

## Ograniczenie wpływu bioługowanych odpadów przemysłu metalurgicznego na środowisko

Joanna Pałdyna<sup>1</sup>, Beata Krasnodębska-Ostrega<sup>1</sup>, Jerzy Golimowski<sup>1</sup>



J. Pałdyna



B. Krasnodębska-Ostrega



J. Golimowski

**Limitation of environmental impact of metallurgical waste by bioleaching.** Prz. Geol., 57: 1090–1095.

*A b s t r a c t.* Various bioleaching processes are applied to recover valuable elements from low-grade ores and metallurgical waste. The activity of microorganisms leads to solubilization of metals from solid substrates and, in this way, makes possible recovery of elements from solutions. The study of wastes from the nickel-chromium steelworks in Szklary showed that a mobile fraction of elements remaining in residues from bioleaching process was substantially larger than in raw waste material. The highest mobility was displayed by metals in wastes leached by heterotrophic bacteria prior to autotrophic ones. In that case the mobile fraction makes up 60–80% of the total concentration of Ni, Cr, Cu and Zn. Storage of

bioleached mine tailings increases risk of permeation of hazardous matter to aquifers. When this is the case, a careful flushing and use of metal-binding materials such as bentonite, zeolites, cement, and commercial preparations containing these ingredients are recommended. The obtained results showed that concrete, which is the cheapest of the applied materials, bound almost entirely the mobile fractions of Ni, Cr, Co, Pb, Cu and Zn.

**Keywords:** metallurgical wastes, bioleaching, leaching tests, stabilization materials

Duże zapotrzebowanie na metale, związane z rozwojem gospodarki, spowodowało, że przemysł wydobywczy i metalurgiczny ma uprzywilejowaną pozycję w gospodarkach większości krajów. Procesy otrzymywania metali nieżelaznych są kojarzone powszechnie z operacjami hutniczymi, które w znaczącym stopniu powodują degradację środowiska naturalnego. Poważnym problemem jest składowanie odpadów metalurgicznych. Nieprawidłowa gospodarka odpadami może doprowadzić do przedostawania się substancji szkodliwych do wód podziemnych, gleby i atmosfery. Ustawa o odpadach z 2001 r. określa zasady postępowania i gospodarowania odpadami niebezpiecznymi. Wprowadza wiele uwarunkowań związanych ze składowaniem, magazynowaniem oraz odzyskiem i unieszkodliwianiem tych odpadów. Przepisy te dotyczą także odpadów metalurgicznych, które zalegają od dziesięcioleci na terenach dawnych wyrobisk oraz na hałdach i zawierają znaczne ilości metali. Zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego tymi substancjami stwarza zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka. Potrzebne jest więc gromadzenie i przetwarzanie danych. Pozwala to na ocenę stopnia degradacji środowiska przyrodniczego i podejmowanie decyzji co do sposobu jego rekultywacji (Loppi i in., 2000; Feng i in., 2000).

W miarę rozwoju gospodarczego pojawiły się w przemyśle metalurgicznym technologie alternatywne, których zastosowanie eliminowało emisję SO<sub>2</sub> i pyłów. Jedną z takich technologii jest hydrometalurgia. Proces ten polega na działaniu wodnymi roztworami (ługowaniu) odpowiednio dobranych związków chemicznych na przetwarzany materiał i wydzieleniu metali w skutek elektrolizy lub trwałemu ich związaniu. Substancjami ługującymi

są między innymi wodne roztwory kwasów i zasad lub cyjanki. Jednak te substancje same stanowią zagrożenie dla środowiska. Biohydrometalurgia jest to „czysta” metoda wyodrębniania metali z surowców, wykorzystująca w znacznym stopniu czynniki naturalne (woda, tlen, bakterie) (Ostrowski & Skłodowska, 1996; Charewicz, 2002). Umożliwia ona pozyskiwanie metali z ubogich rud (<20% metalu) i z odpadów. Jej niskie koszty inwestycyjne i operacyjne spowodowały, że stała się alternatywą dla dotychczas stosowanych technologii wytwarzania metali. Spośród wszystkich znanych procesów biohydrometalurgicznych (biosorpcja, biodegradacja, bioakumulacja, bioutlenianie) bioługowanie jest najczęściej stosowanym procesem odzyskiwania metali. Pozyskiwanie metali tą metodą jest opłacalne, nawet gdy ich zawartość nie przekracza 5%. W procesach tradycyjnych, gdy zawartość metalu w rudzie jest poniżej 20%, jest ona klasyfikowana jako niskoprocentowa. Metoda bioługowania jest wykorzystywana do odzyskiwania wielu pierwiastków (Au, Ag, Co, Cu, Ni, Zn, Al, Pt, Pd i U) z odpadów i niskoprocentowych rud oraz koncentratów (Bosecker, 1997; Charewicz, 2002; Liu i in., 2007). Na przełomie XX i XXI w. metody biohydrometalurgiczne zostały zastosowane w wielu instalacjach przemysłowych (Brierley, 2008). Proces bioługowania jest wykorzystany również do utylizacji odpadów płynnych i gazowych (Akcil, 2004), a także osadów ściekowych, odpadów komunalnych (Deng & Liao, 2002) czy łupków bitumicznych (Xu & Ting, 2004) zawierających metale ciężkie.

