

teresa PARBISZEWSKA

Maria GOSS

Instytut Matematyki i Fizyki

Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Opolu

MIKROMANOMETRYCZNA ANALIZA PROCESU BAKTERYJNEGO ŁUGOWANIA MIEDZI

Utlenianie siarki S^{-2} z trudno rozpuszczalnych siarczków do S^{+6} przy współudziale bakterii, prowadzi do uzyskiwania łatwo rozpuszczalnych siarczanów. Ekonomiczna opłacalność praktycznego stosowania procesów bakteriologicznego ługowania metali wzrasta w funkcji rosnącej szybkości tego procesu. Szybkość procesu bakteriologicznego ługowania miedzi zależy od rodzaju materiału ługowanego [1], rozdrobnienia materiału [2], składu płynu ługującego [6], stężenia jonów wodorowych w płynie ługującym [3], temperatury w jakiej proces przebiega [4], mieszania, napowietrzania [5] i stosowania środków powierzchniowo-czynnych [2]. W dotychczas przeprowadzonych badaniach stwierdzono również zbieżność szybkości procesu bakteriologicznego ługowania miedzi od aktywności ługującej bakterii w czasie trwania procesu ługowania [7]. Jako miarę aktywności ługującej bakterii przyjęto ilość μl tlenu, pobieranego przez bakterie w czasie 60 minut, oznaczanego techniką mikromanometryczną. Prowadzono badania aktywności bakterii w procesie ługowania zarówno metodą bezpośrednich zliczeń [4] jak i mikromanometrycznie [9]. W czasie długotrwałych procesów stwierdzono, że proces bakteriologicznego ługowania wyraźnie maleje w funkcji czasu, przy czym obniża się również aktywność biologiczna bakterii [7, 9, 10].

W przedstawionych badaniach zastosowano oprócz *Thiobacillus thiooxidans* szczep, który występował jako towarzyszący bakteriom *Thiobacillus ferrooxidans*, a który zidentyfikowano wstępnie jako *Siderocapsa* [11]. Szczep ten należący do bakterii żelazowych posiada zdolność utleniania żelaza Fe^{+2} do Fe^{+3} . Wydajność utleniania Fe^{+2} przez ten szczep wynosi około 90 %. Zidentyfikowany szczep rodzaju *Siderocapsa* o wiele lepiej namnażał się na pożywkach agarowych, niż *Thiobacillus ferrooxidans*, można więc uzyskać więcej biomasy i nie wykazuje on zahamowania

wzrostu w środowisku słabokwaśnym, a posiada zdolność utleniania żelaza Fe^{+2} do Fe^{+3} . Postanowiono więc sprawdzić jego przydatność w procesie żugowania, stosując go zamiast szczepu *Thiobacillus ferrooxidans*.

Badając czynniki wpływające na aktywność żugującą bakterii rodzaju *Thiobacillus* w procesie żugowania stwierdzono, że jest ona uzależniona, podobnie jak szybkość żugowania od czynników wymienionych uprzednio [8]. Szybkość żugowania miedzi jest miarą aktywności żugującej bakterii [8], co tłumaczy istnienie ścisłej zależności wymienionych czynników warunkujących zarówno aktywność żugującą i efektywność procesu żugowania. Chcąc ocenić równocześnie i w krótkim czasie zmianę aktywności żugującej bakterii i wydajność procesu żugowania, przeprowadzono żugowanie w mikroskali naczynek aparatu Warburga. Prowadzenie procesu żugowania w naczynkach aparatu Warburga umożliwiło wykonanie dwunastu pomiarów równocześnie, przy równoczesnym termostataowaniu układu pomiarowego. Mikroskala procesu umożliwiała wprowadzenie dużej liczby aktywnych bakterii, co wpływało na znaczne przyspieszenie procesu w porównaniu z procesami prowadzonymi w dużej skali laboratoryjnej. W trakcie procesu kontrolowano co kilka godzin zarówno ilość wyżugowanej miedzi, jak i ilość tlenu pobieranego przez bakterie. Między poszczególnymi pomiarami przeprowadzano wymianę fazy gazowej w naczynkach, co zabezpieczało dostęp CO_2 z powietrza, stwarzając więc warunki zbliżone do rzeczywistych, które charakteryzują procesy bakteryjnego żugowania.

W przedstawionych badaniach próbowano wykazać zależności efektywności procesu żugowania od aktywności żugującej bakterii w funkcji czasu.

