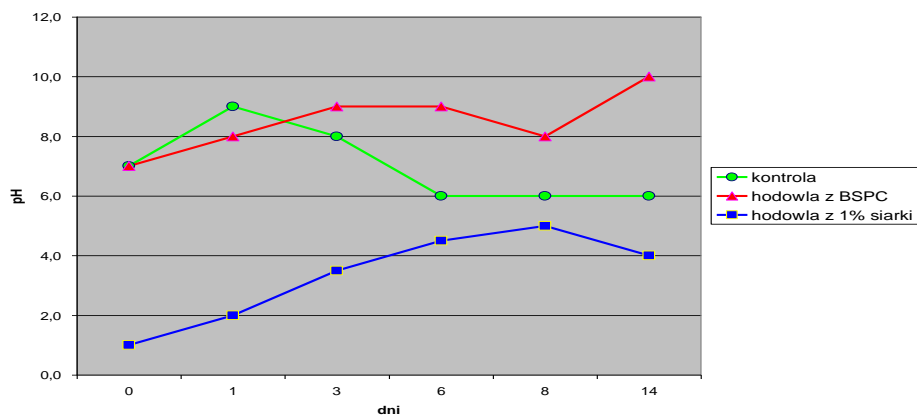
Rys. 1. Zmiany pH hodowli podczas bioługowania metali z popiołu E
Fig. 1. Changes of pH during bioleaching of metals from the ash E

W wariantcie doświadczenia, w którym wykorzystano popiół D (ze spalarni odpadów komunalnych), proces bioługowania w hodowli z dodatkiem siarki przebiegał przy wartościach pH od 1 do 4. W hodowli z BSPC oraz w próbce kontrolnej początkowo zaobserwowano alkalizację podłoża do pH 10÷12, natomiast w miarę przebiegu procesu odczyn hodowli ustabilizował się na poziomie zbliżonym do obojętnego (rys. 2).

W przypadku popiołu G (ze spalarni odpadów przemysłowych) odczyn hodowli zawierającej bakterie kwaszące wzrastał stopniowo w trakcie procesu bioługowania, osiągając wartość pH 4.5. Ługowanie w hodowli z BSPC zachodziło przy odczynie alkalicznym (pH 8÷10) (rys. 3).



Rys. 2. Zmiany pH hodowli podczas bioługowania metali z popiołu D
Fig. 2. Changes of pH during bioleaching of metals from the ash D



Rys. 3. Zmiany pH hodowli podczas bioługowania metali z popiołu G
Fig. 3. Changes of pH during bioleaching of metals from the ash G

3.1. Bioługowanie ołowiu

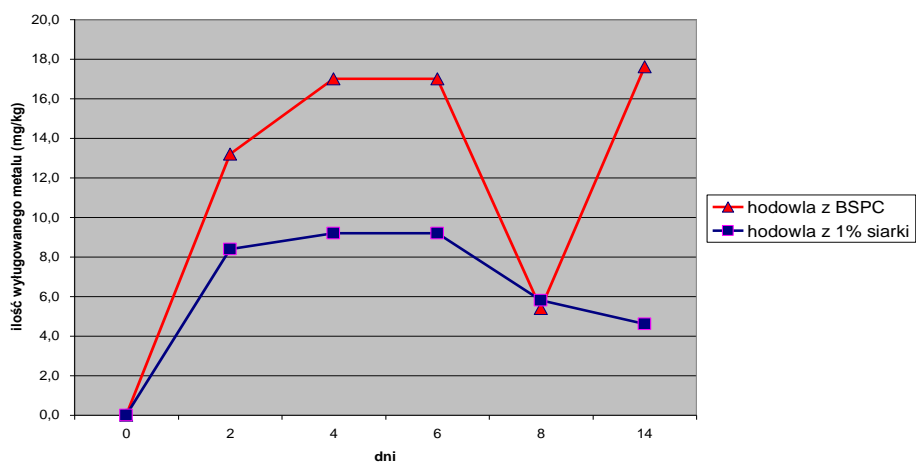
Ołów występował we wszystkich badanych próbkach popiołów. W trakcie procesu bioługowania wyższą efektywność eliminacji tego metalu z odpadu stwierdzono w przypadku hodowli bakterii produkujących biologiczne substancje powierzchniowo czynne. Największe różnice wydajności bioługowania pomiędzy testowanymi hodowlami wystąpiły dla popiołu D, gdzie ponadto uzyskano największą wydajność wymywania ołowiu (rys. 4÷6).

3.2. Bioługowanie niklu

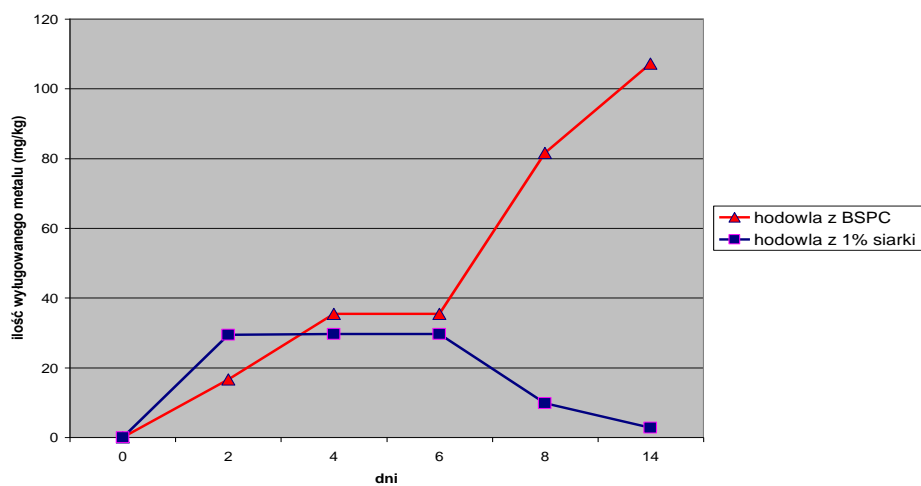
Nikiel ulegał wymyciu z popiołów w ilościach rzędu kilkudziesięciu miligramów na kilogram odpadu. Wyższą efektywność uzyskano dla hodowli bakterii produkujących BSPC, zwłaszcza pod koniec eksperymentu. Proces bioługowania był najmniej skuteczny w przypadku popiołu G, przy czym dla tej próbki popiołu zanotowano najmniejsze różnice w efektywności procesu pomiędzy badanymi hodowlami (rys. 7÷9).