Jednak także w procesie bioługowania powstają odpady, które mogą stwarzać zagrożenie dla środowiska. Stosowane w tym procesie bakterie mogą powodować zwiększenie mobilności pierwiastków zawartych w odpadach (Krasnodębska-Ostrega i in., 2009). Dlatego też takie odpady powinny być odpowiednio przygotowane do składowania. Proces stabilizacji/zestalenia jest bardzo czę-

<sup>1</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa; bekras@chem.uw.edu.pl

sto stosowany w celu ograniczenia migracji zanieczyszczeń. W procesie tym są wykorzystywane chemicznie aktywne preparaty, które z wodą i innymi komponentami zawartymi w odciekach tworzą trudno rozpuszczalne substancje stałe (Malviya & Chaudhary, 2006). W wyniku tego procesu odpady stają się mniej szkodliwe dla środowiska. Do stabilizacji i zestalania odpadów często są używane związki, które są stałymi sorbentami. W tym celu można używać: kaolinitu (Majone i in., 1998), zeolitów naturalnych i sztucznych (Álvarez-Ayuso i in., 2003) oraz bentonitu (Pinto i in., 2004). Często jest także stosowany cement (Pinto i in., 2004; Choi i in., 2009), który jest powszechnie wykorzystywany do unieszkodliwiania stałych produktów spalania odpadów komunalnych (Liang i in., 2008), popiołów lotnych (Jang & Kim, 2000), a także odpadów radioaktywnych (Sakr i in., 1997). Czasami stosuje się cement domieszkiwany, np. kaolinitem (Sakr i in., 1997), zeolitami (Atkins i in., 1995) czy bentonitem (Dweck i in., 2001). W procesie stabilizacji/zestalania często są stosowane dodatki związków chelatujących, takich jak sole kwasu wersenowego (EDTA) i kwas nitylotrioctowy (NTA) (Monahan i in., 2005).

Efektywność procesu stabilizacji/zestalania określa się dwoma parametrami — wytrzymałością na ściskanie i odpornością na wymywanie (mobilność) (Malviya & Chaudhary, 2006). Mobilność zanieczyszczeń zawartych w odpadach najprościej można określić jako podatność na wymycie wodą. Badanie to nosi nazwę testu wymywalności. Najczęściej stosowanymi testami są: TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) (Townsend i in., 2003; van der Sloot, 1996), EP (*Extraction Procedure*) (Townsend i in., 2003; van der Sloot, 1996) oraz WET (*Waste Extraction Test*) (Townsend i in., 2003). W 1990 r. test TCLP zastąpił wcześniej obowiązujący w USA test EP. Jednak test EP jest nadal opisywany w publikacjach dotyczących badania odpadów. Kwalifikowanie odpadów do grupy niebezpiecznych jest przeprowadzane zgodnie z definicją zawartą w *Ustawie o odpadach*.

Celem przeprowadzonych badań była ocena zmian mobilności wielu pierwiastków w wyniku zastosowania procesu bioługowania do odzyskiwania metali z odpadów metalurgicznych pochodzących ze Szklar i Żłotego Stoku (metodą frakcjonowania) oraz wskazanie skutecznych barier rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń. W celu określenia wpływu bioługowanych odpadów na środowisko przyrodnicze wykorzystano ekstrakcję wodą. Jako preparaty ograniczające migrację jonów zbadano krzemiany warstwowe i zeolity modyfikowane kompleksonami oraz preparaty komercyjne, a także cement.

### Material i metody

Badano pozostałość po procesie bioługowania odpadów w układzie sekwencyjnym pochodzących z huty stali niklowo-chromowej ze Szklar oraz z kopalni złota i arsenu w Żłotym Stoku. W pierwszym etapie procesu bioługowania do odpadów dodawano pożywkę zaszczerpioną bakteriami heterotroficznymi: *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus cereus* i *Bacillus thuringiensis*, w drugim — bakteriami autotroficznymi: *Acidithiobacillus ferrooxidans* i *Acidithiobacillus thiooxidans* (Krasnodębska-Ostrega i in., 2009) (odpady ze Szklar) oraz *Acidithiobacillus*

*ferrooxidans* i *Acidithiobacillus thiooxidans* (odpady ze Żłotego Stoku).

Jako materiałów stabilizujących użyto: bentonitu sodowego (*Certech*), zeolitu A (*Henkel*), zeolitów X,Y, ŻSM (*Dechema*), cementu CEM I 32,5 R (Ożarów) oraz preparatów Solidur (*Dyckerhoff*) i Geodur (*CDF — Technologie dla środowiska*). Jako związki kompleksujące wykorzystano: kwas dietylotriaminopentaoctowy — DTPA cz.d.a. (*Merck*), dimetyloglioksym — DMG cz.d.a. (*POCH*) oraz kwas nitylotrioctowy — NTA cz.d.a. (*POCH*). Do aktywowania bentonitu oraz zakwaszania próbek użyto kwasu azotowego (V) (*Suprapur, Merck*).

Do oznaczania Ni, Cr, Cu, Pb, Zn i As w ekstraktach wykorzystano spektrometr *ICP MS* firmy *Perkin Elmer SCIEX Elan 6100 DRC* (USA). Podczas ekstrakcji z wodą wykorzystano wytrząsarke z łaźnią wodną *JWE* typ 357 (Polska). W celu oddzielenia ekstraktu od pozostałości wykorzystano wirówkę *MPW 340* (Polska) oraz sączki z nitrocelulozy o średnicy porów 0,45 µm (*Sartorius, Polska*). W badaniach używano wody dejonizowanej *Milli-Q* (*Millipore, USA*).

