

Doc. dr inż. JERZY CHMIEŁOWSKI
Mgr inż. SYLWIA ŁABUŹEK
Dr HELENA PETRYCKA
Politechnika Śląska
Katedra Technologii Wody i Ścieków

BADANIA NAD ODZYSKIWANIEM MIEDZI Z UBOGICH RUD CHALKOZYNOWYCH NA DRODZE BIOCHEMICZNEJ

Rozwój przemysłu miedziowego w Polsce stwarza problem odzyskiwania miedzi z niskoprocentowych rud siarczkowych oraz odpadów z flotacji i przeróbki koncentratów. Znaczne ilości wartościowych rud o zawartości poniżej 0,7% Cu pozostają również w złożu w postaci nie nadającej się do górniczego wydobycia. Interesująca jest możliwość podziemnej eksploatacji tych pozabilansowych rud miedzi.

W ciągu ostatnich lat w krajach o silnie rozwiniętym przemyśle miedziowym zastosowano bakteryjne ługowanie siarczkowych rud miedzi. W skali przemysłowej w USA prowadzi się bakteryjne ługowanie rud ubogich, które zawierają od 0,3 do 0,5% Cu.

W ostatnich latach w ZSRR przeprowadzono intensywne prace nad możliwością podziemnego bakteryjnego ługowania miedzi z pokładów rud niskoprocentowych.

W roku 1966 na Politechnice Śląskiej podjęto współpracę z Zakładem Przeróbki Rud Instytutu Metali Nieżelaznych w celu doświadczalnego stwierdzenia możliwości bakteryjnego ługowania miedzi z rud chalkozynowych zagłębia głogowsko-lubińskiego. Badania wstępne [1,2] dowiodły, że bakterie siarkowe rodzaju Thiobacillus zastosowane w tej pracy miały zdolności biochemicznego ługowania miedzi z rud i koncentratów chalkozynu.

W dalszym rozwoju współpracy z Instytutem Metali Nieżelaznych podjęto badania nad odzyskiwaniem miedzi z bilansowych i ubogich, pozabilansowych rud miedzi zagłębia lubińsko-głogowskiego. Z możliwością bakteryjnego ługowania rud ubogich o zawartości poniżej 0,7% Cu wiąże się zagadnienie zużycia kwasu siarkowego na zakwaszenie rudy do niskich wartości pH, w których zachodzi proces bakteryjnego ługowania. Wybór pia-

skowcowych rud miedzi do badań bakteryjnego ługowania narzucił się właśnie wskutek możliwości mniejszego zużycia kwasu siarkowego w technicznej eksploatacji rud.

Celem niniejszych badań było uzyskanie doświadczalnych informacji o możliwościach odzyskiwania miedzi z ubogich piaskowcowych rud chalkozynowych na drodze biochemicznego ługowania.

Cześć teoretyczna

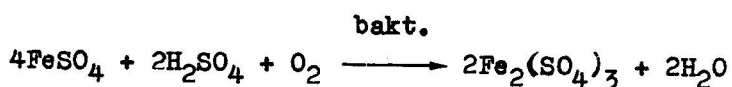
Podstawy bakteryjnego ługowania siarczkowych rud miedzi

W niedalekiej przyszłości z całą ostrożnością pojawi się zagadnienie przeróbki rud niskoprocentowych oraz konieczność podziemnej eksploatacji rud miedzi z pokładów nie nadających się do zwykłego wydobywania górniczego. Narzuca to konieczność opracowania nowych metod przeróbki rud. Już dawniej stosowano metody hydrometalurgicznego ługowania metali z rud ubogich. Polegają one na zraszaniu i przemywaniu pryzm rudy. Minerale siarczkowe podlegają w takim procesie utlenieniu, zaś odzyskiwane metale przechodzą do roztworu wodnego. W ługowaniu tym proces utlenienia siarczków przebiega jednak powoli. Colmer i Hinkle [3] izolowali w 1947 roku bakterie autotrofowe Thiobacillus ferrooxidans, później zaś Bryner i współpracownicy [4] wykazali, że utlenienie minerałów siarczkowych przebiega 10 do 20 razy szybciej w obecności bakterii rodzaju Thiobacillus. Dało to początek mikrobiologicznym metodom ługowania metali z rud siarczkowych. Prace nad praktycznym wykorzystaniem tych metod prowadzi się intensywnie w USA, Anglii, Kanadzie oraz od kilku lat w ZSRR. Okazało się, że proces bakteryjnego ługowania rudy, który zwykle trwa kilka do kilkunastu tygodni można znacznie skrócić przez należyłą intensyfikację procesów bakteryjnych.

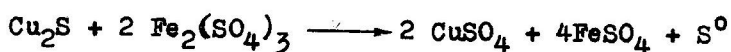
Szybkość ługowania minerałów siarczkowych można przyspieszyć przez dodanie siarczanu żelazowego. Związek ten jest wystarczająco silnym utleniaczem siarczków do siarczanów. Zastosowanie tej metody ługowania rud komplikuje jednak trudność

regeneracji siarczanu żelazowego. W środowisku kwaśnym, w którym prowadzi się proces - siarczan żelazawy trudno utlenia się na drodze chemicznej do związków żelazowych. Okazało się jednak, w dalszym rozwoju tego zagadnienia, że bakterie Thiobacillus ferrooxidans są zdolne do szybkiego utlenienia siarczanu żelazowego w środowisku kwaśnym i do regeneracji siarczanu żelazowego. Amerykański koncern miedziowy Kennecott Copper Corporation na podstawie pracy Zimmerleya [5] uzyskał w 1958 roku patent bakteryjnej metody regeneracji siarczanu żelazowego w procesie ługowania rud siarczkowych.

Interesujący jest chemizm procesów zachodzących w czasie bakteryjnego ługowania rud miedzi. Siarczan żelazawy, który znajduje się w środowisku ługowania lub zostaje tam doprowadzony - podlega biochemicznemu utlenieniu przez Thiobacillus ferrooxidans do siarczanu żelazowego. Proces przebiega w warunkach silnego zakwaszenia do niskich wartości pH 2-3 oraz wymaga dostępu tlenu atmosferycznego:

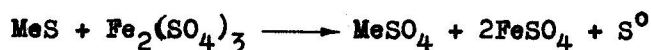


Utworzony siarczan żelazowy reaguje na drodze zwykłej reakcji oksydo-redukcyjnej z siarczkową rudą miedzi, na przykład z chalkozynem, dając siarczan miedzi, siarczan żelazawy i siarkę elementarną:

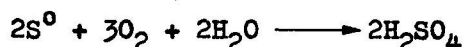


Siarczan żelazawy podlega reoksydacji przez bakterie utleniające żelazo gatunku Thiobacillus ferrooxidans zgodnie z reakcją poprzednią zamykając cykl regeneracji czynnika utleniającego rudę. Wyługowany siarczan miedzi nagromadza się w roztworze.

Interesujące jest, że zjawisko ługowania metali z rud siarczkowych przy pomocy siarczanu żelazowego ma charakter ogólny i można je określić przez reakcję:



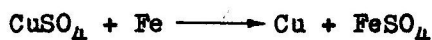
Siarka elementarna, która powstaje w procesie ługowania miedzi ulega utlenieniu przez autotrofowe bakterie siarkowe gatunku Thiobacillus thiooxidans z utworzeniem nowych partii kwasu siarkowego:



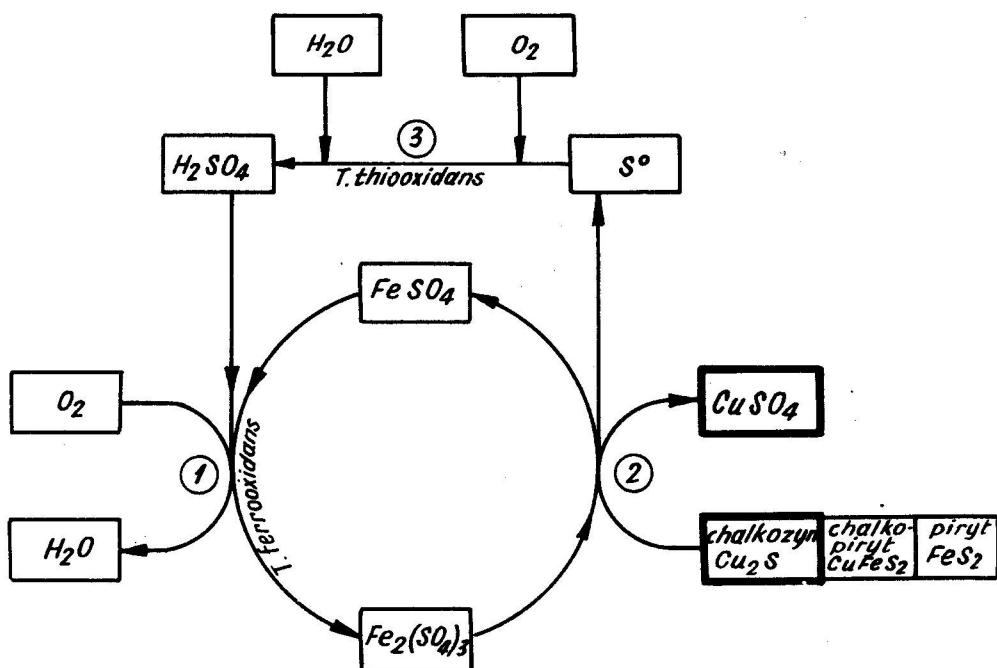
Proces ten wymaga dostępu tlenu atmosferycznego, ponieważ bakterie rodzaju Thiobacillus są organizmami aerobowymi.

