Biológiai fémkinyerés ércekből

Tárgyszavak: biokilúgozás; fémkinyerés; ércbontás; réz; cink; nikkel; kobalt; halomreaktor; anaerob reaktor.

Mikroorganizmusok feltehetően már az élet kezdete óta részt vesznek a földkéreg kőzetének formálásában és lebontásában. Tevékenységüket pedig a fém kivonására rézércből a rómaiak az I. századtól kezdve, a föníciaiak valószínűleg még előbb felhasználták anélkül természetesen, hogy tudták volna, hogy ez baktériumok közreműködésével történik.

A biológiai fémkinyerés az újkorban is megőrizte előnyeit:

– a fémben dús hagyományos kohászati feldolgozásra alkalmas ércek után megmaradt vagy régebben hátrahagyott „sovány” készletekből is gazdaságosan kitermelhető a fém,
– nincs szükség ércpörkölési és -olvasztási energiára,
– nincsenek káros gázkibocsátások,
– a kitermelés utáni maradék is alig szennyez.

Érceket lebontó mikroorganizmusok

A legfontosabb ércbontó mikroorganizmusok a vasat és ként oxidáló kemolitotrófok. A légkörből szén-dioxidot kötnek meg, némelyek jobban szaporodnak CO_2-vel 0,5–5,0 %(V/V)-ra dúsított közegben. Más autotróf (azaz szerves tápanyagot nem igénylő) és a napsugárzást felhasználó organizmusokkal ellentétben, a kemolitotrófok ferro-iont vagy redukált szervetlen kénvegyületeket használnak elektrondonorként és oxigént elektronakceptorként. Mivel a kén oxidálódásakor kénsav képződik, szaporodásuk az alacsony pH feltételéhez van kötve.

Ennek megfelelően az ásványok biooxidációs eljárásai 1,4 és 1,6 közötti pH-nál mennek végbe. Ilyen kémhatásnál a ferri-ion vízben oldódik, és a ként oxidáló baktériumok fel tudják használni elektronakceptorként oxigén helyett. Ennek levegőztetés nélküli, anaerob halomreaktorok esetében van jelentősége, amelyekben az oxigén nem tud behatolni a halom aljáig. A baktériumok szerény tápanyagigényét ki lehet elégíteni vas- és/vagy kéntartalmú és műtrágyát is tartalmazó szuszpenzióval.

A 40 °C-nál nem magasabb hőmérsékleten zajló biooxidációt egy sor Gram-negatív baktérium végzi:

– az *Acidithiobacillus ferrooxidans* (korábban *Thiobacillus ferrooxidáns*) vasat és ként,
– az *Acidithiobacillus thiooxidans* ként,
– az *Acidithiobacillus caldus* szintén ként,
– a *Leptospirillum ferrooxidans* vasat,
– a *Leptospirillum ferriphilum* szintén vasat

oxidál. Közülük az *Acidithiobacillus caldus* és a *Leptospirillum*-fajok 50 °C-on is életképesek. 50 °C-os optimumon használhatók a Gram-pozitív

– *Sulfobacillus*- és
– *Acidimicrobium*-fajok, valamint
– az ősi archaea-nemhez tartozó *Ferroplasma*,

70 °C fölött baktériumok már nem, csak archaeák:

– *Sulfolobus*- és
– *Metallosphaera*-fajok

működnek.

Fémkinyerő stratégiák

A fémek – pl. cink, réz, nikkel, kobalt – szulfidjai vízben oldhatatlanok, szulfátjaik viszont oldódnak, így ebben a formában kivonhatók a kőzetből. A fémkioldást jelenleg ferri-ion és protonok (sav) kombinált hatásaként értelmezik, a biológiai folyamatban mindkettőt a mikroorganizmusok termelik.

A másik ismert „stratégia” arany kinyerése a nehezen kezelhető arzenopirit ércből és koncentrátumból. Az aranyat kémiailag cianiddal szolubilizálják, de ez a finomra őrölt ércből is legfeljebb a fém 50%-ának kivonását teszi lehetővé. Ez esetben a biooxidálás az érc lebontásával a cianid hatásának elősegítésére szolgál és 95% fölé emeli az aranykihozatalt.

Az ércoldás mechanizmusa, azaz az oxidálás közbenső terméke szerint meg kell különböztetni a savban oldhatatlan és az oldható fémszulfidokat, ill. érceket:

– az oldhatatlanokból – pirit (FeS_2), molibdenit (MoS_2), tungsztenit WS_2) – tioszulfáton,
– a savban oldódókból – szfalerit (ZnS), kalkopirit (Cu_2S), galenit (PbS) – poliszulfidokon

keresztül válik hozzáférhetővé a fém. A reakciókhoz mindkét esetben szükség van kétértékű vasionra, amely végül visszaoxidálódik háromértékűvé. A mikroorganizmusok szerepe a fémszulfidok szolubilizálásában

– kénsavtermelés a proton-akcióhoz ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$), majd
– a vas visszajuttatása a Fe^{+3} (ferri-) állapotba az érc oxidálásához.