### Procedura testu wymywalności

Porcję bioługowanych odpadów (1 g) umieszczano w pojemniku polietylenowym PE i zalewano wodą dejonizowaną (50 ml). Wytrząsano przez 3 h w 20°C w horyzontalnej pozycji. W celu oddzielenia ekstraktu od pozostałości pojemnik z zawartością wirowano, a następnie roztwór znad osadu sączono (pod zmniejszonym ciśnieniem) przez sączek z nitrocelulozy do pojemników PE. Zakwaszone do pH = 2 ekstrakty przechowywano w temp. 4°C.

**Procedura sączenia przez warstwę materiału stabilizującego lub mieszaniny dwóch materiałów stabilizujących z modyfikatorem lub bez.** Odważkę materiału stabilizującego (1 g) z dodatkiem (lub bez) DTPA, DMG, NTA (0,2 g) (mieszanina jednorodna) umieszczono na sączku z nitrocelulozy. Następnie 25 ml wodnego ekstraktu pozostałości odpadów po bioługowaniu sączono (pod zmniejszonym ciśnieniem) przez tę warstwę do pojemników PE. Zakwaszony do pH = 2 przesącz przechowywano w temp. 4°C. W przypadku sączenia przez dwie warstwy umieszczano dwa sączki, jeden nad drugim.

**Procedura ekstrakcji z materiałem stabilizującym.** Odważkę próbki stałej pozostałości po procesie bioługowania (1 g) oraz odważkę materiału stabilizującego (1 g) umieszczano w pojemniku PE i zalewano wodą. Wytrząsano przez 3 h w 20°C w horyzontalnej pozycji. W celu oddzielenia ekstraktu od pozostałości pojemnik z zawartością wirowano, a następnie sączono (pod zmniejszonym ciśnieniem) do pojemników PE. Zakwaszane do pH = 2 ekstrakty przechowywano w temp. 4°C.

### Dyskusja

Analizując wyniki testu wymywalności (3-godzinna ekstrakcja wodą) próbek bioługowanych odpadów ze Żłotego Stoku i Szklar stwierdzono, że znaczna część badanych pierwiastków jest mobilizowana i łatwo wymy-

wana wodą. Odpady poddane sekwencyjnemu procesowi bioługowania, pomimo zmniejszenia całkowitej ilości metali, stanowią nadal zagrożenie dla środowiska. Powinny zatem być gromadzone na specjalnych składowiskach, gdzie migracja jonów do wód podziemnych jest skutecznie ograniczana. W tym celu zaproponowano modyfikowanie odpadów za pomocą różnych materiałów.

Zaprojektowana metodyka badań miała odzwierciedlać procesy zachodzące na składowisku. Badania dotyczące sączenia przez warstwę materiałów stabilizujących symulowały zjawiska przedostawiania się zanieczyszczeń poza obszar składowiska w przypadku zastosowania przesłony antyfiltracyjnej. Natomiast wytrząsanie próbki odpadów po bioługowaniu z materiałem stabilizującym i wodą symulowały proces wymywania metali. Otrzymane wyniki wykorzystano do obliczania stopnia związania pierwiastków przez zastosowane materiały stabilizujące i przedstawiono je w formie graficznej. Do obliczenia stopnia związania wykorzystano następujący wzór:

$$\%Z = (C_e - C_s) / C_e \cdot 100\%$$

gdzie:

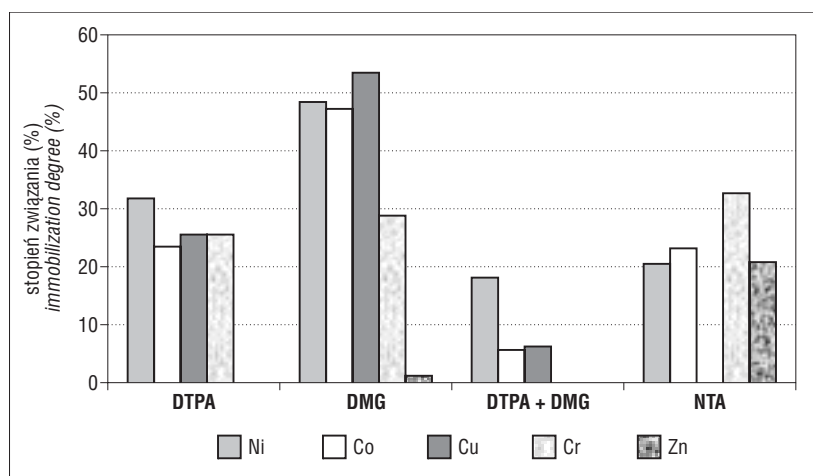
%Z — stopień związania,

$C_e$  — stężenie danego pierwiastka w roztworze przed procesem stabilizacji/zestania,

$C_s$  — stężenie danego pierwiastka w roztworze po procesie stabilizacji/zestania.