3.3. Bioługowanie chromu

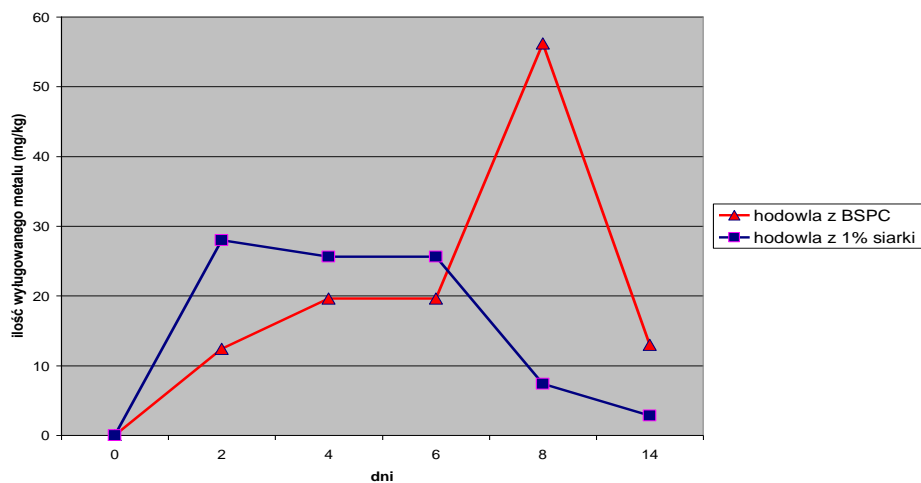
Ogólna efektywność wymywania chromu z popiołów zależała od rodzaju testowanego odpadu. W przypadku popiołu E ilość chromu uwolniona do roztworu była śladowa w porównaniu do jego zawartości w popiele, stąd też różnice w wydajności pomiędzy badanymi hodowlami ługującymi są praktycznie na granicy błędu (rys. 10). Większe ilości chromu zostały wymyte z popiołu D, przy czym w początkowym etapie procesu skuteczniejsza okazała się hodowla bakterii kwaszących, natomiast pod koniec bioługowania wyższą efektywność zaobserwowano w przypadku hodowli zawierającej BSPC (rys. 11). Bioługowanie z popiołu G zachodziło efektywniej przy udziale bakterii kwaszących, przy czym najwyższą ilość odpłukanego metalu stwierdzono po 6 dniach trwania doświadczenia (rys. 12). Uzyskane wyniki sugerują, że skuteczność eliminacji chromu z popiołów z użyciem różnych roztworów ługujących może być zależna przede wszystkim od właściwości danego odpadu.



Rys. 4. Bioługowanie ołowiu z popiołu E
Fig. 4. Bioleaching of lead from the ash E

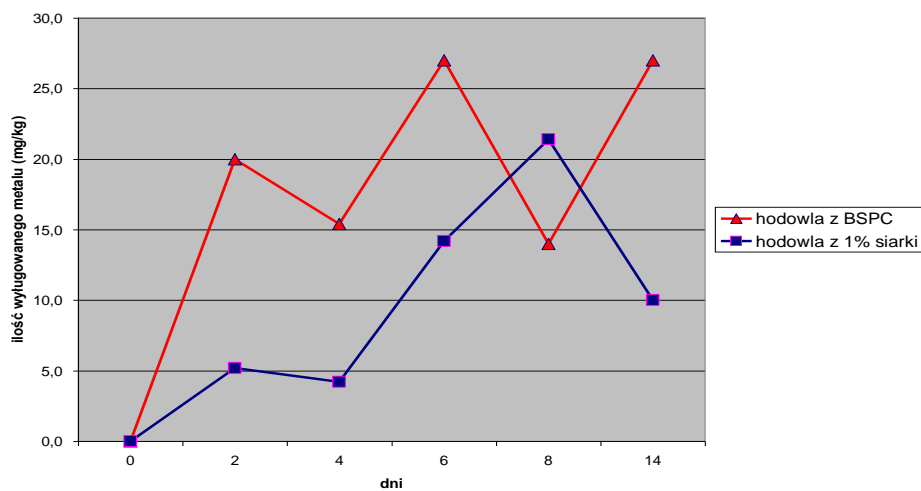


Rys. 5. Bioługowanie ołowiu z popiołu D
Fig. 5. Bioleaching of lead from the ash D