Bakteryjne ługowanie rud miedzi należy więc uważać za biologiczny proces cykliczny, powodowany przez mieszane populacje bakteryjne złożone z Thiobacillus ferrooxidans i Thiobacillus thiooxidans. W warunkach należytego dostępu powietrza w środowisku kwaśnym bakterie te powodują regenerację siarczanu żelazowego, utleniacza rudy - oraz powstanie kwasu siarkowego. Schemat procesu bakteryjnego ługowania miedzi z rud siarkowych podaje rys. 1.

Roztwory wzbogacone w siarczan miedzi w procesie bakteryjnego ługowania rudy poddaje się cementacji, w której miedź wytrąca się w wyniku reakcji z metalicznym żelazem:



Roztwory pocementacyjne o zwiększonym stężeniu siarczanu żelazowego mogą ponownie służyć do ługowania miedzi z rud. W ten sposób uzyskuje się obieg zamknięty wód ługujących i pocementacyjnych. System taki zastosowano w ZSRR w 1964 roku w pracach badawczo-przemysłowych przeprowadzonych w zakładach eksploatujących dięgtiarskie złoża miedziowe. Zastosowano tam wody odpadowe z urządzeń cementacyjnych jako proste źródło siarczanu żelazowego, potrzebnego w roztworach ługujących [6].



Rys. 1. Schemat biochemicznego ługowania miedzi z rud siarcz-
kowych przy udziale mieszanych populacji bakterii rodzaju Thio-
bacillus

Cześć doświadczalna

Wzbogacanie kultur bakterii siarkowych rodzaju Thiobacillus

Bakteryjne ługowanie miedzi z rud siarczkowych zachodzi pod wpływem mieszanych populacji autotrofowych bakterii rodzaju Thiobacillus [7, 8]. Wydaje się, że proces ten przebiega szczególnie dogodnie w obecności Thiobacillus ferrooxidans i Thiobacillus thiooxidans (rys. 1). Celem badań wstępnych było znalezienie tych bakterii w postaci naturalnych kultur wzbogaconych.

Thiobacillus ferrooxidans

Bakterie siarkowe zbliżone do Thiobacillus ferrooxidans znaleziono w starych wyrobiskach kopalni pirytu "Staszic" w Górach Świętokrzyskich. Bakterie te tworzyły czerwono-brunatne zakwity na powierzchni pirytu poddanego działaniu tlenu powietrza i spływających wód dołowych. Wody te wykazywały odczyn silnie kwaśny o pH około 2-3 i zabarwienie czerwono-brunatne. Bakterie utleniające piryt w obrazie mikroskopowym miały wygląd pałeczek. Rys. 2 podaje morfologiczny wygląd bakterii utleniających piryt w pokładach świętokrzyskich [1,2].

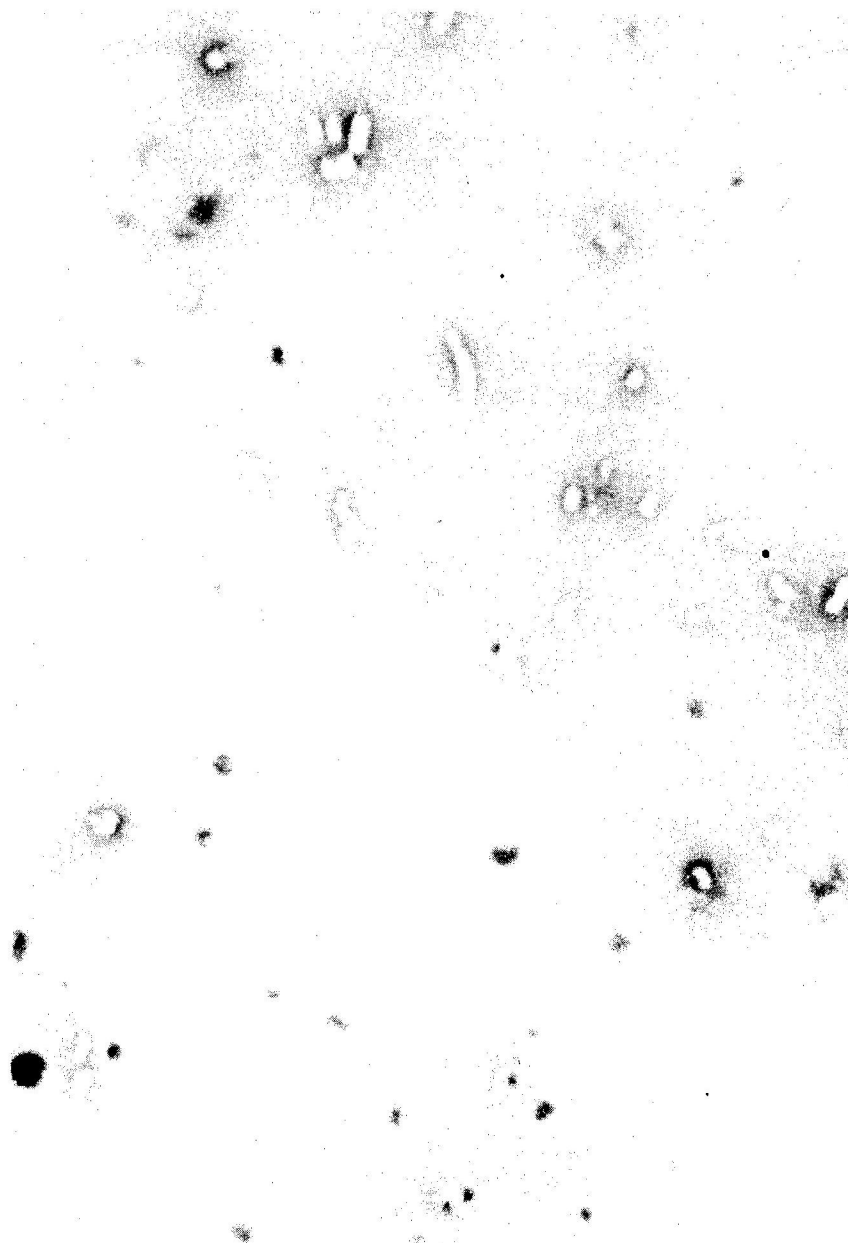
Wzbogacenie kultur Thiobacillus ferrooxidans uzyskiwano przez wprowadzanie porcji wód kwaśnych do mineralnej pożywki zaproponowanej przez Colmera [8]. Skład tej pożywki był następujący:

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	130,0 g
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,5 g
KH_2PO_4	0,1 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,0 g
woda wodociągowa	1,0 l

Pożywkę zakwaszono kwasem siarkowym do pH 2-2,4.

Hodowlę bakterii T. ferrooxidans prowadzono w kolbach stożkowych lub płaskich zbiornikach szklanych przeznaczonych do kultur powierzchniowych. Prace hodowlane prowadzono bez wstępnej sterylizacji termicznej pożywek. Niskie pH oraz mineralny skład pożywek sprzyjał wybiórczemu wzrostowi T. ferrooxidans. Hodowlę prowadzono w termostacie o temperaturze 25°C.

W kolbach stożkowych o objętości 0,3 lub 0,5 l, zawierających 100 ml pożywki Colmera hodowano T. ferrooxidans przez pasażowanie kultur w odstępach 3 do 5 dni. W tym wczesnym okresie hodowli pojawiało się brunatno-czerwone zabarwienie kultur. W późniejszych fazach hodowli pojawiały się czerwono-brunatne obrosty utlenionych związków żelaza. Wytrącanie obrostów towarzyszyło zanikaniu wolnych komórek bakteryjnych w pożywce. Prawdopodobnie ulegały one koagulacji przez nierozpuszczalne



Rys. 2. Bakterie utleniające piryt. Barwienie negatywne. Powiększenie około x 1200

związki żelazowe. Zjawisko to narzucało konieczność pasażowania kultur T. ferrooxidans przed okresem wytrącania osadów żelazowych.