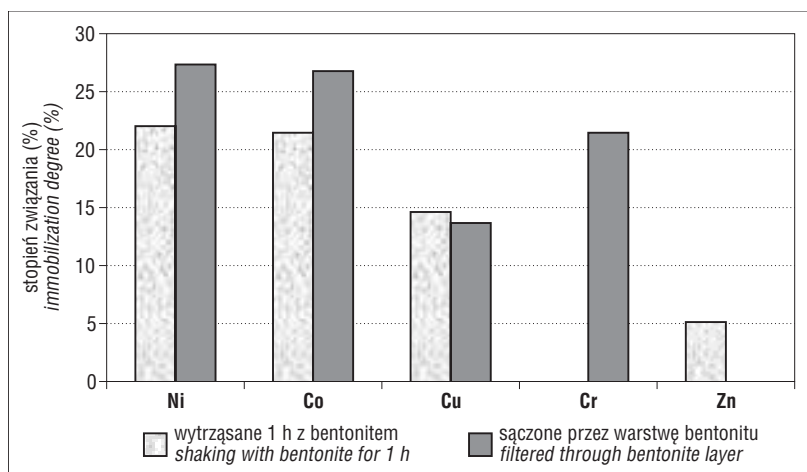
### Zastosowanie krzemianów do sorpcji pierwiastków.

Materiałami stabilizującymi o właściwościach sorpcyjnych są bentonit oraz zeolity. Określono stopień związania mobilnej frakcji metali związanych z pozostałością po



**Ryc. 2.** Stopień związania Ni, Co, Cu, Cr i Zn na powierzchni bentonitu modyfikowanego kompleksonami; DTPA — kwas dietylenotriaminopentaoctowy, DMG — dimetylogliksym, NTA — kwas nitrylotriocetowy

**Fig. 2.** Immobilization degree of Ni, Co, Cu, Cr and Zn in modified bentonite; DTPA — diethylenetriaminepentaacetic acid, DMG — dimethylglyoxime, NTA — nitrilotriacetic acid



**Ryc. 1.** Stopień związania Ni, Co, Cu, Cr i Zn na powierzchni bentonitu  
**Fig. 1.** Immobilization degree of Ni, Co, Cu, Cr and Zn in bentonite

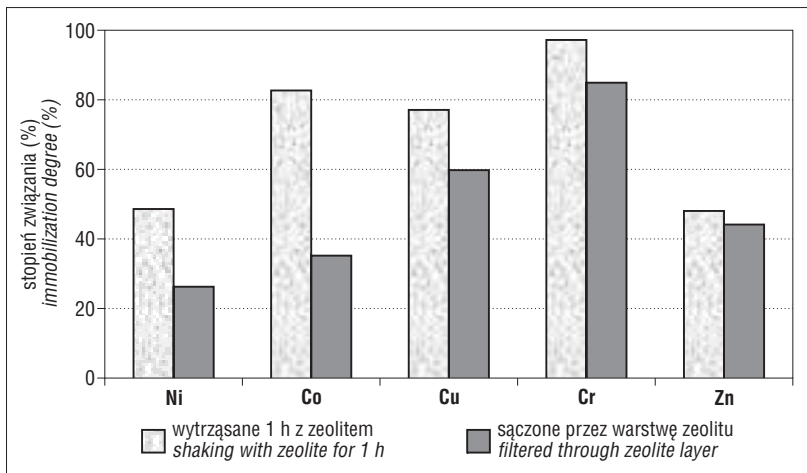
bioługowaniu odpadów przez te substancje, a także wpływ dodatku modyfikatorów powierzchni. Do tego celu wybrano typowe, stosowane w analizie chemicznej substancje kompleksujące: kwas dietylenotriaminopentaoctowy — DTPA, dimetylogliksym — DMG oraz kwas nitrylotriocetowy — NTA. Niektóre z nich nie mogą znaleźć zastosowania w technologii ze względu na cenę, ale pomogą w wyborze substancji o podobnych właściwościach.

W badaniach stosowano bentonit aktywowany przez wygotowanie w 10% kwasie azotowym (V). Ekstrakt wodny próbek ze Szklar został przepuszczony przez warstwę bentonitu oraz przez warstwę bentonitu z modyfikatorami. Pozostałość po bioługowaniu sekwencyjnym była także wytrząsana z wodą i z bentonitem. Stopień związania pierwiastków na powierzchni bentonitu przedstawiono na rycinie 1. Podsumowując otrzymane wyniki, można stwierdzić, że sączenie przez warstwę bentonitu jest efektywniejsze w przypadku Ni, Co i Cr (<20%), natomiast w przypadku Zn i Cu efektywniejsze jest wytrząsanie (~5–10%). Ze względu na naturalną obecność Pb w bentonicie nie można określić skuteczności wiązania tego pierwiastka przez bentonit.

Stopień związania pierwiastków na powierzchni bentonitu z kompleksonami przedstawiono na rycinie 2. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że bentonit modyfikowany DMG (~50%) wiąże najefektywniej jony Cu, Ni i Co. W przypadku Zn najefektywniej działa bentonit modyfikowany NTA (20%).