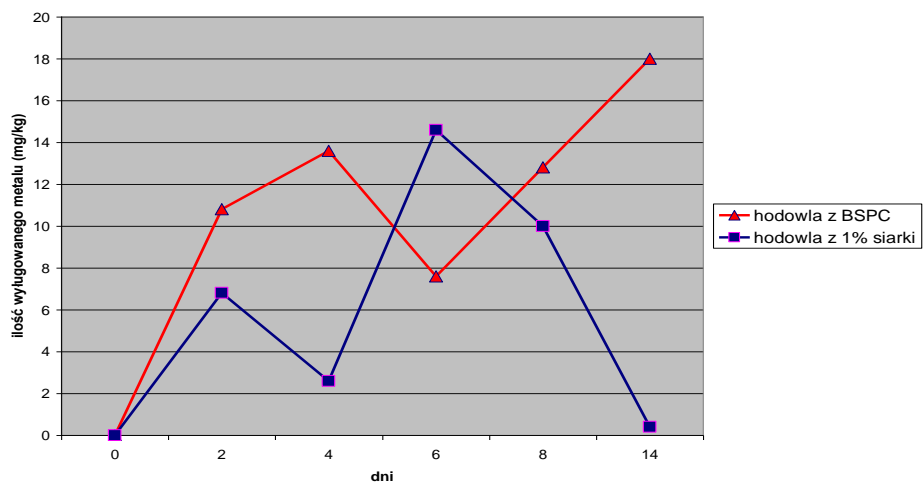
Rys. 6. Bioługowanie ołowiu z popiołu G

Fig. 6. Bioleaching of lead from the ash G

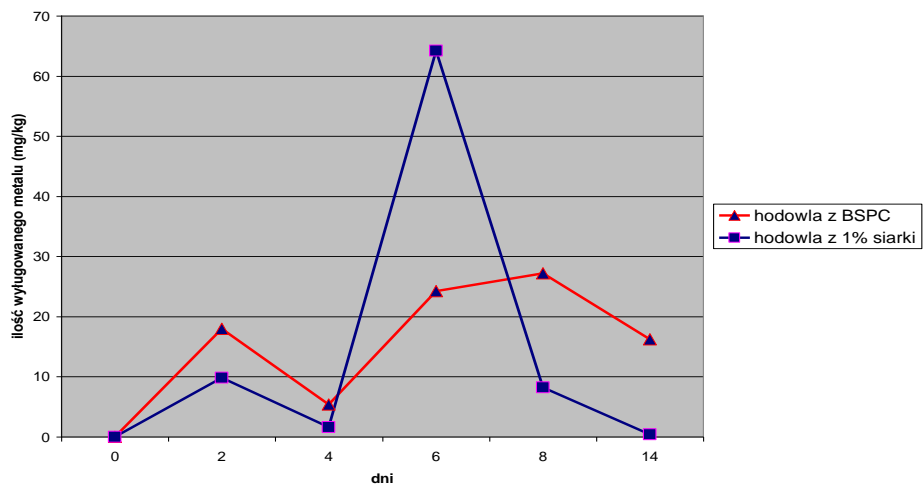


Rys. 7. Bioługowanie niklu z popiołu E

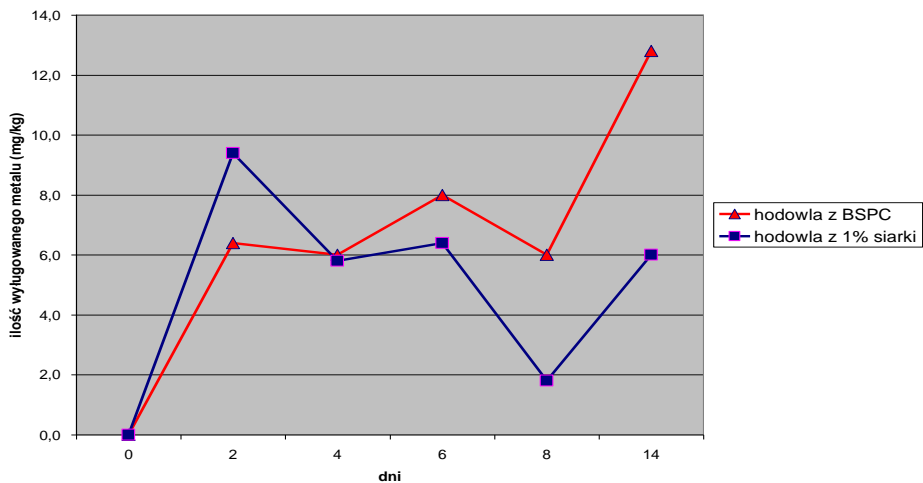
Fig. 7. Bioleaching of nickel from the ash E



Rys. 8. Bioługowanie niklu z popiołu D
Fig. 8. Bioleaching of nickel from the ash D

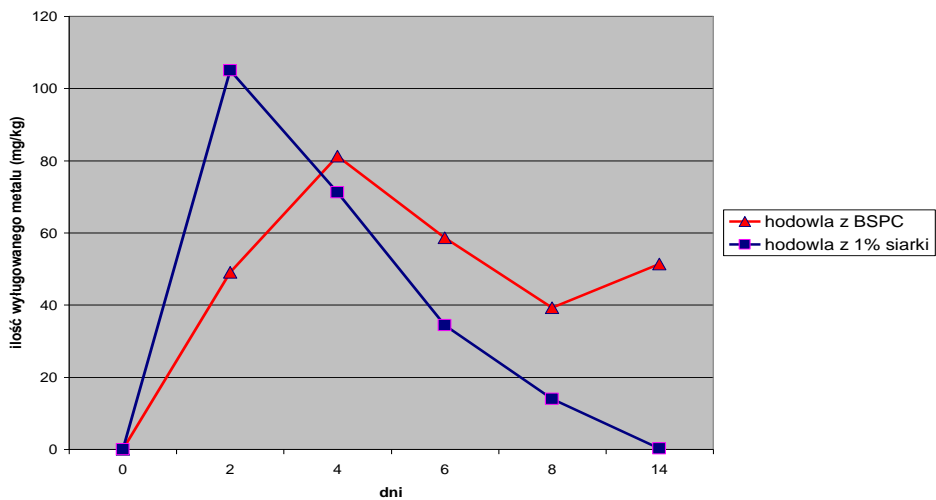


Rys. 9. Bioługowanie niklu z popiołu G
Fig. 9. Bioleaching of nickel from the ash G