Aktywne kultury T. ferrooxidans przydatne do zaszczepiania perkolatorów laboratoryjnych ługujących rudy miedzi - uzyskiwano w kulturach na pożywce Colmera. Hodowle te prowadzono w płasko ułożonych zbiornikach szklanych, które zawierały około 150 ml pożywki rozlanej w warstwie kilkumilimetrowej. Przeszczepiano 5 do 10 ml cieczy pobranej z kolb stożkowych w 3-5 dniu hodowli. W płaskich zbiornikach następował intensywny wzrost T. ferrooxidans. Wzrost tych bakterii na podłożu mineralnym Colmera po kilku lub kilkunastu dniach hodowli powodował powstanie brunatno-czerwonych obrostów związków żelazowych.

Wzbogacone bakterie T. ferrooxidans hodowane w obecności dużych stężeń soli nieorganicznych trudno barwiły się w preparatach mikroskopowych pod wpływem zwykłych barwników bakteriologicznych. W celu ujawnienia obecności tych bakterii należało stosować barwienie negatywne czerwienią Congo. Roztwór barwnika otrzymywano przez rozpuszczenie 2 g substancji w 100 ml wody destylowanej. Barwienie preparatu bakteriologicznego przeprowadzono przez rozprowadzenie na szkiełku przedmiotowym kropli cieczy hodowlanej lub odwirowanej zawiesiny bakterii z kroplą barwnika Congo. Po wysuszeniu preparat zalewano kwasem solnym (1:1). Pod wpływem czasu tło preparatu barwiło się na niebiesko, zaś komórki bakteryjne pozostawały bezbarwne (rys. 2).

Thiobacillus thiooxidans

Bakterie gatunku Thiobacillus thiooxidans występują w wodach siarkowych Swoszowic pod Krakowem. Wzbogacenie kultur T. thiooxidans uzyskiwano przez wprowadzenie porcji wód siarkowych pobranych ze strumienia Swoszowickiego do mineralnej pożywki Starkeya [9]:

siarka (proszek)	10,0 g
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,2-0,4 g
KH_2PO_4	3-4 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,5 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,25 g
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,15 g
woda wodociągowa	1,0 l

Pożywkę zakwaszono kwasem siarkowym do pH 2,2 - 2,5.

Hodowlę bakterii T. thiooxidans prowadzono w kolbach stożkowych o objętości 0,3 do 0,5 l, które zawierały 100 ml pożywki Starkeya. Kultury wzbogacone tych bakterii wzrastały w temperaturze 25°C w podłożach niesterylizowanych termicznie. Mineralny skład pożywek z siarką jako jedynym substratem energetycznym w warunkach pH około 2 sprzyjał autotrofowemu wzrostowi T. thiooxidans. Kultury pasażowano w okresach 8 do 10-dniowych. Preparaty mikroskopowe pobrane z płynnych hodowli wykazywały silny wzrost pałeczek bakterii. Późniejsze stadia hodowli T. thiooxidans na pożywce z siarką cechowały się całkowitym utlenieniem siarki elementarnej i silnym zakwaszeniem pożywki do pH około 1.

Aktywne kultury T. thiooxidans przydatne do zaszczepienia perkolatorów laboratoryjnych otrzymywano z hodowli tych bakterii w pożywce Starkeya w płasko ułożonych zbiornikach szklanych. Zawierały one około 150 ml pożywki rozlanej w kilkumilimetrowej warstwie cieczy. Przeszczepiano 5 do 10 ml cieczy pobranej z kolb stożkowych w 5-8 dniu hodowli. Po kilkudniowej hodowli w temperaturze 25°C otrzymywano kultury T. thiooxidans nadające się do zaszczepienia perkolatorów doświadczalnych.

Rudy miedzi poddane bakteryjnemu ługowaniu

Celem podjętych badań było stwierdzenie możliwości bakteryjnego ługowania miedzi z niskoprocentowych rud miedzi zagłębia lubińskiego-głogowskiego. Badania te należało jednak poprzedzić przez próby bakteryjnego ługowania koncentratów chalkozynu. Takie obserwacje wstępne miały ułatwić poznanie procesu utle-

nienia chalkozynu - Cu_2S - do siarczynu miedziowego w warunkach bakteriynego ługowania [1,2]. Chalkozyn jest głównym minerałem miedziowym rud lubińsko-głogowskich.

W niniejszych badaniach użyto próby piaskowcowych rud miedziowych. Piaskowcowa bilansowa ruda miedzi pochodziła z chodnika B-312 z szybu wschodniego. Próbę pozabilansowej rudy piaskowcowej pobrano z szybu I-III.

Analityczną charakterystykę rud i koncentratów miedzi użytych do bakteriynego ługowania podał Instytut Metali Nieżelaznych. W charakterystyce tej podstawowe było oznaczenie zawartości miedzi. W rudzie piaskowcowej bilansowej wynosiła ona 1,50% Cu, zaś w pozabilansowej rudzie piaskowcowej 0,67% Cu.

Zużycie kwasu siarkowego do zakwaszenia rud miedzi przed bakteriynym ługowaniem

Proces bakteriynego ługowania polega na utlenieniu rud siarczynowych do siarczynu. W tym procesie oksydoredukcyjnym biorą udział jony żelaza trójwartościowego, które ulegają redukcji do jonów żelazawych (rys. 1). Regeneracja jonów żelazawych występuje wskutek utleniającego działania bakterii T. ferrooxidans. Procesy te mogą jednak przebiegać tylko w określonych warunkach odczynu środowiska. Jony żelazowe mogą pozostawać w roztworze, gdy środowisko wykazuje pH niższe o około 3. Wzrost pH powoduje częściowe lub całkowite usunięcie jonów żelaza z roztworu - czynnika utleniającego rudę siarczynową. Proces bakteriynego ługowania musi więc przebiegać w warunkach silnego zakwaszenia.

Zakwaszenie rudy przed rozpoczęciem bakteriynego ługowania wymaga zużycia pewnej ilości kwasu siarkowego. Z uwagi na ewentualne znaczne zużycie kwasu w niniejszej pracy pominięto badania bakteriynego ługowania miedzi z łupków miedzionośnych i rudy wapiennej. Badania biochemicznego ługowania przeprowadzono dla miedziowych rud piaskowcowych, które w pokładach lubińsko-głogowskich zalegają zwykle warstwy dolne pod łupkową żyłą miedzionośną. Na szczególną uwagę zasługiwała bilansowa

ruda piaskowcowa o zawartości miedzi przekraczającej 0,7% Cu oraz piaskowcowa ruda pozabilansowa o zawartości miedzi niższej od 0,7% Cu. Dla obu tych rodzajów rud piaskowcowych należało przykładowo wyznaczyć zużycie kwasu siarkowego na zakwaszenie ich do pH 2.

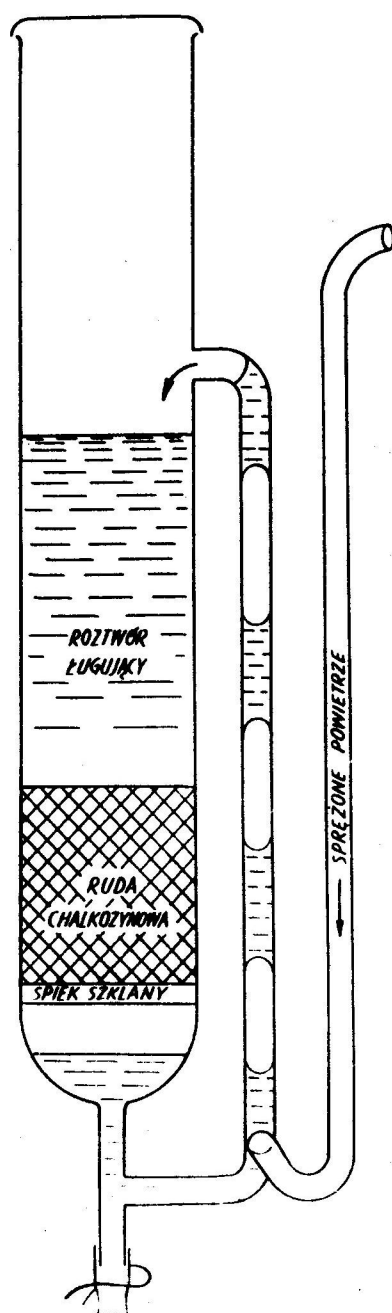
Badanie zużycia kwasu przez rudę podczas zakwaszenia do pH 2 przeprowadzono następująco: do 200 g zmielonej rudy w czasie ciągłego mieszania mieszadłem elektrycznym dodawano porcjami roztwór 1 n H_2SO_4 każdorazowo mierząc pH przy pomocy elektrody szklanej. Takie alka-cymetryczne miareczkowanie rudy prowadzono przez kilka godzin. Ostatnie oznaczenie zużycia kwasu przy niskich wartościach pH wykonywano po 2 dniach mieszania rudy z kwasem.