Materiał i metody

Badając zależność między efektywnością procesu bakteryjnego żugowania miedzi, a aktywnością żugującą bakterii biorących udział w procesie oraz zmiany tej zależności w funkcji temperatury, rodzaju materiału żugowanego i stosowanych szczepów bakterii, przeprowadzono proces żugowania w mikroskali naczynek Warburga Typ WA-0110, dostosowanych do wyznaczania liczby ul O_2 zużywanego w procesach metabolicznych bakterii.

Materiałem żugowanym w badaniach były odpady powstające po hydrometalurgicznej przeróbce piaskowcowej rudy miedzi, które po obróbce wstępnej polegającej na przepłukaniu płynem żugującym 2K i wysuszeniu, zawierały 2,55 % Cu. Wielkość ziaren materiałów żugowanych była mniejsza od 0,5 mm. Proces żugowania prowadzono w płynie żugującym 2K zawierającym w 1 dm³: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 2,0 g, KH_2PO_4 - 0,1 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,1 g i 1 cm³ 10 n H_2SO_4 co powodowało ustalenie pH o wartości 2. Badane

układy zaszczipiono hodowlą bakterii w fazie intensywnego wzrostu zawierającą około 10^7 bakterii/ 1 cm^3 .

W procesie żugowania stosowano bakterie żelazowe rodzaju *Siderocapsa*, oraz mieszaninę szczepów bakterii rodzaju *Siderocapsa* z bakteriami tlenowymi *Thiobacillus thiooxidans* w stosunku 1 ; 1. Proces żugowania prowadzono w naczynkach aparatu Warburga, do których wprowadzono 1g materiału miedzionośnego, 2 cm^3 płynu żugującego 2K i 1 cm^3 hodowli bakterii, zawierającej 10^7 bakterii. Układ kontrolny, którego nie zaszczipiono bakteriami, uzupełniano 3 cm^3 płynu 2K i dodawano kilka kryształków tymolu, jako substancji bakteriostatycznej. Zawartość poszczególnych naczynek w czasie badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.

Układ doświadczeń bakteriynego żugowania miedzi z rudy i odpadów powstałych po hydrometalurgicznej przeróbce rudy miedzi

Układ Zawartość	D o ś w i a d c z e n i a											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Odpad	1g	1g	1g	1g	-	-	-	-	1g	1g	-	-
Ruda	-	-	-	-	1g	1g	1g	1g	-	-	1g	1g
Płyn żug. 2K	2 cm^3	2 cm^3	2 cm^3	2 cm^3	2 cm^3	2 cm^3	2 cm^3	2 cm^3	3 cm^3	3 cm^3	3 cm^3	3 cm^3
<i>Siderocapsa</i>	1 cm^3	1 cm^3	-	-	1 cm^3	1 cm^3	-	-	-	-	-	-
<i>Th. thioox. + Siderocapsa</i>	-	-	1 cm^3	1 cm^3	-	-	1 cm^3	1 cm^3	-	-	-	-
Tymol	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+