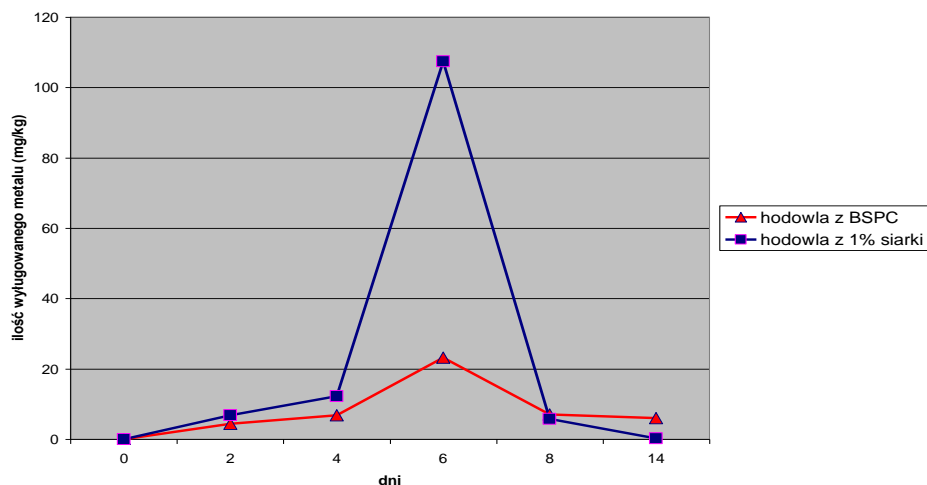
Rys. 10. Bioługowanie chromu z popiołu E

Fig. 10. Bioreaching of chromium from the ash E



Rys. 11. Bioługowanie chromu z popiołu D

Fig. 11. Bioreaching of chromium from the ash D



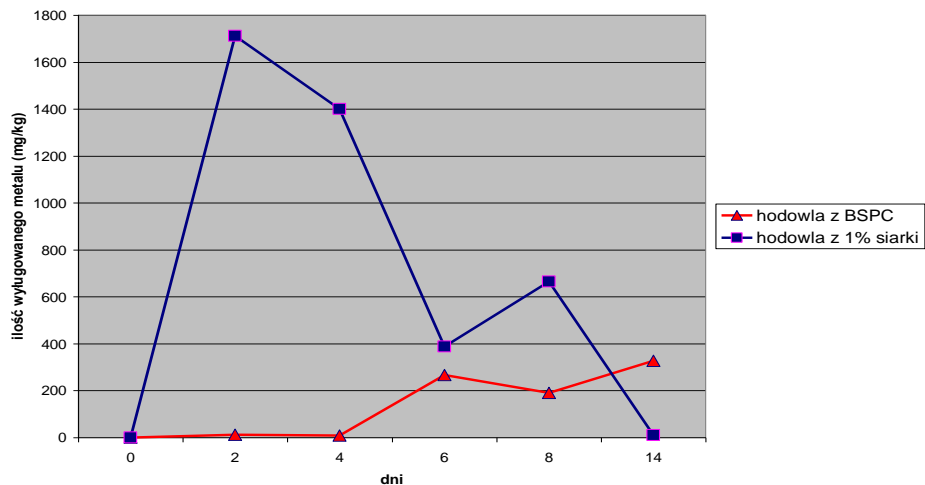
Rys. 12. Bioługowanie chromu z popiołu G

Fig. 12. Bioleaching of chromium from the ash G

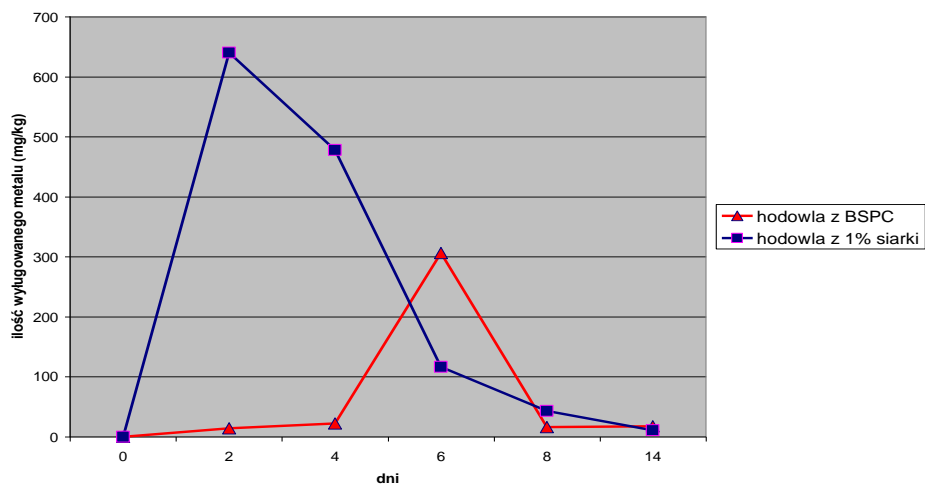
3.4. Bioługowanie cynku

W przypadku obu popiołów (D i G), dla których badano efektywność bioługowania cynku, zaobserwowano, iż wielokrotnie wyższą efektywność usunięcia metalu z popiołu udało się uzyskać w hodowli ługującej bakterii utleniających siarkę do kwasu siarkowego. Efekt był szczególnie widoczny w początkowych etapach procesu, zwłaszcza w wariancie dotyczącym popiołu D, gdzie wydajność eliminacji cynku po 2 dniach ługowania przekroczyła 30% jego zawartości w odpadzie. Wydłużenie czasu bioługowania do 14 dni skutkowało spadkiem stężenia cynku w hodowli kwaszącej. Zjawiska tego nie zaobserwowano w przypadku hodowli bakterii wytwarzających BSPC (rys. 13).