Do kolejnych badań użyto zeolitu A (syntetyczny glinokrzemian sodu) oraz zeolitu A z dodatkami DTPA, DMG oraz NTA. Wodny ekstrakt próbek ze Szklar został przepuszczony przez warstwę zeolitu A oraz warstwę zeolitu A modyfikowanego. Pozostałość po bioługowaniu sekwencyjnym była także wytrząsana z zeolitem A i z wodą. Stopień związania pierwiastków na powierzchni zeolitu i zeolitu modyfikowanego przedstawiono na rycinach 3 i 4. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że zeolit A działa





**Ryc. 3.** Stopień związania Ni, Co, Cu, Cr i Zn na powierzchni zeolitu A  
**Fig. 3.** Immobilization degree of Ni, Co, Cu, Cr and Zn in zeolite A

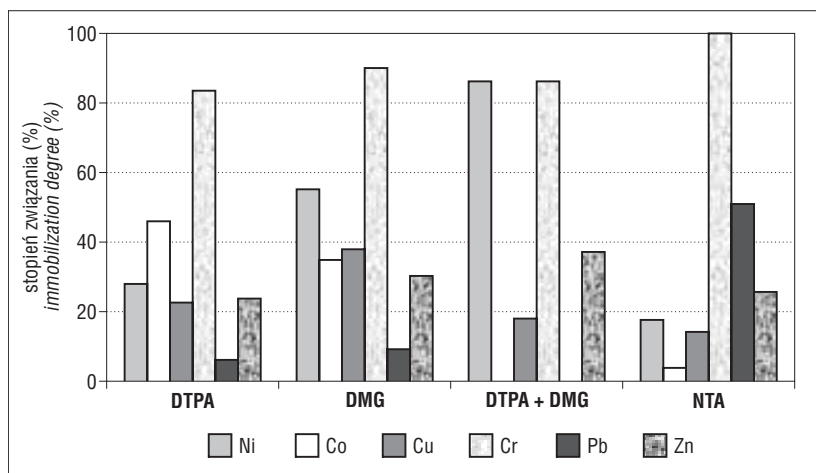
ekstrakt próbek ze Szklar został filtrowany przez warstwy trzech badanych zeolitów. Stopień związania pierwiastków na powierzchni zastosowanych zeolitów przedstawiono na rycinie 6. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że spośród badanych zeolitów najefektywniej działa zeolit Y. Stopień związania pierwiastków, z wyjątkiem Pb (~30%), jest największy i osiąga wartość 90%. Wszystkie zeolity jednakowo dobrze wiążą Cr z roztworu.

W kolejnych badaniach wykorzystano zeolit Y i bentonit, aby zbadać możliwość ograniczania migracji arsenu z pozostałości odpadów ze Złotego Stoku po bioługowaniu. W badaniach tych wykorzystano próbki stałe po bioługowaniu bakteriami autotroficznymi i po procesie w układzie

efektywnie zarówno wtedy, kiedy jest wytrząsany z próbką, jaki i kiedy próbka jest przez niego filtrowana. Stopień związania Co, Cu i Cr jest największy (80–100%). Modyfikatory wpływają różnie na sorpcję badanych metali, mianowicie w przypadku Cr (100%) i Pb (50%) najefektywniej działa zeolit A modyfikowany NTA, natomiast w przypadku Ni (>80%) i Zn (~40%) modyfikowany mieszaniną DTPA i DMG.

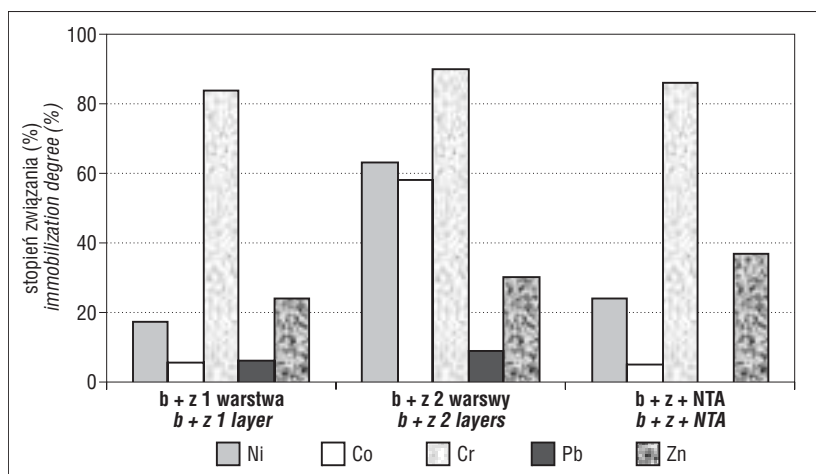
W następnych badaniach sprawdzono efektywność mieszaniny bentonitu i zeolitu oraz tej mieszaniny z dodatkiem NTA. Wodny ekstrakt próbek ze Szklar był filtrowany przez jedną warstwę bentonitu zmieszanego z zeolitem, dwie warstwy bentonitu zmieszanego z zeolitem oraz mieszaninę bentonitu i zeolitu modyfikowaną NTA. Stopień związania pierwiastków na powierzchni minerałów przedstawiono na rycinie 5. Ze względu na naturalną obecność Pb w bentonicie nie można było określić skuteczność wiązania tego pierwiastka przez bentonit i jego mieszanek z zeolitem. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że mieszanina zeolitu A i bentonitu działa najefektywniej, kiedy próbka jest filtrowana przez 2 warstwy. Stopień związania wszystkich pierwiastków w tym przypadku jest największy.