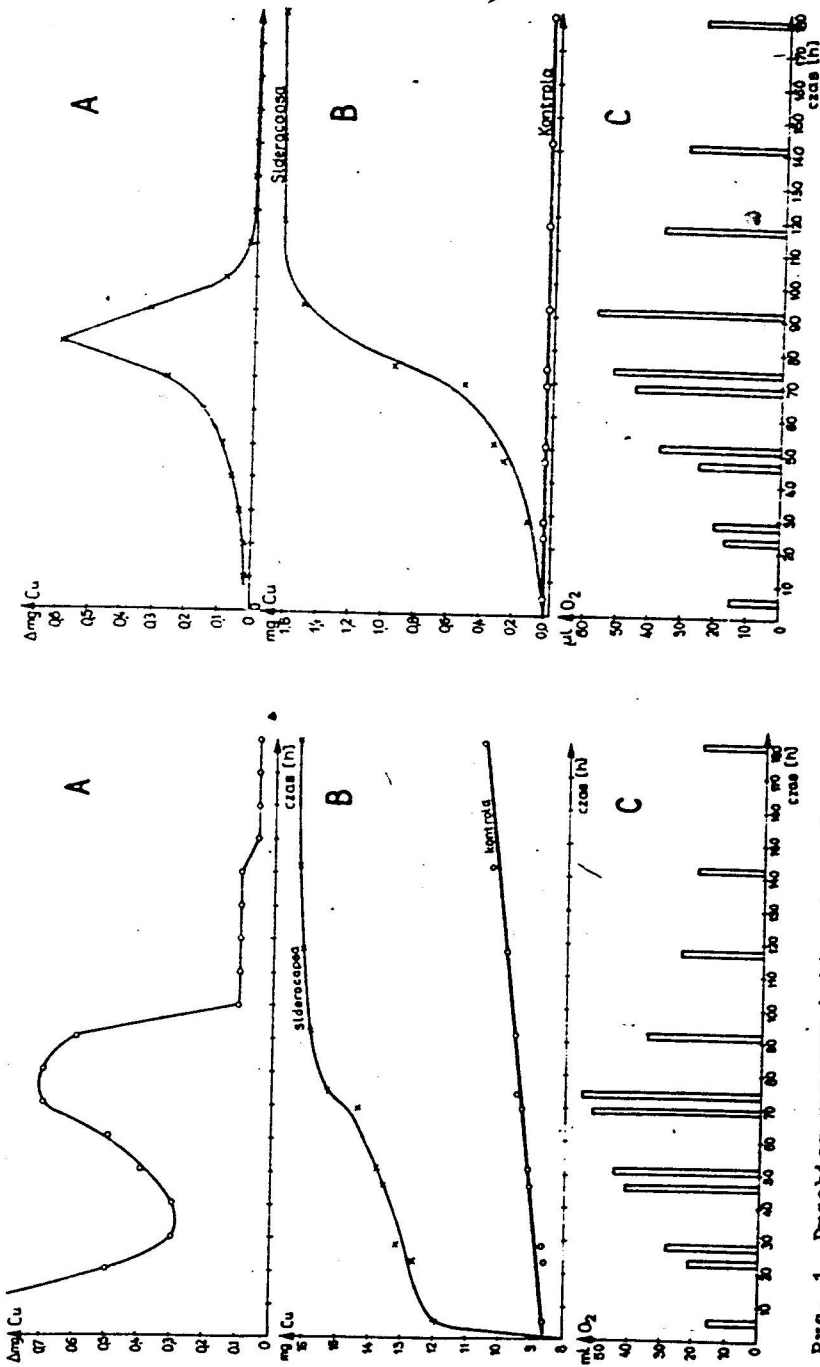
Naczynka, w których przebiegały procesy żugowania inkubowano w termostatach aparatu Warburga przy temperaturze 25°C i 37°C . Proces prowadzono 180 godzin, oznaczając co kilka godzin zawartość miedzi w płynie żugującym i aktywność żugującą bakterii. Pomiedzy poszczególnymi pomiarami następowała swobodna wymiana fazy gazowej, co zabezpieczało dostęp CO_2 z powietrza. Ilość wyżugowanej miedzi w płynie żugującym oznaczano kolorymetrycznie, metodą amoniakalną, przy użyciu kolorymetru SPECOL firmy Carl Zeiss Jena. Aktywność żugująca bakterii określano, mierząc ilość μl tlenu pobranego przez bakterie w czasie 60 minut. Pomiar μl O_2 dokonywano w respirometrach aparatu Warburga Typ WA-0110. Proces żugowania prowadzono bezpośrednio w naczynkach. Przed wykonaniem pomiaru aktywności żugującej, wprowadzano do studzienek po $0,2\text{ cm}^3$ 20 % KOH dla pochłaniania powstałego w przemianach metabolicznych CO_2 . Pomiary mano-

metryczne wykonywano wobec termobarometrów kontrolnych. Mieszanie układów uzyskano przy 60 ruchach posuwisto-zwrotnych na minutę.

Wyniki i omówienie wyników

Przebieg procesów bakteryjnego żugowania piaskowcowej rudy miedzi i odpadów powstałych po hydrometalurgicznej przeróbce piaskowcowej rudy miedzi nie różnił się istotnie dla układów szczepionych bakteriami *Siderocapsa* i układów szczepionych mieszaniną bakterii *Siderocapsa* i *Thiobacillus thiooxidans*. Potwierdza to możliwość stosowania w procesach bakteryjnego żugowania obydwu szczepów bakteryjnych równocześnie bez konieczności zwracania uwagi na bakteriologiczną czystość szczepu. Na rys. 1 przedstawiono ilości mg Cu wyługowane w czasie trwania procesu bakteryjnego żugowania odpadów powstałych po hydrometalurgicznej przeróbce miedzi w zestawieniu z aktywnością biologiczną szczepu *Siderocapsa* stosowanego w tym procesie opartą o pomiar oddychania komórkowego. Z rysunku wynika ścisła zależność obydwu badanych wielkości już od 5 godziny trwania procesu. Bakterie osiągnęły największą aktywność żugującą między 70 a 80 godziną i w tym czasie przyrost wyługowanej miedzi był również największy.