Bioługowanie cynku z popiołu G zachodziło efektywnie tylko na początku procesu przy czym maksymalne wartości usuniętego metalu zanotowano dla hodowli kwaszącej po 2 dniach bioługowania, natomiast dla hodowli z BSPC – po 6 dniach doświadczenia (rys. 14).



Rys. 13. Bioługowanie cynku z popiołu D
Fig. 13. Bioleaching of zinc from the ash D



Rys. 14. Bioługowanie cynku z popiołu G
Fig. 14. Bioleaching of zinc from the ash G

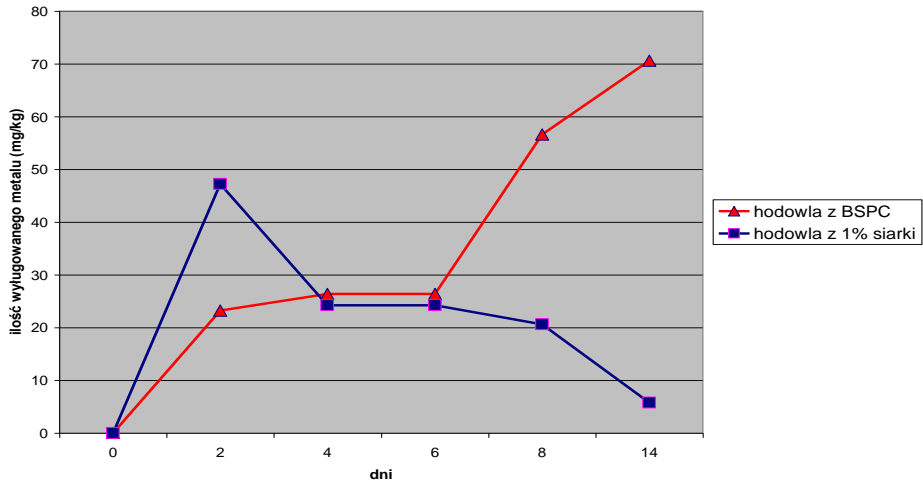
3.5. Bioługowanie miedzi

W trakcie bioługowania miedzi z popiołów D i G (rys. 15 i 16) zaobserwowano podobny efekt jak w przypadku cynku. Znaczne ilości metalu uległy odpłukaniu w hodowli z dodatkiem siarki już po 2 dniach trwania procesu, przy czym w miarę upływu czasu obserwowano spadek stężenia miedzi w roztworze. Dalszy przebieg procesu zależny był od rodzaju zastosowanego odpadu. W wariancie z wykorzystaniem popiołu G, w którym zanotowano nieznaczny wzrost wydajności procesu około 4÷6 dnia doświadczenia, końcowa efektywność bioługowania w obu hodowlach była bardzo niska. Natomiast w przypadku hodowli, do których wprowadzono próbki popiołu D, stwierdzono wzrost efektywności bioługowania miedzi w hodowli bakterii produkujących BSPC, czego efektem była kilkakrotnie wyższa efektywność wmywania miedzi w hodowli z biosurfaktantem w momencie zakończenia doświadczenia.

3.6. Bioługowanie kadmu

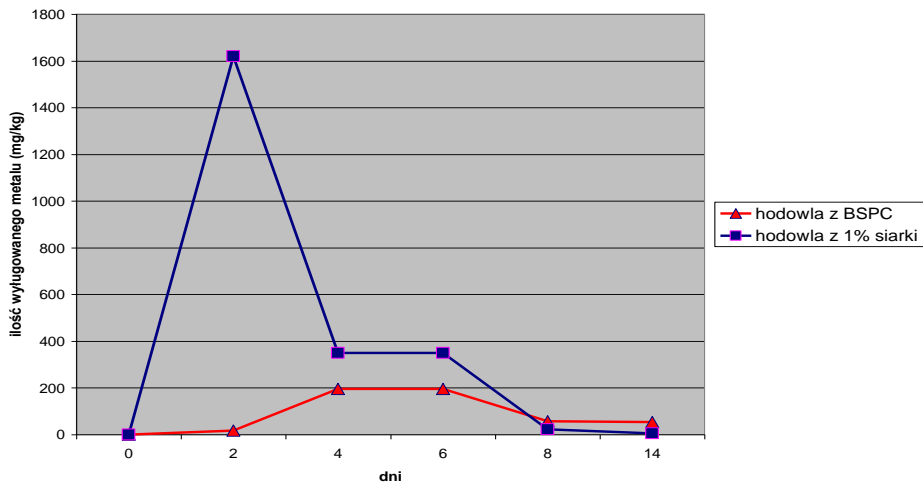
Do badań nad bioługowaniem kadmu wybrano popiół E, zawierający największą ilość tego metalu spośród badanych próbek odpadów paleniskowych. Stwierdzono, że w przypadku kadmu proces zachodził z niską efektywnością, przy czym znacznie lepsze rezultaty dało zastosowanie hodowli bakterii produkujących BSPC, zwłaszcza po 14 dniach eksperymentu (rys. 17).