W związku z efektywnym związaniem pierwiastków przez zeolit A postanowiono w dalszych badaniach zastosować także inne rodzaje zeolitów: zeolit Y (syntetyczny, szerokoporowaty, średniokrzemowy — Si/Al = 2–5), zeolit Na-X (syntetyczny, szerokoporowaty, niskokrzemowy: Si/Al = 1–1,5) i zeolit ZSM-5 (syntetyczny, wąskoporowaty, wysokokrzemowy — Si/Al = 10–100). Wodny



**Ryc. 4.** Stopień związania Ni, Co, Cu, Cr, Pb i Zn na powierzchni modyfikowanego zeolitu A

**Fig. 4.** Immobilization degree of Ni, Co, Cu, Cr, Pb and Zn in modified zeolite A

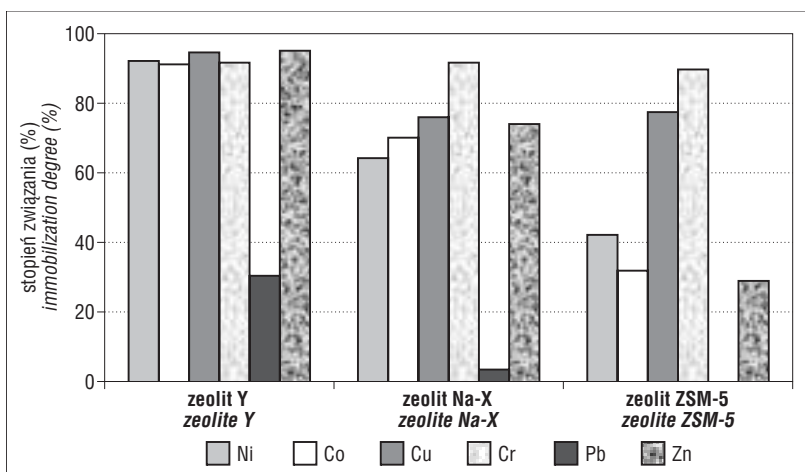


**Ryc. 5.** Stopień związania Ni, Co, Cr, Pb i Zn na powierzchni mieszaniny bentonitu i zeolitu A oraz mieszaniny modyfikowanej NTA; b — bentonit, z — zeolit

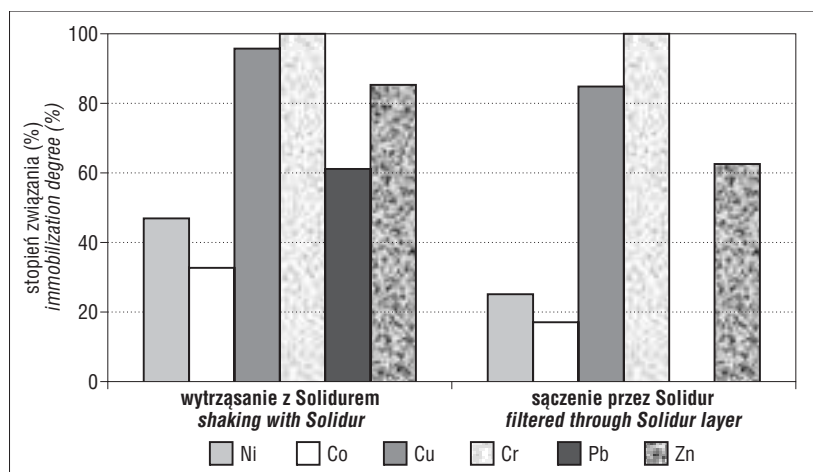
**Fig. 5.** Immobilization degree of Ni, Co, Cr, Pb and Zn in bentonite, zeolite A and composition of bentonite (b) and zeolite (z) modified with NTA

sekwencyjnym odpadów ze Złotego Stoku. Próbkę te były ekstrahowane wodą (3 h). Ekstrakt zawierał 0,5–1 g/l arsenu. Badania z bentonitem i zeolitem Y wykonano w taki sam sposób jak w przypadku próbek ze Szklar. Stopień związania arsenu na powierzchni zastosowanych glinokrzemianów nie przekracza 25%.

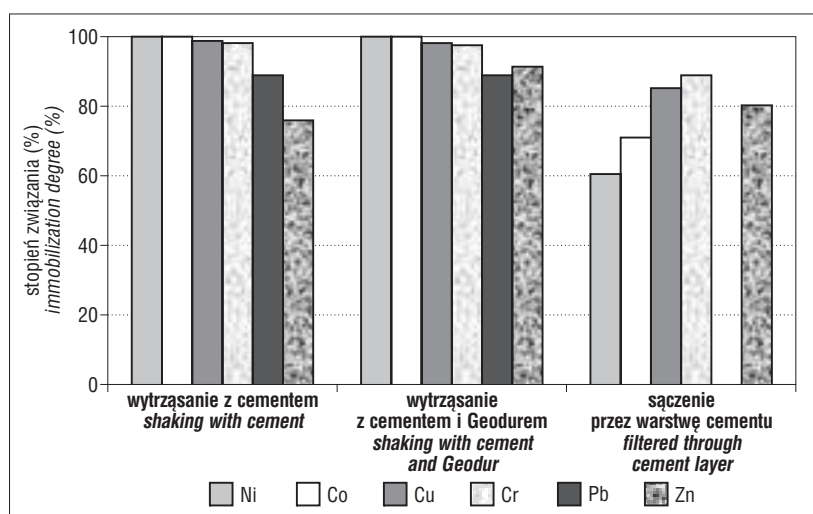
**Zastosowanie stabilizujących preparatów komercyjnych.** Wybrano dwa preparaty handlowe, o składzie zastrzeżonym patentami. Solidur stosowany do budowy przesłon antyfiltracyjnych wokół składowisk odpadów komunalnych zawiera bentonit, cement i opatentowane dodatki. Geodur stosowany w mieszaninie z cementem zapobiega wymywaniu substancji toksycznych z żużli powstających w spa-