Az ércfeltárás kémiai reakcióinak hozama minden 10 °C-os hőmérséklet-emelkedéssel kb. megduplázódik. A bomlássebesség 40–50 °C-on a legtöbb ásvány esetében kielégítő, de egyes ércek, pl. a kalkopirit legalább 70 °C-ot igényelnek ahhoz, hogy a művelet gazdaságos legyen.

A hőmérséklettől függően más-más mikrobák uralják a biológiai ércoxidálás folyamatát. A 40–50 °C-on működők a földfelszínen mindenütt megtalálhatók, a magasabb hőmérsékletet kedvelőket a vas- és kéntartalmú üledékeken át feltörő hőforrásokból lehet izolálni.

A „biológiai kohászat” eljárásai – érckezelés keverőtartályban

A mikroorganizmusokkal segített lebontás két fő iránya szerint az ércet vagy koncentrátumot

– halomba rakják és öntözik vagy
– finom szuszpenzióját keverőtartályban erőteljesen levegőztetik.

A folytonos, keverőtartályos eljárás reaktorába az őrölt érccel együtt beadják a szervetlen tápanyagokat ammónium- és foszfáttartalmú műtrágyák formájában. A keverék szuszpenzió különböző pH-jú, hőmérsékletű és szabályozott módon levegőztetett keverőtartályokon halad át, miközben a bomlás néhány nap alatt végbemegy, szemben a halomreaktorokban szükséges hetekkel vagy hónapokkal.

Az egyébként robusztus és különböző ércekre könnyen átállítható keverőtartályos eljárás hátránya, hogy legfeljebb 20%-os szuszpenzió kezelhető vele. Ennél nagyobb szilárdanyag-koncentráció gátolja a levegőbevitelt, a nyíróerők pedig károsítják a mikroorganizmusokat. E korlátozó tényezőkre és a nagy tőkeköltségre való tekintettel a keverőtartályos módszerrel csak nagy értékű érceket dolgoznak fel.

A keverőtartály-rendszerben működő egységek többsége a Gold Field-féle folytonos üzemmódú BIOX-technológiát alkalmazza. A legújabb Mintek-féle szakaszos eljárást egy ausztráliai (Beaconsfield) és egy kínai (Lai-csu) üzemben vezették be. Ipari méretben jelenleg csak aranyércet vetnek alá biológiai feltárásnak a világ mintegy tíz üzemében. Réz-, nikkel- és cinkércek kezelése egyelőre kísérleti vagy demonstrációs méretben folyik. A kisebb és nagyobb, valamint a tervezés szakaszában levő üzemekben egyaránt 40 vagy 50 °C-on működő (mezofil vagy mérsékelten termofil) baktériumokat használnak. Ez alól kivétel három, 60 °C fölötti hőfokra és rézérc biooxidálására tervezett egység Dél-Afrikában, Chilében és Mexikóban. 40–50 °C-on a biooxidáció kielégítő mértékét érték el pirittel (FeS_2), arzenopirittel (FeAsS), pentlandittal /$(FeNi)_9S_8$/, szfalerittel (ZnS), kovellittel (CuS) és kalkocittal (Cu_2S).

A hőmérséklet emelésének energiatöbbletét nem kompenzálja a nagyobb ércoldódási ráta. Ezzel szemben

– a kalkopirit ($CuFeS_2$) és
– az enargit (Cu_3AsS_4)

csak 75–80 °C-on kezelhető, de felmerülnek az alacsonyabb hőfokon még nem jelentkező problémák:

– a levegő rosszabb oldódása miatt az oxidáláshoz oxigént kell használni, és

– a magas hőmérsékletű, korrozív közegnek csak különleges nemesacélfajták vagy szerkezeti kerámiák állnak ellen.

Halomreaktorok

A lényegében érchányókból álló halomreaktort át nem eresztő alapra kell telepíteni és el kell látni hatékony folyadékelosztó és -gyűjtő rendszerrel. A savas kilúgozó oldat átszivárog a tömörített ércen, miközben a benne levő mikroorganizmusok előállítják a szolubilizáláshoz szükséges savat és ferriiont. A levegőt vagy a perkoláló folyadék viszi magával vagy befúvást alkalmaznak. A kilúgozott fémet tartalmazó oldatot összegyűjtve a kinyerő állomásra vezetik.

A halomreaktor létesítése és üzeme is sokkal olcsóbb, mint a keverőtartályos berendezésé, ezért kisebb fémtartalmú érceket is érdemes benne feldolgozni. Viszont nehezen ellenőrizhetők, egyenetlen benne a hőmérséklet, a pH, és ezáltal a mikroorganizmusok növekedése. Főleg nehéz a pH-t a kívánt 1,8–2,2-es intervallumban tartani. 2,5-nél nagyobb pH-nál ferrisó válik le és elzárja a reakcióktól az ércfelületet. Hasonlóképpen csapadékleválás következik be gyengébben savas közegben a tápanyagként beadott ammóniumionból.