Biorąc pod uwagę zmienną efektywność wmywania wszystkich badanych metali z popiołów w ciągu 14 dni trwania procesu należy stwierdzić, że prawdopodobnie miała miejsce ich wtórna sorpcja w biomasie mikroorganizmów lub też w samych popiołach. Analiza tego zjawiska wymaga dalszych badań.



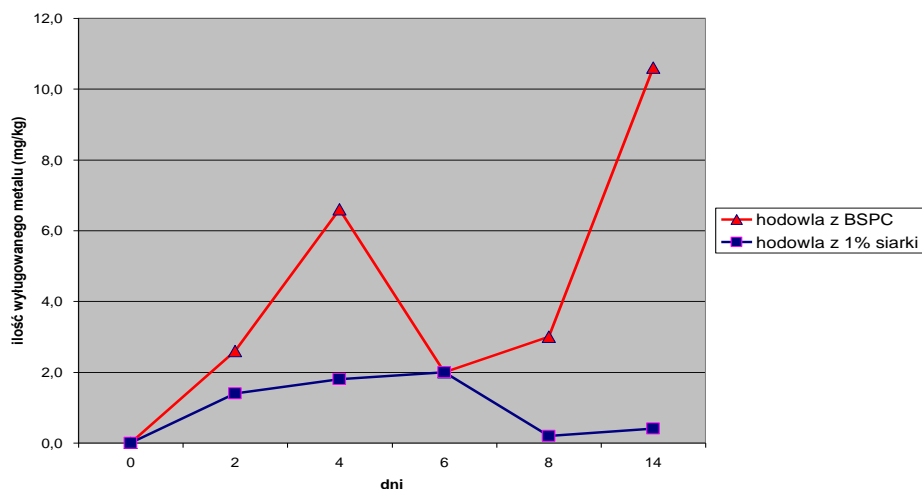
Rys. 15. Bioługowanie miedzi z popiołu D

Fig. 15. Bioleaching of copper from the ash D



Rys. 16. Bioługowanie miedzi z popiołu G

Fig. 16. Bioleaching of copper from the ash G



Rys. 17. Bioługowanie kadmu z popiołu E

Fig. 17. Bioleaching of cadmium from the ash E

4. Podsumowanie

Procesy ługowania metali ciężkich z popiołów powinny być brane pod uwagę zarówno z powodu potencjalnego zagrożenia dla środowiska, wynikające z niekontrolowanego wmywania metali z odpadów podczas ich składowania jak też ze względu na możliwość wykorzystania procesów ługowania mikrobiologicznego do zmniejszenia zawartości metali w popiołach w celu ich późniejszego wykorzystania na cele rekultywacyjne lub przemysłowe. Dodatkową korzyścią może być opracowanie metod odzyskiwania z popiołów wartościowych metali, takich jak miedź.

Badania przeprowadzone w niniejszej pracy pozwoliły stwierdzić, że wykorzystanie mikroorganizmów wytwarzających biologiczne substancje powierzchniowo czynne może posłużyć jako jeden ze sposobów eliminacji metali ciężkich z odpadów paleniskowych. Skuteczność zastosowanego rozwiązania okazała się porównywalna z efektywnością metody polegającej na zastosowaniu bakterii utleniających siarkę do kwasu siarkowego, stanowiącej klasyczną technikę bioługowania metali stosowaną przez wielu autorów w procesach mikrobiologicznej eliminacji metali ciężkich z rud oraz różnego rodzaju odpadów.

Wiele bakterii z rodzaju *Bacillus* zdolnych jest do wytwarzania lipopeptydu surfaktyny. Jest to BSPC o dużej przydatności w procesach remediacyjnych, zwłaszcza ze względu na możliwość jego pozyskiwania w warunkach in situ [16]. Surfaktyna powoduje obniżenie napięcia powierzchniowego z 72 do 27 mN/m, przy czym właściwości bioemulgujące występują już przy stężeniu 0,005% [16, 20]. Dotychczas surfaktyna wykorzystywana była w procesach oczyszczania gruntów zanieczyszczonych substancjami olejowymi, jednakże ze względu na występowanie w cząsteczce dwóch miejsc wiążących o ładunku ujemnym, możliwe jest jej zastosowanie do usuwania metali z gruntów i odpadów [14]. W niniejszej pracy zaproponowano wykorzystanie tego biosurfaktanta do eliminacji metali ciężkich z popiołów: pochodzących z elektrociepłowni (E) oraz spalarni odpadów komunalnych (D) oraz przemysłowych. W tym celu wykorzystano szczepy bakterii *Bacillus subtilis* oraz *Bacillus cereus*, przetestowane wcześniej pod względem zdolności do wytwarzania BSPC w warunkach hodowli ługujących.

Efektywność bioługowania zależała od rodzaju i właściwości odpadu, rodzaju metalu oraz czasu trwania procesu. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że przy krótkim czasie bioługowania (48 h) efektywność eliminacji niektórych metali (cynk, miedź) w hodowli z dodatkiem siarki była kilkakrotnie wyższa aniżeli w hodowli z BSPC; natomiast po upływie 14 dni wydajność bioługowania była porównywalna w obu hodowlach lub wyższa w hodowli z BSPC, czego przyczyną mogło być wtórne wiązanie metali przez mikroorganizmy w hodowli z dodatkiem siarki. W przypadku pozostałych metali lepszymi właściwościami ługującymi charakteryzowała się hodowla bakterii wytwarzających bioemulsanty, co było widoczne zwłaszcza w przypadku popiołów E i D. W tabeli 2 przedstawiono porównanie efektywności bioługowania poszczególnych metali na przykładzie popiołu D odpowiednio po 2 i 14 dniach procesu.