Przebieg zużycia kwasu siarkowego do zakwaszenia bilansowej i pozabilansowej piaskowcowej rudy miedzi przeprowadzono w trzech seriach oznaczeń. Na tej podstawie graficznie wyznaczono zużycie kwasu na zakwaszenie do pH 2 piaskowcowej rudy bilansowej. Wynosiło ono około 200, 206 i 210 ml 1 n H_2SO_4 przez 200 g rudy. Odpowiadało to zużyciu około 50,7 kg H_2SO_4 przez 1 tonę piaskowcowej rudy bilansowej. W przeliczeniu na 1 kg miedzi zawartej w rudzie (1,50% Cu) wynosiło ono około 3,4 kg H_2SO_4 .

W sposób graficzny wyznaczono również zużycie kwasu siarkowego potrzebne do zakwaszenia do pH 2 porcji 200 g pozabilansowej piaskowcowej rudy miedzi. Wynosiło ono 90, 94 i 96 ml 1 n H_2SO_4 . Odpowiadało to zużyciu około 22,8 kg H_2SO_4 przez 1 tonę pozabilansowej rudy piaskowcowej. W przeliczeniu na 1 kg miedzi zawartej w rudzie pozabilansowej (0,67% Cu) wynosiło ono około 3,4 kg H_2SO_4 .

Metodyka badań bakteri-jnego ługowania miedzi w perkulatorach laboratoryjnych

Obserwacje bakteri-jnego ługowania rud i koncentratów miedziowych przeprowadzono w szklanych perkulatorach laboratoryjnych o objętości czynnej około 300 ml. Schemat perkulatora podaje rys. 3. W urządzeniu tym uzyskiwano stały obieg cieczy ługującej przez złożę rudy podtrzymywane przez porowaty spiek



Rys. 3. Schemat perkolatora laboratoryjnego

szklany. Obieg cieczy ługującej uzyskiwano przez wprowadzenie sprężonego powietrza z membranowych aeratorów akwaryjnych do rurki bocznej perkolatora. Transport cieczy następował przy równoczesnym napowietrzaniu cieczy ługującej.

Do perkolatorów wprowadzono zależnie od serii badań 50, 60, 80 lub 100 g rudy miedzi. Materiały te były dokładnie sproszkowane i odmyte kwasem siarkowym do pH 2. Ługowane materiały miedziowe zalewano w perkolatorach cieczą ługującą w objętości 250 ml o odczynie około pH 2 i prowadzono wymywanie zmieniając ciecz ługującą w okresach jednotygodniowych. W ciągu pierwszych kilkunastu dni doświadczenia zachodziła niekiedy konieczność korekty odczynu cieczy w perkolatorach do pH 2 przez dodanie kwasu siarkowego. Było to spowodowane przez niedokładne odmycie materiałów miedziowych od składników alkalicznych.

Ciecz ługującą stanowił roztwór soli żelaza o stężeniu około 2 g/l Fe^{++} z dodatkiem mineralnych składników pokarmowych dla bakterii autotrofowych. Ciecz tę w zależności od serii badań przygotowywano dwójako.

W większości przeprowadzonych badań ciecz ługującą uzyskiwano przez zmieszanie 20 ml pożywki Colmera pobranej z 4-5 dniowych kultur Thiobacillus ferrooxidans. Mieszaninę pożywek rozcieńczono do objętości 250 ml wodą wodociągową i korygowano odczyn roztworu kwasem siarkowym do pH 2,0 do 2,5. W ten sposób uzyskiwano ciecz ługującą o należytej zawartości jonu żelaza pośredniczącego w procesie utleniania rud siarczkowych. Składniki mineralne pożywek bakteryjnych zapewniały dogodne środowisko dla rozwoju populacji bakteryjnych rodzaju Thiobacillus wprowadzonych w postaci aktywnych zaszczepień. Środowisko to niekiedy wzbogacano przez dodatek 0,1 g/l KH_2PO_4 .

W niektórych obserwacjach bakteryjnego ługowania miedzi pomijano cotygodniowe zaszczepienie perkolatorów bakteriami siarkowymi przy wymianie cieczy ługującej. Wtedy roztwór ługujący przygotowywano z $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w stężeniu 2,0 g/l Fe^{++} z dodatkiem 0,1 g/l KH_2PO_4 i 0,1 g/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - w wodzie wodociągowej o pH 2 skorygowanej przez dodatek kwasu siarkowego.

W poszczególnych seriach badań posługiwano się zestawem trzech perkulatorów. Zwykle dwa perkulatory służyły do zasadniczych obserwacji doświadczalnych, zaś trzeci stanowił kontrolę. Perkulator kontrolny traktowano analogicznie z perkulatorami doświadczalnymi. Podlegał on identycznemu programowi wymiany cieczy ługującej z zaszczepieniem bakteryjnym. Całkowitą sterylność perkulatora kontrolnego zapewniał dodatek kilku małych kryształów tymolu. Substancja ta jest silnie toksyczna dla bakterii siarkowych. W ten sposób perkulator zatruty tymolem mógł stanowić rzeczywistą kontrolę doświadczenia i wykazywać ługowanie miedzi spowodowane przez chemiczne utlenianie siarczków miedzi.

Oznaczenie ilości miedzi ługowanej w perkulatorach prowadzono w odstępach jednotygodniowych. Po zakończeniu cyklu perkolacji ciecz ługującą odpuszczono z perkulatora i kontrolowano jej objętość, która zwykle wynosiła 250 ml. W cieczy ługującej oznaczano stężenie miedzi metodą kolorymetryczną mierząc intensywność niebieskiego zabarwienia kompleksów miedzi z amoniakiem.

Przygotowanie próbki do analizy kolorymetrycznej polegało na rozcieńczeniu 10,0 ml badanego roztworu wodą destylowaną, dodaniu 15 ml stężonego amoniaku i uzupełnieniu próbki wodą do objętości 100,0 ml. Po przesączeniu wytrąconych wodorotlenków żelaza w przesączu oznaczano stężenie miedzi posługując się kolorymetrem Pulfricha zaopatrzonym w filtr czerwony nr 6 długości fali 550 do 570 mμ. Wyznaczenie stężenia miedzi następowało przy użyciu krzywych cechowania w zależności ekstynkcji od stężenia kompleksu miedziowego w roztworze wodnym.

Wyznaczone stężenie miedzi w roztworze ługującym sumowane z oznaczeń cotygodniowych umożliwiło wykreślenie dynamiki ługowania miedzi w poszczególnych perkulatorach w zależności od czasu ługowania. Przebieg ługowania miedzi interpretowano również przez wyznaczenie procentu odzyskania miedzi w zależności od czasu ługowania. W takim obliczeniu za całkowitą ilość (100%) miedzi ługowanej porcji rudy przyjmowano wielkości wynikające z analitycznych oznaczeń zawartości miedzi w materiałach miedziowych.