W pierwszych pięciu godzinach trwania procesu ilość miedzi która przeszła do roztworu może być wytłumaczona dużym udziałem procesu chemicznego, który przebiegał zarówno w układach szczepionych jak i w układach kontrolnych osiągając po pięciu godzinach odpowiednio 49% i 33%. Po piątej godzinie trwania procesu w układzie kontrolnym zauważono jedynie minimalne przyrosty ilości wyługowanej miedzi w porównaniu z układem szczepionym bakteriami. Może to świadczyć o nakładaniu się procesu bakteryjnego żugowania na proces żugowania chemicznego. Na rys. 1 przedstawiono również przyrosty ilości miedzi w funkcji czasu $\Delta m g f(t)$. Na rys. 1A nie uwzględniono przyrostu ilości miedzi $\Delta m g$ w pierwszych 5 godzinach, ponieważ w czasie tym przyrost miedzi związany był przede wszystkim z żugowaniem chemicznym. Z przebiegu krzywej wynika, że największy przyrost ilości Cu nastąpił między 70 - 80 godziną trwania procesu, co zgodne jest z maksymalną aktywnością żugującą bakterii. Przy zastosowaniu minikomputera MERA 305 określano charakter krzywej zależności liczby mg wyługowanej miedzi od czasu prowadzenia procesu. Stosując jako materiał żugowany odpady powstałe po hydrometalurgicznej przeróbce rudy miedzi dopasowano krzywą zależności ilości wyługowanej miedzi od czasu do funkcji wykładniczych; $y = ae^{bx}$ i $y = ab^x$. Przebiegi zmienności obu funkcji są podobne. Zależności procesu bakteryjnego żugowania piaskowcowej rudy miedzi przy udziale bakterii *Siderocapsa*



Rys. 1. Przebieg procesu bakteriijnego zługowania odpadów powstałych po hydrometalurgicznej przeróbce rudy miedzi przy udziale bakterii *Siderocapsa* w funkcji czasu.
A - przyrosty ilości wydługanej miedzi;
B - ilości wydługanych mg Cu z 1 g odpadów zaw. 25,5% mg Cu; C - ilości pobieranych $\mu\text{l O}_2$.

Rys. 2. Przebieg procesu bakteriijnego zługowania piaskowcowej rudy miedzi przy udziale bakterii *Siderocapsa* w funkcji czasu.

A - przyrosty ilości wydługanej miedzi;
B - ilości wydługanych mg Cu z 1 g rudy zaw. 12,8 % mg Cu; C - ilości pobieranych $\mu\text{l O}_2$.

przedstawiono na rys. 2. Z rysunku wynika, że ilość wyługowanej miedzi wyraźnie rośnie między 70 a 110 godziną trwania procesu. W tym czasie stwierdzono również najwyższą aktywność biologiczną bakterii w badanych układach.

W bezbakteryjnych układach kontrolnych nie stwierdzono wyługowywania miedzi. Na rysunku 2 przedstawiono także przyrosty stężenia miedzi w funkcji czasu $\Delta \text{mg Cu f(t)}$. Z przebiegu tej krzywej wynika, że największe przyrosty ilości wyługowanej miedzi wystąpiły między 70-110 godz. trwania procesu. W przypadku zastosowania jako materiału ługowanego piaskowcowej rudy miedzi nie znaleziono korelacji przy zastosowaniu funkcji wykładniczej $y = ae^{bx}$, potęgowej i wykładniczej $y = ab^x$.

Analizując krzywe przedstawione na rysunkach 1 i 2 stwierdzono, że proces bakteriynego ługowania przebiega podobnie dla rudy miedzi i dla odpadów powstałych po hydrometalurgicznej przeróbce rudy miedzi i w obydwu przypadkach jest bardzo silnie uzależniony od aktywności biologicznej bakterii w płynie ługującym. Zbadanie przebiegu obydwu procesów w temperaturze 25°C i 37°C pozwala na stwierdzenie, że 12-stopniowa podwyżka temperatury nie wpłynęła na uzyskanie większej ilości wyługowanej miedzi, spowodowała jedynie wcześniejsze o około 10 godzin rozpoczęcie procesu ługowania, co było związane z szybszym wzrostem aktywności biologicznej bakterii w temperaturze 37°C.

Dyskusja

Badania przedstawione w przedstawionym cyklu doświadczeń jednoznacznie potwierdziły zależność procesu bakteriynego ługowania miedzi od aktywności ługującej bakterii. Ilość miedzi wyługowanej z odpadów powstałych w wyniku hydrometalurgicznej przeróbki rudy miedzi jest jednak zdecydowanie większa w porównaniu do efektów uzyskanych w identycznych warunkach dla czystej rudy miedzi.