Stwierdzono ponadto, że skuteczność każdego ze stosowanych roztworów zależała od rodzaju odpadu poddawanego bioługowaniu. Potwierdziły to wyniki uzyskane w przypadku odpłukiwania miedzi z popiołów ze spalarni odpadów komunalnych (D) oraz odpadów przemysłowych (G) oraz chromu ze wszystkich testowanych odpadów.

Tabela 2. Porównanie efektywności wymywania metali w stosowanych hodowlach ługujących po 2 i 14 dniach doświadczenia, dla popiołu D
Table 2. The comparison of the effectiveness of metals removal in applied bioleaching cultures after 2 and 14 days of the experiment, from the ash D

Rodzaj metalu	Wydajność bioługowania po 2 dniach (mg/kg)		Wydajność bioługowania po 14 dniach (mg/kg)	
	Hodowla z 1% siarki	Hodowla z BSPC	Hodowla z 1% siarki	Hodowla z BSPC
Cynk	1712,0	11,6	10,6	326,6
Miedź	47,0	23,2	5,8	70,6
Ołów	29,4	16,6	2,8	107,2
Nikiel	6,8	10,8	0,4	18,0
Chrom	105	49,0	0,2	51,4

Najwyższą efektywność usuwania metali z popiołów uzyskano dla popiołu ze spalarni odpadów komunalnych, charakteryzującego się najmniejszym rozmiarem ziaren i niskim stopniem uwodnienia. Wydajność eliminacji metali w hodowli zawierającej bakterie zakwaszające, która osiągnęła wartości maksymalne około drugiego dnia procesu wynosiła odpowiednio Zn – 30%, Cu – 8%, Pb – 4,8%, Ni – 4,8%, Cr – 28%. Dla hodowli zawierającej BSPC ilości metali usunięte z popiołu po 14 dniach wynosiły odpowiednio : Zn – 6%, Cu – 10,3%, Pb – 17,4%, Ni – 6%, Cr – 13,8%. Są to wartości zbliżone do uzyskanych przez Mulligan i wsp [17] w badaniach nad zastosowaniem surfaktyny do usuwania metali z gleby (25% Cu i 6% Zn) oraz z osadów (15% Cu oraz 6% Zn). Zarówno w przypadku pracy Mulligan i wsp [17], jak i w niniejszych badaniach bioługowanie z udziałem BSPC zachodziło przy odczynie alkalicznym.

Wykorzystanie bioemulsantów na szerszą skalę ograniczone jest w pewnym stopniu względami ekonomicznymi. Koszty pozyskania biosurfaktantów są 3÷10-krotnie wyższe w porównaniu z SPC produkowanymi na drodze chemicznej [7]. Rozwiązaniem może być poszukiwanie i badania właściwości nowych substancji powierzchniowo czynnych wytwarzanych przez różne grupy drobnoustrojów. Podkreśla się jednak fakt [19], że w zastosowaniach środowiskowych, takich jak np. prace remediacyjne, wysoka czystość produkowanych biosurfaktantów nie odgrywa

znaczącej roli, zwłaszcza iż są to substancje ulegające biodegradacji. Wpływa to korzystnie na atrakcyjność ekonomiczną procesów z użyciem BSPC a jednocześnie skłania do poszukiwania nowych zastosowań bioemulsantów w biotechnologii, także w procesach odzyskiwania metali z odpadów [7, 14, 16]. Ze względu na fakt, że w warunkach statycznych może dochodzić do wtórnej sorpcji metali na cząstkach popiołów i komórkach mikroorganizmów, przewiduje się kontynuację badań w warunkach dynamicznych.

*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, pp 495÷508, 2003.
2. **Bednarski W., Adamczak M.:** *Biotechnologiczne metody otrzymywania związków powierzchniowo aktywnych. Część II. Synteza związków powierzchniowo aktywnych przez mikroorganizmy*. Biotechnologia, 4, 47, str. 24÷41, 1999.
3. **Brombacher C., Bachofen R., Brandl H.:** *Biohydrometallurgical processing of solids: a patent review*. Applied Microbiology and Biotechnology, 48, pp 577÷587, 1997.
4. **Bukaluk D., Majchrzak-Kucęba, I., Nowak W.:** *Wpływ zawartości Si i Al. w popiele lotnym na tworzenie się frakcji zeolitowych typu NA-P1*. W: Polska Inżynieria Środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej (Ozonek J. i Pawłowska M. red.), str. 35÷47, Lublin 2009.
5. **Busscher H.J., Neu T.R., van der Mei H.C.:** *Biosurfactant production by thermophilic dairy streptococci*. Applied Microbiology and Biotechnology, 41, 1, pp 4÷7, 1994.
6. **Christofi N., Ivshina I.B.:** *Microbial surfactants and their use in field studies of soil remediation*. Journal of Applied Microbiology, 93, 6, pp 915÷929, 2002.
7. **Desai J.D., Banat I.M.:** *Microbial Production of Surfactants and Their Commercial Potential*. Microbiology and Molecular Biology Reviews, 61, 1, pp 47÷64, 1997.
8. **Groudeva V., Krumova K., Groudev S.:** *Bioleaching of a rich-in-carbonates copper ore at alkaline pH*. Advanced Materials Research, 20÷21, pp 103÷106, 2007.