Ryc. 6. Stopień związania Ni, Co, Cu, Cr, Pb i Zn na powierzchni zeolitów  
 Fig. 6. Immobilization degree of Ni, Co, Cu, Cr, Pb and Zn in zeolites



Ryc. 7. Stopień związania Ni, Co, Cu, Cr, Pb i Zn na powierzchni Soliduru  
 Fig. 7. Immobilization degree of Ni, Co, Cu, Cr, Pb and Zn at Solidur surface



Ryc. 8. Stopień związania Ni, Co, Cu, Cr, Pb i Zn na powierzchni cementu i mieszaniny cementu z Geodurem  
 Fig. 8. Immobilization degree of Ni, Co, Cu, Cr, Pb and Zn in concrete and a composition of concrete and Geodur

larniach odpadów komunalnych. Tak jak poprzednio określono za pomocą testu wymywalności skuteczność wiązania przez te preparaty metali zawartych w pozostałości po bioługowaniu odpadów.

Z Solidurem przeprowadzono dwa eksperymenty. Ekstrakt wodny odpadów ze Szklar sączono przez warstwę Soliduru oraz ekstrahowano wodą metale z odpadów w jego obecności. Stopień związania pierwiastków z wykorzystaniem Soliduru przedstawiono na rycinie 7. W przypadku Cu, Cr i Zn obie metody są równie efektywne, wiązanie Ni, Co i Pb zaś jest efektywniejsze, gdy Solidur jest obecny podczas ekstrakcji. Producent zaleca stosowanie Soliduru jedynie do budowy przesłon antyfiltracyjnych.

Efektywność Geoduru w mieszaninie z cementem porównano z efektywnością wiązania badanych metali tylko przez cement. Przeprowadzono ekstrakcję wodą w obecności cementu i sączenie przez warstwę cementu. Stopień związania pierwiastków przez cement oraz przez cement z Geodurem przedstawiono na rycinie 8. Zastosowanie Geoduru z cementem, jak i samego cementu jest równie skuteczne w przypadku wytrząsania próbki pozostałości po bioługowaniu. Stopień związania wszystkich pierwiastków w obu przypadkach jest wysoki (80–100%). Natomiast sączenie przez warstwę cementu jest mniej efektywne. Stopień związania Cr i Pb jest tak wysoki, że po zastosowaniu tych procedur odpady te można sklasyfikować jako inne niż niebezpieczne (Townsend i in., 2003).

Wymienione preparaty komercyjne wykorzystano także do określenia skutecz-

ności ograniczania migracji mobilnej frakcji arsenu. Do badań wykorzystano pozostałość po bioługowaniu bakteriami autotroficznymi odpadów ze Złotego Stoku. Eksperymenty z komercyjnymi preparatami i cementem zostały wykonane w taki sam sposób jak w przypadku badań z próbkami odpadów ze Szklar. Stopień związania arsenu na powierzchni cementu z dodatkiem Geoduru jest najwyższy (99%). Sam cement jest równie skuteczny (95%). Solidur natomiast jest mniej efektywny (78%). Zestawienie pozostałości po bioługowaniu (Złoty Stok) z mieszaniną cementu z Geodurem pozwala na deponowanie tych odpadów na innych składowiskach niż składowiska odpadów niebezpiecznych (Townsend i in., 2003).

### Podsumowanie

Rekultywacja terenów starych składowisk odpadów przemysłu metalurgicznego jest jednym z najważniejszych problemów ochrony środowiska. Wykorzystanie procesu bioługowania pozwala nie tylko na usunięcie znacznej ilości toksycznych substancji z tych odpadów, ale może być także skuteczną metodą odzyskiwania metali, takich jak Ni, Co, Cr, Pb czy Zn. Należy jednak pamiętać, że proces bioługowania powoduje, że pozostająca część metali jest łatwo wymywana wodą. Z tego też względu konieczne jest włączenie do procedur rekultywacji etapu przepłukiwania odpadów wodą przed ich ponownym składowaniem. Powinno się je także odpowiednio przygotować w celu ograniczenia zanieczyszczenia wód podziemnych. Z przeprowadzonych badań wynika, że dla tego typu odpadów najbardziej efektywną metodą ograniczenia migracji zanieczyszczeń jest zestawienie. Pierwiastki, które wymywają się z pozostałości po bioługowaniu odpadów (ze Szklar) w największych ilościach — Ni i Co (na poziomie kilku tysięcy ppm), jak i mniejszych Cr (około tysiąca ppm) i Pb (kilkadziesiąt ppm) — są wiązane przez cement bardzo skutecznie (80–100%). Arsen jest wiązany prawie w całości przez cement, jak również jego mieszaninę z komercyjnym preparatem Geodur. Pozostałości po bioługowaniu sekwencyjnym odpadów ze Szklar i ze Złotego Stoku (ograniczenie migracji As) powinny być przed składowaniem zestawiane z cementem. Prawdopodobnie pozwoli to na zaklasyfikowanie ich do grupy odpadów innych niż niebezpieczne, a dodatkowo zastosowanie przesłony antyfiltracyjnej z cementu i Geoduru skutecznie zahamuje migrację badanych pierwiastków do wód gruntowych.

Autorzy dziękują grupie dr Farbiszewskiej-Kiczmie z Wydziału Przyrodniczo-Technicznego Uniwersytetu Opolskiego za udostępnienie bioługowanego materiału do badań. Badania były finansowane ze środków PBZ-KBN-118/T09/2005.