A halomreaktor megfelelő beoltása is nehezebb, mint a keverőtartályosé. A mikroorganizmusok különböző adszorpciós izotermái az ércfelületen szintén egyenetlen eloszlást eredményeznek. Ezen némileg segít a sejteket mobilizáló szivárogtatás. A nagy részecskék túlsúlya, gyengébb levegőztetés és a kevésbé szigorú szabályozás még a jól megtervezett halomreaktorban is annyira csökkenti a folyamatok hatékonyságát, hogy a biomineralizáció hónapokig eltarthat.

Világszerte mintegy 20 halomreaktorban kezelnek biológiailag rézércet. A legtöbb reaktor és a legnagyobb kapacitással – 131,5, 180 és 225 E t/év (1998) az óriási lelőhelyekkel rendelkező Chilében működik. Az USA-beliek mérete egy nagyságrenddel kisebb (10 400–74 980 t Cu/év).

Az új fejlesztések kevésbé mikrobiológiai, inkább technológiai irányúak, pl. javítják a savazás módszerét, az oldatkezelést és csökkentik a hőveszteséget, újabban (2001–2002) a kilúgozó oldat eloszlásának és az oxigén diffúziójának modellezésével.

A levegőztetés előrejelző modelljeinek segítségével sikerült a halomreaktorokban a hőmérsékletet is emelni a mikrobiális aktivitás, ezáltal az energiatermelés fokozásával, ami elsősorban a szulfidoxidáló exoterm reakcióknak köszönhető. Itt kényes kompromisszumra van szükség, ugyanis a túlzott levegőztetéssel előidézett felmelegedésnél nehéz elkerülni a rendszerből a hőleadást. A sugárzásos hőveszteség ellen polietilén fóliákkal védekeznek. A hővisszatartás érdekében a halomreaktor párolgását permetező helyett csepegtetőberendezés használatával csökkentik. A csöpögtetőcsövet kb. 15 cm-nyire kell betolni a halomba.

A halomban végrehajtott kilúgozást jellemzően kis fémtartalmú ércekre alkalmazzák, de a módszer koncentrátumokra is bevált. Ez esetben a GEOCOAT-technológia szerint gyenge minőségű ércbe vagy inert kőzetbe mint hordozóba őrölt ásványi koncentrátumot rétegeznek igen vékonyan. A baktérium inokulumot felrakás közben, permet formájában viszik be a halomba. Ezt a módszert, amelyben a kilúgozás ideje sokkal rövidebb, eredetileg kémiailag ellenálló aranyércekre fejlesztették ki, de réz, nikkel, kobalt és cink koncentrátumaira is sikerrel alkalmazták.

A biológiai érckezelés jövője

Az 50 °C-ig ez ideig eredményesen használt biológiai kilúgozás skálája, a kinyerhető fémek tekintetében jelentősen kibővül, ha sikerül ipari méretbe átvinni a magasabb hőmérsékletű technológiákat. Bizonyos, hogy vasat és/vagy ként oxidáló mikroorganizmusok 80 °C-ig bármilyen hőmérsékleti optimummal izolálhatók, bár az eddig ismertek ipari értelemben vett tűrőképessége még nincs bebizonyítva.

A halomban végzett kilúgozás további javítása terén a legproblematikusabb az elegendő hő fejlesztése, ha csekély az érc kéntartalma. Gondot okoz a folyamat többi paraméterének kellő módosítása és szabályozása is. A keverőtartályos technológia használatát konstrukciós és műveleti költsége, olykor a fém biológiai kilúgozását követő tisztításáé is korlátozza.

A biológiai vonal megengedi ugyan a fémkinyerést a hagyományos kohászat szemszögéből meddőnek tekintendő ásványokból is, de ennek gazdaságossága nagymértékben függ a termelt fém aktuális kereskedelmi értékétől. Pl. amikor a nikkelre kidolgozott BioNic technológiát módszeresen tesztelték, az 1997. évi bio-hidrometallurgiai szimpóziumon az ausztrál kutatóknak azt kellett bejelenteniük, hogy jelenleg nem ismeretes a fém gazdaságos kitermeléséhez (az akkori nikkelárak mellett) megfelelő méretű és koncentrációjú érckészlet.

A mikroorganizmusokra épülő fémkinyerés versenyelőnyét kétségtelenül növeli a bányászat környezeti hatásainak csökkentésére irányuló korszerű törekvés. Ez a „vonzerő” tovább növekedhet, ha szigorúbbá válnak a környezetvédelmi – pl. a hányókból történő ellenőrizetlen sav- és fémkiolvadásra és az olvasztók arzénemissziójára vonatkozó – szabályozások és határértékek.

(Dr. Boros Tiborné)

Rawlings, D. E.; Dew, D.; Plessis, Ch.: Biomineralization of metal-containing ores and concentrates. = Trends in Biotechnology, 21. k. 1. sz. 2003. p. 38–44.

Rawlings, D. E.: Heavy metal mining using microbes. = Annual Review of Microbiology, 56. k. 1. sz. 2002. p. 65–91.

Coran, N. J.; Rawlings, D. E.: Molecular relationship between two groups of *Leptospirillum* and the finding that *Leptospirillum ferriphilum* sp. nov. dominates South African commercial biooxidation tanks which operate at 40 °C. = Applied Environmental Microbiology, 68. k. 7. sz. 2002. p. 838–845.