Bakteryjne ługowanie miedzi z bilansowej piaskowcowej rudy miedzi

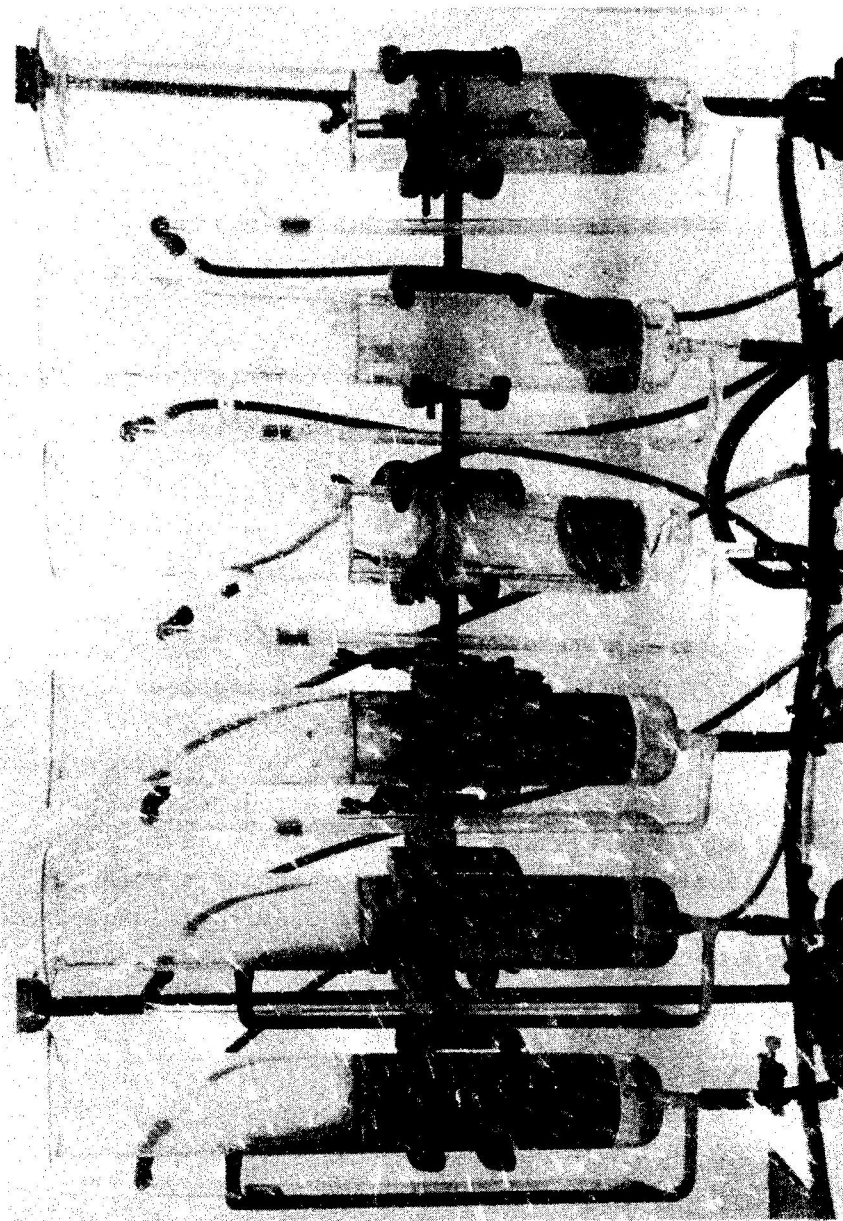
Bakteryjne ługowanie miedzi z bilansowej rudy piaskowcowej przeprowadzono w dwu seriach doświadczalnych. Część zestawu perkolatorów użytych w tej części badań ilustruje rys. 4. W serii I obserwacji zastosowano sterylny Perkulator 7 oraz doświadczalny Perkulator 8 i 9. Użyto 50 g porcji bilansowej rudy piaskowcowej o zawartości 1,5% Cu. Perkulatory pracowały zgodnie z podanym programem doświadczalnym w cyklach tygodniowego ługowania i cotygodniowej wymiany cieczy ługującej, która zawierała aktywne kultury bakterii siarkowych.

Preparaty mikroskopowe materiału z nalotów na ścianach perkolatorów doświadczalnych pobrane po kilku tygodniach ługowania - barwiono negatywnie czerwienią Congo. Preparaty wykazywały znaczne ilości bakterii, które współdziałały w ługowaniu miedzi z bilansowej rudy piaskowcowej. Wygląd tych bakterii był zbliżony do obrazu morfologicznego bakterii utleniających piryt (rys. 2).

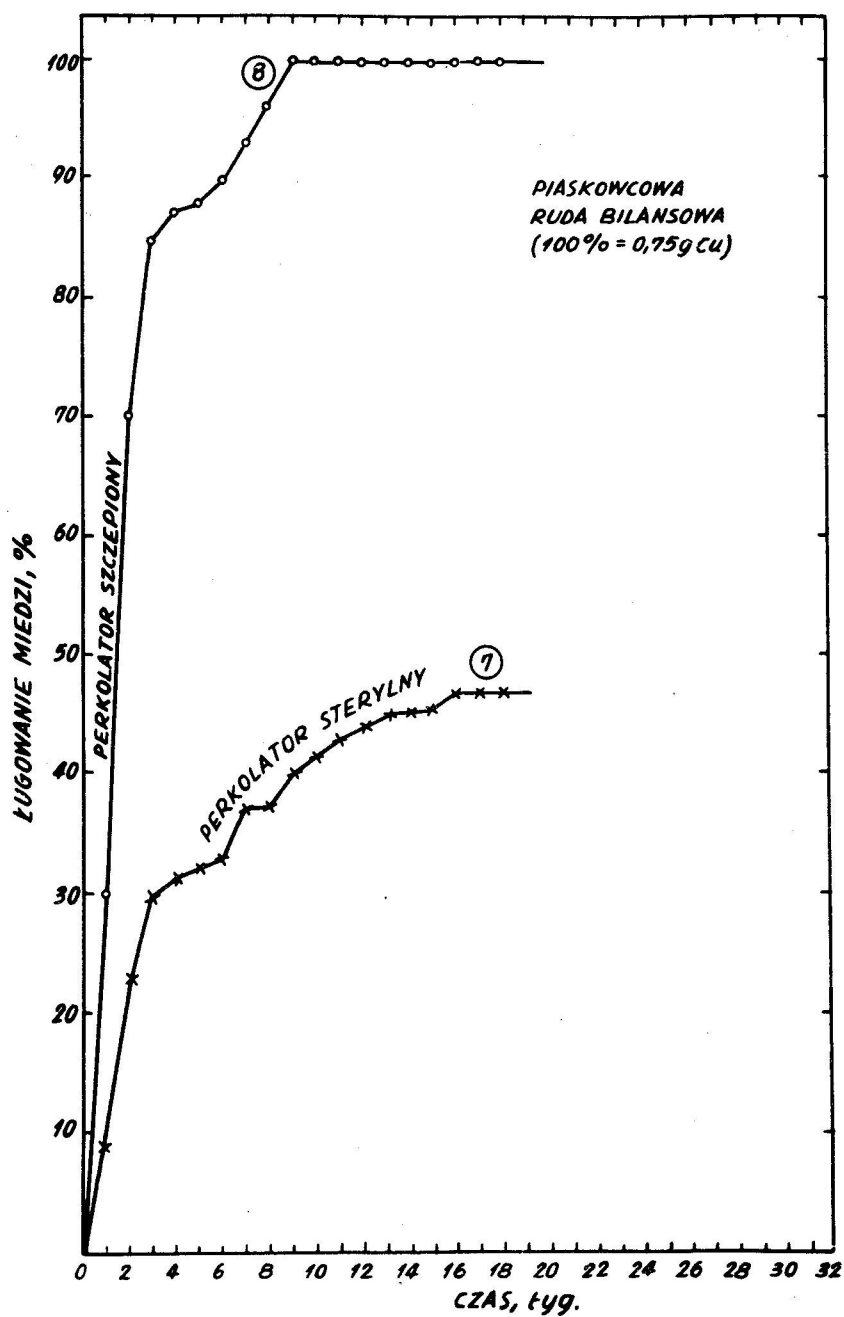
Bakteryjnego ługowania miedzi z bilansowej rudy piaskowcowej z I serii obserwacji prowadzono około 5 miesięcy. Ładunek 50 g rudy wprowadzony do perkolatorów zawierał 0,75 g Cu. Interesujący był procentowy odzysk miedzi w czasie bakteryjnego ługowania rudy. Informację tę przykładowo podaje rys. 5.

Serię II badań nad bakteryjnym ługowaniem miedzi z bilansowej rudy miedziowej przeznaczono do wyjaśnienia potrzeby cotygodniowego szczepienia perkolatorów doświadczalnych przez aktywne bakterie siarkowe. W tym celu posłużono się jako za-szczepieniem bakteryjnym - tą dawką drobnoustrojów, która za-trzymała się w obrostach żelazowych w perkolatorach po ługowa-niu koncentratów chelkozynowych.