### Literatura

AKCIL A. 2004 — Potential bioleaching developments towards commercial reality: Turkish metal mining's future. *Min. Eng.*, 17: 477–480.  
 ÁLVAREZ-AYUSOA E., GARCÍA-SÁNCHEZ A. & QUEROL X. 2003 — Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Res.*, 37: 4855–4862.

ATKINS M., GLASSER F.P. & JACK J.J. 1995 — Zeolite P in cements: its potential for immobilizing toxic and radioactive waste species. *Waste Manag.*, 15: 127–135.  
 BOSECKER K. 1997 — Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *Microbiol. Rev.*, 20: 591–604.  
 BRIERLEY J.A. 2008 — A perspective on developments in biohydro-metallurgy. *Hydrometallurgy*, 94: 2–7.  
 CHAREWICZ W. 2002 — Biometalurgia metali nieżelaznych. Podstawy i zastosowanie. CBPM „Cuprum” Sp. z o.o., Uniwersytet Wrocławski, Instytut Nauk Geologicznych, Wrocław.  
 CHOI W.H., LEE S.R. & PARK J.Y. 2009 — Cement based solidification/stabilization of arsenic-contaminated mine tailings. *Waste Manag.*, 29: 1766–1771.  
 DENG T. & LIAO M. 2002 — Gold recovery enhancement from a refractory flotation concentrate by sequential bioleaching and thiourea leach. *Hydrometallurgy*, 63: 249–255.  
 DWECK J., BUCHLER P.M. & CARTLEDGE F.K. 2001 — The effect of different bentonites on cement hydration during solidification/stabilization of tannery wastes. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 64: 1011–1016.  
 FENG X., MELANDER A.P. & KLAUE B. 2000 — Contribution of municipal waste incineration to trace metal deposition on the vicinity. *Water Air Soil Pollut.*, 119: 295–316.  
 JANG A. & KIM I.S. 2000 — Solidification and stabilization of Pb, Zn, Cd and Cu in tailing wastes using cement and fly ash. *Min. Eng.*, 13: 1659–1662.  
 KRASNOŁĘBSKA-OSTRĘGA B., PAŁDYNA J., KOWALSKA J., JEDYNAK Ł. & GOLIMOWSKI J. 2009 — Fractionation study in bioleached metallurgy wastes using six-step sequential extraction. *J. Hazard. Mat.*, 167: 128–135.  
 LIANG S., JIANG J., ZHANG Y. & XU X. 2008 — Leaching characteristics of heavy metals during cement stabilization of fly ash from municipal solid waste incinerators. *Front. Environ. Sci. Eng. China*, 2: 358–363.  
 LIU Y.G., ZHOU M., ZENG G.M., LI X., XU W.H. & FAN T. 2007 — Effect of solids concentration on removal of heavy metals from mine tailings via bioleaching. *J. Hazard. Mat.*, 141: 202–208.  
 LOPPI S., PUTORTI E., PIRINTSOS S.A. & DE DOMINICIS V. 2000 — Accumulation of heavy metals in epiphytic lichens near a municipal solid waste incinerator (Central Italy). *Environ. Monit. Assess.*, 61: 361–371.  
 MAJONE M., PAPINI M.P. & ROLLE E. 1998 — Influence of metal speciation in landfill leachates on kaolinite sorption. *Water Res.*, 32: 882–890.  
 MALVIYA R. & CHAUDHARY R. 2006 — Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *J. Hazard. Mat. B*, 137: 267–276.  
 MONAHAN M., TEEL A.L. & WATTS R.J. 2005 — Displacement of five metals sorbed on kaolinite during treatment with modified Fenton's reagent. *Water Res.*, 39: 2955–2963.  
 OSTROWSKI M. & SKŁODOWSKA A. 1996 — Małe bakterie — wielka miedź. SCI & ART, Warszawa.  
 PINTO C.A., HAMASSAKI L.T., VALENZUELA-DIAZ F.R., DWECK J. & BÜCHLER P.M. 2004 — Tannery waste solidification and stabilization. Thermal and mechanical characterization. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 77: 777–787.  
 SAKR K., SAYED M.S. & HAFEZ N. 1997 — Comparison studies between cement and cement-kaolinite properties for incorporation of low-level radioactive wastes. *Cement Concr. Res.*, 27: 1919–1926.  
 TOWNSED T., JANG Y. & TOLAYMAT T. 2003 — A guide to the use of leaching tests in solid waste management decision making. Center for Solid and Hazardous Waste Management. [http://www.hinkleycenter.com/publications/0301\(A\)\\_A%20Guide%20to%20Leaching%20Tests-Final.pdf](http://www.hinkleycenter.com/publications/0301(A)_A%20Guide%20to%20Leaching%20Tests-Final.pdf)  
**Ustawa** z dn. 27 kwietnia 2001 r. o odpadach. *Dz.U.* 2001, nr 62, poz. 628.  
 VAN DER SLOOT H.A. 1996 — Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching test and field verification. *Waste Manag.*, 16: 65–81.  
 XU T.J. & TING Y.P. 2004 — Optimisation of incinerator fly ash by *Aspergillus niger* — use of central composite design. *Enzym. Microb. Tech.*, 35: 444–454.

Praca wpłynęła do redakcji 26.08.2009 r.  
 Po recenzji akceptowano do druku 20.10.2009 r.