

Ewa Kisielowska, Ewelina Kasińska-Pilut*, Justyna Jaśkiewicz**

**BADANIA NAD WPŁYWEM
WYBRANYCH CZYNNIKÓW FIZYKOCHEMICZNYCH
NA EFEKTYWNOŚĆ PROCESU BIOŁUGOWANIA
ODPADÓW POFLOTACYJNYCH
PRZY WYKORZYSTANIU GRZYBÓW PLEŚNIOWYCH
Z GATUNKU *ASPERGILLUS NIGER***

1. Wprowadzenie

Metody biotechnologiczne stanowią jedną z bardziej obiecujących metod stwarzających możliwość rozwiązania problemów związanych z zagospodarowaniem i utylizacją odpadów pogórnicznych oraz pozyskiwaniem metali z rud pozabilansowych. Technologie te stanowią alternatywne metody pozyskiwania surowców, zwłaszcza w czasach, kiedy ulegają one sukcesywnemu wyczerpaniu oraz stawiane są coraz ostrzejsze wymagania środowiskowe.

Duża ilość odpadów poflotacyjnych zdeponowanych na składowiskach odpadów pochodzi z okresu rozruchu zakładów przerobczych. Charakteryzują się one niemal zbliżoną zawartością metali jak eksploatowane światowe złoża pierwotne. Z podobnym przypadkiem mamy do czynienia w polskim zagłębiu miedziowym, na terenie którego zlokalizowane jest nieczynne już składowisko odpadów poflotacyjnych Gilów.

Ze względu na stosunkowo dużą zawartość miedzi i srebra składowisko to można uznać za wtórne nagromadzenie, o charakterze ubogiego złoża okruchowego. Zdeponowany tam materiał charakteryzuje się różnymi właściwościami fizykochemicznymi, wynikającymi ze sposobu składowania oraz składu litologicznego nadaw flotacyjnych w poszczególnych zakładach.

Alkaliczny charakter odpadów poflotacyjnych Gilowa uniemożliwia zastosowanie dobrze poznanego i stosowanego w świecie procesu ekstrakcji metalu z użyciem bakterii tlenowych z rodzaju *Thiobacillus*, żyjących w środowisku kwaśnym.

* Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

Analiza danych literaturowych dotyczących pozyskiwania metali z rud o odczynie zasadowym wykazała zasadność zastosowania grzybów pleśniowych do podjęcia prób bioługowania odpadów poflotacyjnych rud miedzi.

Przeprowadzone badania jakościowe i ilościowe mikroflory autochtonicznej składowiska Gilów wykazały obecność zarówno bakterii psychro- i mezofilnych, bakterii denitryfikacyjnych, jak i bardzo interesujących z punktu widzenia biohydrometalurgii grzybów pleśniowych z gatunku *Aspergillus niger*.

Podjęte w Zakładzie Przeróbki Kopalin Stałych, Utylizacji Odpadów i Ochrony Środowiska AGH badania wykazały dużą skuteczność grzybów pleśniowych w procesie bioługowania miedzi z odpadów flotacyjnych, otrzymując uzyski rzędu 81,23÷87,98% [6].

Badania te uzasadniały celowość przeprowadzenia dalszych badań nad wykorzystaniem grzybów pleśniowych w procesie ługowania pod kątem możliwości wykorzystania tej metody na skalę przemysłową.

2. Materiał i metodyka badań

Polskie rudy miedzi charakteryzują się trzema frakcjami litologicznymi: węglanową, piaskowcową i łupkową. Średni skład litologiczny odpadów zdeponowanych na składowisku przedstawia tabela 1. Istotną cechą jest występowanie zwiększonych zawartości miedzi i srebra w klasach najgrubszych, powyżej 0,2 mm i najdrobniejszych — poniżej 0,044 mm (tab. 2).

Minerały kruszcowe we frakcjach gruboziarnistych występują głównie w postaci zrostów oraz wprysnięć w skale płonnej. Frakcja najdrobniejsza zawiera około 70% wolnych ziaren siarczków o uziarnieniu 0,1÷0,044 mm. Obserwuje się także zawartość utlenionych siarczków miedzi [7].

Nadawę do procesu bioługowania stanowiły próby odpadów poflotacyjnych, pobranych ze składowiska Gilów, udostępnione przez KGHM Polska Miedź SA.

Pochodziły one z trzech wykopów wykonanych 30 m od zapory, z głębokości około 1,3 m, oddalonych względem siebie na odległość 140 m w linii prostej.