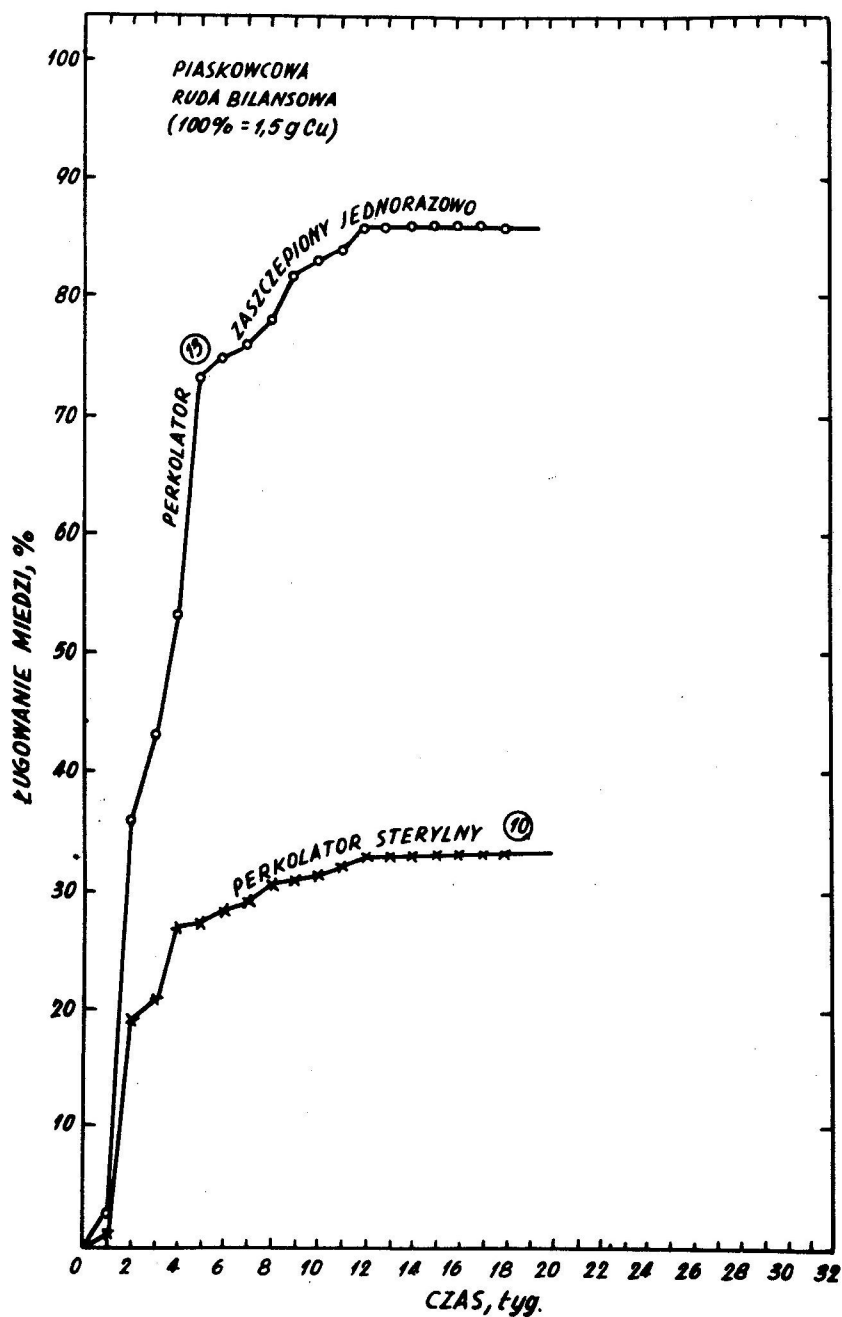
W serii II badań zastosowano przykładowo sterylny Perkola-tor 10 jako kontrolny oraz Perkulator 13 z obrostami, które utworzyły się w tym perkulatorze podczas poprzedniego ługowa-nia chelkozynu. Po dokładnym usunięciu pozostałości wylugowa-nego koncentratu chelkozynowego - do Perkulatora 13 wprowadzo-no 100 g bilansowej rudy piaskowcowej o zawartości 1,5% Cu.



Rys. 4. Bakteryjne ługowanie piaskowcowej rudy miedzi w perkolatorach laboratoryjnych



Rys. 5. Procentowa ilość miedzi odzyskana z piaskowcowej bilansowej rudy chalkozynowej w czasie bakteryjnego ługowania



Rys. 6. Procentowa ilość miedzi odzyskana z piaskowcowej bilansowej rudy chalkozynowej w czasie bakteryjnego ługowania. Jednokrotne zaszczepienie bakteryjne

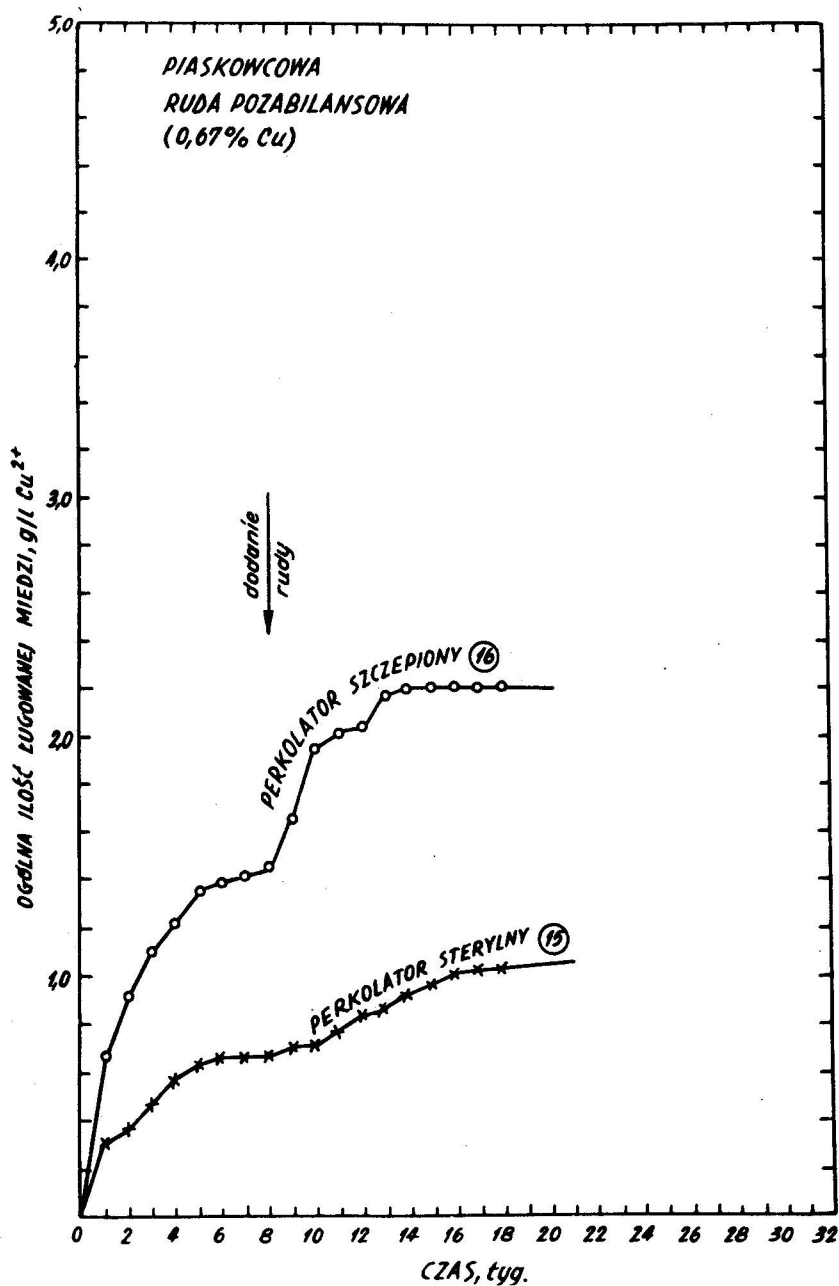
Bakteryjne ługowanie miedzi z bilansowej rudy piaskowcowej w Serii II obserwacji trwało około 5 miesięcy. Procentową ilość miedzi odzyskaną z rudy w czasie bakteriynego ługowania wykazuje przykładowo rys. 6.