9. **Ishigaki T., Nakanishi A., Tateda M., Ike M., Fujita M.:** *Bioleaching of metal from municipal waste incineration fly ash using a mixed culture of sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria.* *Chemosphere*, 60, pp 1087÷1094, 2005.
10. **Krebs W., Bachofen R., Brandl H.:** *Growth stimulation of sulfur oxidizing bacteria for optimization of metal leaching efficiency of fly ash from municipal solid waste incineration.* *Hydrometallurgy*, 59, 2÷3, pp 283÷290, 2001.
11. **Krebs W., Brombacher C., Bosshard P.P., Bachofen R., Brandl H.:** *Microbial recovery of metals from solids.* *FEMS Microbiology Reviews*, 20, 3÷4, pp 605÷617, 1997.
12. **Lang S.:** *Biological amphiphiles (microbial biosurfactants).* *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 7, pp 20÷21, 2002.
13. **Łebkowska M.:** *Biologiczne związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie do oczyszczania gruntów z produktów naftowych.* *Biotechnologia*, 1, 64, pp 43÷53, 2004.
14. **Mulligan C.:** *Environmental applications for biosurfactants.* *Environmental Pollution*, 133, pp 183÷198, 2005.
15. **Mulligan C.N.:** *Recent advances in the environmental applications of biosurfactants.* *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 14, pp 372÷378, 2009.
16. **Mulligan C., Yong R.N., Gibbs B.F.:** *Heavy metal removal from sediments by biosurfactants.* *Journal of Hazardous Materials*, 85, pp 111÷125, 2001.
17. **Mulligan C., Yong R.N., Gibbs B.F., James S., Bennett H.P.J.:** *Metal Removal from Contaminated Soil and Sediments by the Biosurfactant Surfactin.* *Environmental Science and Technology*, 33, 21, pp 3812÷3820, 1999.
18. **Paul M., Sandström Å, Paul J.:** *Prospects for cleaning ash in the acidic effluent from bioleaching of sulfidic concentrates.* *Journal of Hazardous Materials*, 106b, pp 39÷54, 2004.
19. **Philp J.C., Kuyukina M.S., Ivshina I.B., Dunbar S.A., Christofi N., Lang S., Wray V.:** *Alkanotrophic Rhodococcus ruber as a biosurfactant producer.* *Applied Microbiology and Biotechnology*, 59, pp 318÷324, 2002.
20. **Rahman P.K.S.M., Gakpe E.:** *Production, Characterisation and Applications of Biosurfactants-Review.* *Biotechnologia*, 7, 2, pp 360÷370, 2008.
21. **Rejinders L.:** *Disposal, uses and treatments of combustion ashes: a review.* *Resources, Conservation and Recycling*, 43, pp 313÷336, 2005.

22. **Ron E.Z., Rosenberg E.:** *Biosurfactants and oil bioremediation*. Current Opinion in Biotechnology, 13, 3, pp 249÷252, 2002.
23. **Rosenberg E., Ron E.Z.:** *Bioemulsans: microbial polymeric emulsifiers*. Current Opinion in Biotechnology, 8, pp 313÷316, 1997.
24. **Rosik-Dulewska C., Karwaczyńska U., Ciesielczyk T., Głowala K.:** *Możliwości nieprzemysłowego wykorzystania odpadów z uwzględnieniem zasad obowiązujących w ochronie środowiska*. Rocznik Ochrona Środowiska, 11, str. 863÷874, 2009.
25. **Rosik-Dulewska C., Karwaczyńska U.:** *Metody ługowania zanieczyszczeń z odpadów mineralnych w aspekcie możliwości ich zastosowania w budownictwie hydrotechnicznym*. Rocznik Ochrona Środowiska, 10, str. 205÷219, 2008.
26. **Sobczyk R.:** *Wykorzystanie popiołów lotnych do produkcji kompozytów mineralno-organicznych na bazie ubocznych produktów spalania węgla i osadów ściekowych*. Materiały IX Międzynarodowej Konferencji : Popioły z Energetyki. Ustroń, 8÷11 października, 2002.
27. **Williams P.T.:** *Pollutants from Incineration: An Overview*. In: Waste Incineration and the Environment. Hester R.E., Harrison R.M. (ed), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.

Elimination of Heavy Metals from Fly Ash Using Leaching Solutions Containing Sulphur-oxidizing Bacteria or Bacteria Producing Biological Surfactants

Abstract

One of the effective methods of heavy metals elimination from ashes is their microbial leaching. Bacteria capable of oxidizing sulphur compounds and producing sulphuric acid are the most commonly used in bioleaching process as well as microorganisms producing organic acids or complexing agents. Another group of microbes, that may be useful in heavy metals bioleaching from wastes are biosurfactant-producing bacteria, supporting the remediation process of soils contaminated with petroleum products and heavy metals.

The aim of this research was to compare the effectiveness of bioleaching of zinc, copper, nickel, lead, chromium and cadmium from three samples of ashes obtained from the municipal and industrial wastes incineration plants and a power plant, using sulphur oxidizing bacteria or biosurfactant producing bac-

teria. Acidifying microorganisms were obtained from the activated sludge from the municipal wastewater treatment plant, adapted to the growth in presence of 1% sulphur. As anionic biosurfactant producers the strains of *Bacillus cereus* and *Bacillus subtilis*, were used.

The highest effectiveness of zinc and copper elimination from ashes was achieved applying sulphur oxidizing bacteria and a short bioleaching period (up to 48 h). The other metals were bioleached more effectively in biosurfactant containing culture and the process was accomplished in neutral or alkaline environment. The best results of bioleaching was obtained in case of the ash obtained from the municipal wastes incineration plant. It was stated, that bioemulsan producing microorganisms are active as the stimulating factor of the heavy metal release from ashes so they may be applied in practice to the metals elimination from incineration wastes. Further investigation is necessary to determine the optimum bioleaching time in dynamic conditions due to the re-adsorption of metals on microbial cells and ash particles.