W wartościach bezwzględnych uzyskano w pierwszym przypadku około 5,5 mg Cu/cm³ badanej próby, podczas gdy w przypadku rudy miedzi jedynie 0,55 mg/cm³. Początkowe przyrosty stężenia miedzi w układzie muszą być tłumaczone łatwiejszym chemicznym wyługowaniem, gdyż niemal identyczne wartości można zaobserwować w układach doświadczalnych i kontrolnych. Pomiędzy kolejnymi pomiarami dochodziło do wymiany fazy gazowej i tym samym warunki procesu były podobne do warunków w procesach prowadzonych na większą skalę. Nie bez znaczenia pozostaje również fakt, że w przeprowadzonych doświadczeniach można było ocenić równocześnie przebieg procesu w dwunastu punktach pomiarowych. Pozwala to na prowadzenie procesu bakteriynego ługowania przy kilku zmiennych parametrach równocześnie.

nie i tym samym na wykazanie zależności bakteryjnego ługowania w funkcji zmiennych parametrów chemicznych i fizycznych w ściśle jednakowych warunkach pomiaru. Metoda mikromanometryczna okazała się bardzo przydatna do określenia aktywności ługującej w czasie przebiegu procesu, a proces ługowania prowadzony w mikroskali naczyniek Warburga potwierdził, co było do przewidzenia, zależność efektu ługowania od aktywności ługującej bakterii. Doświadczenia dowiodły, że takie czynniki jak temperatura nie wpływają bezpośrednio na efektywność ługowania, wpływają one natomiast na aktywność ługującą bakterii, która decyduje o ich efektywności ługującej. Stosowane mieszaniny szczepów bakteryjnych, okazało się również mało przydatne, gdyż wzrost efektywności procesu przy ługowaniu mieszaniną szczepów w porównaniu z czystym szczepem *Siderocapsa* wynosił zaledwie 5 %, co w porównaniu z 41 % wylugowania bakteryjnego było nieznaczne.

Na podstawie przeprowadzonych badań należy wnioskować o konieczności ciągłej kontroli aktywności ługującej bakterii w procesie ługowania i o ciągłym utrzymaniu tej aktywności na najwyższym poziomie w czasie prowadzenia procesu.

LITERATURA

- [1] Razzel W.E., AIME Transactions 65, 1962, 190-191.
- [2] Karawajko G.I., Kuzniecowa S.I., Gołomzik A.I., Rol Mikroorganizmow v wyścełačivanii metallov iz rud, Izdatielstvo Nauk, Moskva 1972.
- [3] Razzel W.E., Trussel P.C., J. Bacteriol. 85, 1963, 595-603.
- [4] Karawajko G.J., Gołomzik A.J., Filipienko W.S., Mikrobiologija 35, 1966, 509.
- [5] Duncan D.W., Walden C.C., Trussel P.C., Lowe E.A., Transactions SME-238, 1967, 1-7.
- [6] Farbiszevska T., Wybrane biochemiczne i biofizyczne kryteria procesu mikrobiologicznego ługowania miedzi z rud i odpadów miedzionośnych, Praca doktorska, Bibl. Pol. Wrocław. 1980.
- [7] Farbiszevska T., Goss M., Wilczok T., Rudy i Metale 23, 1978, 174-176.
- [8] Farbiszevska T., Goss M., Biofizyczne kryteria oceny procesu bakteryjnego ługowania miedzi z rud siarczkowych i odpadów hydrometalurgicznych, III Zjazd Polskiego Tow. Biofiz. Wrocław 1978.
- [9] Landesman J., Duncan D.W., Walden C.C., Can. J. Microbiol. 12, 1966, 957-963.
- [10] Beck J., Brown D.G., J. Bacteriol. 96, 1968, 1433-1434.

- [11] Dubinina G.A., Izv. Ak. Nauk ZSRR, Seria biologičeskaja, 1976, nr. 4, 575 - 592.

MICROMANOMETRIC ANALYSIS OF BACTERIAL COPPER LEACHING

It was demonstrated that the amount of copper obtained after bacterial leaching depends on biological activity of bacteria and composition of the leaching medium. As direct measure of bacterial biological activity, the micromanometrically determined amount of oxygen consumed by of bacteria was chosen. The sand ore copper and the waste material after hydrometallurgical processing of the copper ore was used for bacterial leaching performed in Warburg vessels. Thiobacillus thiooxidans and Siderocapsa bacteria were chosen for copper leaching. Measurements of oxygen consumption (as measure of bacterial respiration) and leached copper concentration were carried out directly in the Warburg vessels. It was shown that after 80 hours of leaching about 41% of copper was leached under the described conditions in the form of soluble CuSO_4 .