Bakteryjne ługowanie miedzi z pozabilansowej piaskowcowej rudy miedzi

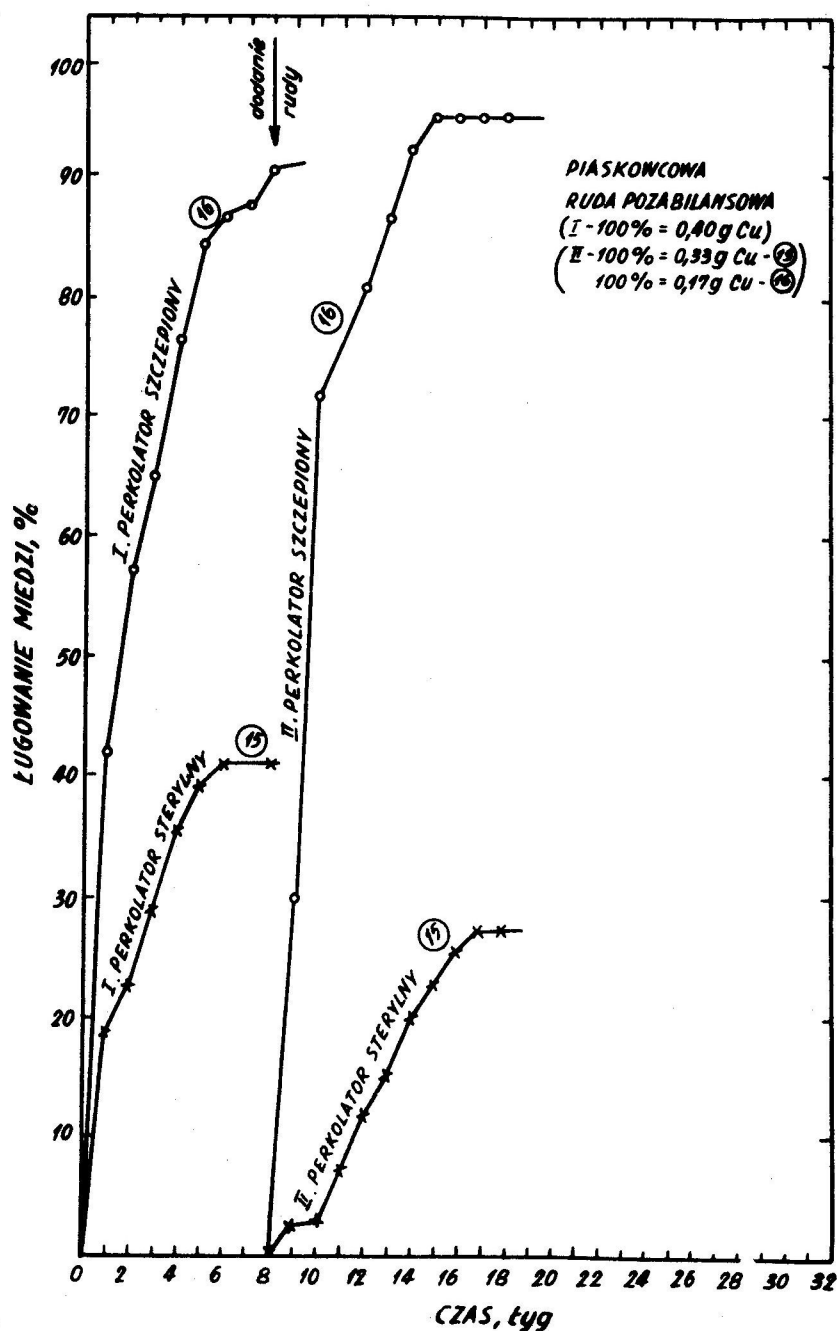
Z praktycznego punktu widzenia ważne było doświadczalne stwierdzenie możliwości ługowania miedzi z ubogich rud pozabilansowych, nie nadających się do zwykłej eksploatacji górniczej. Przeprowadzono badania bakteriynego ługowania pozabilansowej rudy miedzi o zawartości 0,67% Cu. Była to ruda piaskowcowa z szybu I-III. Wybór rudy piaskowcowej był podyktowany możliwością łatwego zakwaszenia tej rudy do pH 2. Ta ruda cechowała się niewielkim zużyciem kwasu siarkowego do zakwaszenia polegającego na rozłożeniu alkalicznych i węglanowych składników lepszczą skały płonej. Zużycie kwasu wynosiło około 23 kg H_2SO_4 na tonę rudy.

W badaniach bakteriynego ługowania miedzi z niskoprocentowych rud piaskowcowych przykładowo zastosowano sterylizowany tymolem kontrolny Perkolator 15 oraz doświadczalny Perkolator 16 i 17. Perkolatory te zawierały początkowo 60 g pozabilansowej rudy piaskowcowej o zawartości 0,67% Cu. Perkolatory pracowały zgodnie z podanym programem doświadczalnym w cyklach tygodniowego ługowania i cotygodniowej wymiany cieczy ługującej, która zawierała aktywne kultury bakterii rodzaju Thiobacillus. Zestawy perkolatorów zastosowane w tych badaniach były podobne do stosowanych do bakteriynego ługowania piaskowcowych rud bilansowych (rys. 4).

W czasie badań po około 8 tygodniach bakteriynego ługowania stwierdzono silny spadek stężenia miedzi w cieczy ługującej perkolatory doświadczalne. Uznano to za wskaźnik końcowego stadium bakteriynego ługowania (Ługowanie I) i do trzech perkolatorów przykładowo użytych w tej serii badań - dodano porcje 20 g piaskowcowej rudy pozabilansowej (Ługowanie II).



Rys. 7. Przebieg bakteryjnego wycukania miedzi z piaskowcowej pozabilansowej rudy chalkozynowej. Po 8 tygodniach wycukania dodano drugą porcję rudy



Rys. 8. Procentowa ilość miedzi odzyskana z piaskowcowej pozabilansowej rudy chalkozynowej w czasie bakteryjnego ługowania. Po 8 tygodniach ługowania dodano drugą porcję rudy

Przebieg bakteryjnego ługowania miedzi z niskoprocentowej rudy piaskowcowej w obu stadiach doświadczenia podaje rys. 7. Szczególnie interesująca była interpretacja wyników przeprowadzonych doświadczeń z punktu widzenia odzysku miedzi w czasie bakteryjnego ługowania rudy. Zależności te ilustruje rys. 8. Okazało się, że około 8 tygodniowe okresy I i II ługowania umożliwiały praktycznie całkowite usunięcie miedzi z niskoprocentowych rud chalkozynowych.

W I okresie ługowania za całkowitą zawartość miedzi (100%) przyjęto 0,40 g Cu. Ilość ta była zawarta w 60 g rudy poddanej ługowaniu. Po 8 tygodniach ługowania wprowadzono 20 g rudy, która zawierała 0,13 g Cu. W tym II okresie ługowania perkolatory zawierały resztkową, niewyługowaną porcję miedzi powiększoną o dodaną ilość 0,13 g Cu. Z obliczenia wynikało, że kontrolny Perkolator 15 zawierał 0,33 g Cu, Perkolator 16 miał 0,17 Cu, zaś Perkolator 17 wykazywał 0,22 g Cu. Wskutek bakteryjnego ługowania w II okresie doświadczenia perkolatory doświadczalne wykazały ponownie praktycznie całkowity odzysk miedzi wprowadzonej w postaci piaskowcowej rudy niskoprocentowej (rys. 8).

Omówienie wyników

Zasadniczym celem niniejszych badań było stwierdzenie możliwości odzyskiwania miedzi z ubogich rud siarczkowych drogą bakteryjnego ługowania. Na szczególne zainteresowanie zasługiwała pozabilansowa ruda miedzi o zawartości poniżej 0,7% Cu.

Bakteryjne ługowanie miedzi polega na utlenieniu minerału siarczkowego do siarczynu miedziowego przez jony żelazowe w środowisku kwaśnym. Rola bakterii siarkowych rodzaju Thiobacillus jest związana z utlenieniem zredukowanych jonów żelazowych w tym procesie oksydoredukcyjnym i regeneracją czynnika utleniającego. Z przesłanek teoretycznych związanych z własnościami jonów żelazowych wynika konieczność prowadzenia procesu ługowania w środowisku kwaśnym. W praktyce następuje to

konieczność zakwaszenia rudy do pH 2-3. Jeżeli ruda ma charakter węglanowy lub łupkowy zużycie kwasu w celu stworzenia dogodnych warunków ługowania miedzi - jest znaczne. W przypadku minerałów chalkopirytowych można przewidzieć możliwość powstawania pewnej ilości kwasu siarkowego w procesie biochemicznego utlenienia siarczku (rys. 1). W rudzie chalkozynowej występuje jednak mniej korzystny stosunek ilości siarki do miedzi. W rezultacie ogranicza to ilość wolnego kwasu siarkowego, który może powstać na drodze biochemicznej.

Z podanych powodów należało liczyć się z koniecznością wstępnego zakwaszenia rudy dodawanym kwasem siarkowym. Stwarza to jednak dodatkowe koszty eksploatacyjne. Wybór piaskowcowych rud miedzi do bakteriynego ługowania narzucał się właśnie wskutek możliwości mniejszego zużycia kwasu siarkowego w technicznej eksploatacji tych rud.

W przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że w czasie zakwaszenia do pH około 2, bilansowa ruda piaskowcowa zużywała około 51 kg H_2SO_4 na tonę rudy. Pozabilansowa ruda piaskowcowa powodowała zużycie około 23 kg H_2SO_4 na tonę rudy. W obu tych wypadkach zużycie kwasu w przeliczeniu na 1 kg ługowanej miedzi wynosiło około 3,4 kg H_2SO_4 . Trudno oczywiście na podstawie kilku sporadycznych badań określić granice zużycia kwasu przez piaskowcowe rudy zagłębia miedziowego. Potrzebne będą dalsze prace inwentaryzacyjne w tym kierunku. Można jednak spodziewać się, że w określonych przypadkach proces bakteriynego ługowania miedzi może stać się technologicznie i ekonomicznie poprawny.

W dalszych badaniach należałoby rozpatrzyć możliwość biochemicznego wytwarzania kwasu siarkowego przez zastosowanie dodatku wolnej siarki lub innych materiałów siarczkowych do środowiska bakteriynego ługowania miedzi. Proces taki mógłby zmienić warunki ekonomiczne procesu zakwaszenia rudy.

Wyniki doświadczalne niniejszej pracy pozwalają na stwierdzenie, że piaskowcowe rudy miedziowe zagłębia lubińsko-głogowskiego nadają się do bakteriynego ługowania miedzi (rys. 5, 6, 7 i 8). Proces bakteriynego ługowania powodował dwu lub

szczypty wzbogacone tych bakterii siarkowych, pochodzących z wód swoszowickich.

Bakteryjne ługowanie rud miedziowych prowadzono w perkolatorach laboratoryjnych (Rys. 3 i 4). Proces ten przebiegał w cyklach tygodniowego ługowania i cotygodniowej wymiany cieczy ługującej. Roztwór ten zawierał około 2 g/l Fe^{++} oraz czynne bakterie rodzaju Thiobacillus. W niektórych obserwacjach pominięto cotygodniowe zaszczepienie perkolatorów bakteriami siarkowymi przy wymianie cieczy ługującej. Okazało się, że jeżeli w środowisku znajduje się zasiedlona mikroflora bakterii siarkowych - to proces ługowania rud nie wymagał wielokrotnego powtarzania szczepień bakteryjnych (rys. 6). Stwierdzenie to może znaleźć praktyczne zastosowanie w próbach bakteryjnego ługowania rud w skali technicznej

Streszczenie i wnioski

1. Stwierdzono, że wzbogacone kultury autotrofowych bakterii siarkowych rodzaju Thiobacillus wydzielone ze środowisk naturalnych wykazywały zdolność biochemicznego ługowania miedzi z ubogich rud chalkozynowych.

2. W przeprowadzonych badaniach wykazano, że użyte bakterie siarkowe powodowały dwu lub trzykrotny wzrost ługowania miedzi z rud w porównaniu z uruchomieniem miedzi wskutek wymywania środowisk sterylnych.

3. Miedź zawarta w niskoprocentowych rudach piaskowcowych w ilości 0,67 i 1,50% Cu podlegała odzyskaniu w 80 do 100% w procesie bakteryjnego ługowania, które trwało 8 do 12 tygodni.

4. Bakteryjne ługowanie rud piaskowcowych należało poprzedzić przez zakwaszenie złoża kwasem siarkowym do pH 2. W procesie tym bilansowa ruda piaskowcowa zużywała około 51 kg H_2SO_4 na tonę rudy, zaś pozabilansowa ruda piaskowcowa około 23 kg H_2SO_4 na tonę. W obu tych przypadkach zużycie kwasu w przeliczeniu na 1 kg ługowanej miedzi wynosiło około 3,4 kg H_2SO_4 .

trzykrotny wzrost ługowania miedzi z rud w porównaniu z uruchomieniem miedzi wskutek wymywania ze środowisk sterylnych.

Miedź zawartą w bilansowych rudach piaskowcowych w ilości 1,5% Cu można było odzyskać w 95 do 100% (rys. 5 i 6) w okresie około 10 do 12 tygodniowego ługowania. Niekiedy jednak proces bakteryjnego ługowania miedzi ulegał zahamowaniu. Trudno na podstawie dotychczasowych obserwacji wyjaśnić przyczyny tych zaburzeń.

Odzyskiwanie miedzi drogą bakteryjnego ługowania pozabilansowych rud piaskowcowych o zawartości 0,68% Cu przebiegało dość łatwo. W okresie 8 do 9 tygodniowego ługowania odzyskiwano 77 do 95% miedzi zawartej w rudzie pozabilansowej (rys. 7 i 8). Podane wielkości liczbowe należy jednak traktować orientacyjnie. Poparte są one niewielkim materiałem doświadczalnym. Dają jednak podstawę do podjęcia dalszych badań laboratoryjnych i ułamkowo-technicznych, które umożliwiają bardziej szczegółowe wyznaczenie wytycznych technologicznych dla procesu bakteryjnego ługowania ubogich, pozabilansowych rud miedziowych zagłębia głogowsko-lubińskiego.

Podjęcie prac nad bakteryjnym ługowaniem rud poprzedzone przez badania wstępne, w których ługowaniu poddawano koncentraty chalkozynowe [1,2]. Takie obserwacje wstępne ułatwiły poznanie procesu utlenienia chalkozynu do siarczanu miedziowego w warunkach bakteryjnego ługowania. Chalkozyn jest bowiem głównym minerałem miedziowym rud lubińsko-głogowskich.

W niniejszej pracy stwierdzono, że wzbogacone kultury autotrofowych bakterii siarkowych rodzaju Thiobacillus [10, 11] wydzielone ze środowisk naturalnych wykazywały zdolność biochemicznego ługowania miedzi z ubogich rud siarczkowych. W procesie tym zastosowano szczep Thiobacillus ferrooxidans, który wydzielono z kwaśnych wód kopalni pirytu "Staszic" w Górach Świętokrzyskich (rys. 2). Wskazane jednak byłoby dalsze poszukiwanie szczepów bakterii, które mogą posiadać zdolność szybszego utlenienia jonów żelazawych w środowisku bakteryjnego ługowania miedzi. Odnosi się to również do szczepów Thiobacillus thiooxidans. W przeprowadzonych badaniach stosowano

5. Podane wielkości liczbowe należy traktować orientacyjnie wskutek dużej zmienności składu rudy miedziowej i niewielkiego materiału doświadczalnego, na którym opierają się te informacje.

6. W dalszych badaniach laboratoryjnych i ułamkowo-technicznych należy wyznaczyć bardziej szczegółowo wytyczne technologiczne dla bakteryjnego ługowania rud miedziowych zagłębia lubińsko-głogowskiego.

7. O technicznej opłacalności procesu bakteryjnego ługowania rud miedzi może decydować zużycie kwasu siarkowego do zakwaszania złoża przed ługowaniem. Potrzebne jest dokładniejsze rozeznanie zawartości składników węglanowych i alkalicznych w rudach przeznaczonych do bakteryjnego ługowania.

8. W dalszych badaniach należy rozpatrzyć możliwości biochemicznego wytwarzania kwasu siarkowego w środowisku bakteryjnego ługowania miedzi. W rudach chalkozynowych występuje deficyt siarki w stosunku do ługowanej miedzi. Zastosowanie dodatku siarki elementarnej lub innych materiałów siarczkowych do środowiska bakteryjnego ługowania może spowodować biochemiczne tworzenie kwasu siarkowego.

9. W procesie bakteryjnego ługowania rud zastosowano szczep Thiobacillus ferrooxidans, który wydzielono z kwaśnych wód kopalni pirytu w Górach Świętokrzyskich. Wskazane byłoby dalsze poszukiwanie tych bakterii siarkowych, które mogą posiadać zdolności szybszego utlenienia jonów żelazawych w środowisku bakteryjnego ługowania miedzi.

10. Należałoby podjąć badania nad intensyfikacją procesu bakteryjnego ługowania miedzi z rud siarczkowych przez dobór optymalnego składu roztworu ługującego i dodatku składników biogennych dla autotrofowych bakterii rodzaju Thiobacillus.

LITERATURA

- [1] Chmielowski J., Łabużek S., Petrycka H., Żmudziński K.: "Badania nad ługowaniem siarczkowych rud miedzi z użyciem bakterii rodzaju *Thiobacillus*" - XVI Zjazd Polskiego Towarzystwa Mikrobiologów, Lublin, 1967, Streszczenia prac, str. 156.
- [2] Chmielowski J., Łabużek S., Petrycka H.: "Biochemiczne ługowanie miedzi z rud siarczkowych wywołane przez bakterie rodzaju *Thiobacillus*" - V Symposium Polskiego Towarzystwa Biochemicznego, Kraków 1967, Streszczenia prac, str. 33.
- [3] Colmer A.R., Hinkle M.E.: "The role of microorganisms in acid mine drainage" - *Science* 106, 253 (1947).
- [4] Bryner L.C., Beck I.V., Davis D., Wilson D.: "Microorganisms in leaching sulfide minerals" - *Ind. Eng. Chem.* 46, 2587 (1954).
- [5] Zimmerley S.R., Wilson D.G., Prater J.D.: "Cyclic leaching process employing iron oxidizing bacteria" - *U.S.Pat.* 2, 829, 964 (1958).
- [6] Gołomzik A.I., Nagirniak F.I.: "Bakterialnyj sposob intensyfikacji podziemnego wyszczelaczowania siarczkowych rud" - *Obogaszcz. Rud* 10, z. 5, 26 (1965).
- [7] Kuzniecowa S.I., Iwanow M.W., Lalikowa N.N.: "Wwiedienije w geologiczeskiju mikrobiologiiu" - Moskwa (1962).
- [8] Colmer A.R., Temple K.L., Hinkle M.E.: "An iron - oxidizing bacterium from the drainage of some bituminous coal mines" - *J. Bact.* 59, 317 (1949).
- [9] Rodina A.G.: "Metody wodnoj mikrobiologii" - Moskwa (1965).
- [10] Vischniac W., Santer M.: "The thiobacilli" - *Bact. Rev.* 21, 195 (1957).
- [11] Sokołowa G.A., Karawajko G.I.: "Fizjologija i geochimiczieskaja dejatielnost' tionowych bakterij" - Moskwa (1964).