TABELA 1
Skład litologiczny odpadów poflotacyjnych składowiska Gilów [5]

Frakcja mm	Wychód %	Piaskowiec		Łupek		Dolomit	
		% il.	% wag	% il.	% wag	% il.	% wag
+0,280	5,32	64,7	63,9	19,5	19,6	15,8	16,5
0,280÷0,100	87,10	91,9	92,4	1,2	1,2	6,9	6,4
0,100÷0,071	4,73	93,1	2,8	1,3	1,3	5,6	5,9
0,071÷0,045	1,97	97,5	97,4	0,2	0,2	2,3	2,4
-0,045	0,83	17,7	16,9	–	–	82,3	83,1

TABELA 2

Skład ziarnowy oraz średnia zawartość miedzi ogólnej w badanym materiale [5]

Frakcja mm	γ %	Cu %	Cu ogólna %
+0,280	0,83	1,26	0,25
0,280÷0,100	83,44	0,28	
0,100÷0,071	7,74	0,18	
0,071÷0,045	3,60	0,22	
-0,045	4,38	0,28	
Σ	100,0	Cu z bilansu	0,28

Celem wykonanych badań było sprawdzenie skuteczności bioługowania miedzi z odpadów poflotacyjnych składowiska Gilów przy użyciu grzybów pleśniowych z gatunku *Aspergillus niger* w optymalnych i innych niż optymalne warunkach środowiskowych. Za warunki optymalne rozwoju *Aspergillus niger* przyjmuje się pH środowiska wzrostu równe 6,5 i temperaturę otoczenia 28°C.

Sprawdzono skuteczność procesu prowadzonego w temperaturze 28°C dla różnych wartości pH (7,0, 5,5, 4,3) (tab. 3) oraz dla optymalnego pH w temperaturach 20 i 10°C (tab. 4), zestawiając je z wynikami badań dla warunków optymalnych.

W kolbach stożkowych umieszczono po 10 g uprzednio wyjałowionych odpadów poflotacyjnych. Każdą z próbek zalano 100 ml pożywki płynnej sporządzonej według przepisu Czapek-Doxa, zawierającej niezbędne składniki do hodowli grzybów pleśniowych. Na końcu zaszczepiono roztwór uzyskaną wcześniej biomasą *Aspergillus niger*.

Wykonane zostały także próby zerowe dla porównania przebiegu bioługowania. Odpady poflotacyjne uzupełnione zostały sterylną pożywką, lecz nie zaszczepiono w nich grzybni. W celu zahamowania rozwoju mikroorganizmów, mogących wpłynąć na uzyski miedzi w poszczególnych produktach próbek zerowych, dodano do nich tymol.

Proces bioługowania prowadzono przez okres 30 dni w założonych powyżej warunkach. Po upływie wymaganego czasu otrzymano 3 produkty ługowania: grzybnię, roztwór oraz odpad mineralny.

Przyjęto następujące warunki ługowania:

- temperatura i wartości pH zgodne z założeniami doświadczenia;
- hodowla wstrząsana w celu napowietrzenia;
- bez wymiany roztworu ługującego.

3. Wyniki badań

Wszystkie produkty bioługowania poddane zostały analizie chemicznej na zawartość miedzi, a otrzymane wyniki wykorzystano do obliczenia wskaźników jakościowych i ilościowych przedstawiających przebieg procesu.

Średnia zawartość metalu w badanym materiale (tab. 2), stanowiącym nadawę do procesu bioługowania, posłużyła do obliczenia wyjściowej ilości miedzi potencjalnie możliwej do wyługowania.

Suma zawartości metalu w roztworze poekstrakcyjnym i zakumulowana w biomase stanowi całkowity produkt użyteczny procesu bioługowania.

3.1. Analiza otrzymanych wyników procesu bioługowania prowadzonego w temperaturze 28°C przy różnych wartościach *pH*

Zestawienie wyników dotyczących uzysków miedzi w poszczególnych produktach po procesie bioługowania z zastosowaniem *Aspergillus niger* oraz próbek zerowych, uszeregowanych pod względem *pH* środowiska, zawiera tabela 3.

TABELA 3

Uzysk Cu w poszczególnych produktach po procesie bioługowania w zależności od odczynu środowiska procesu

Oznaczenie próby temp / <i>pH</i> / lp	Uzysk Cu w spopielonej grzybni %	Uzysk miedzi w roztworze %	Całkowity uzysk Cu %	Strata Cu w odpadzie %
28 / 7,0 / 1	8,87	70,29	79,16	20,84
28 / 6,5 / 1	9,57	70,03	79,60	20,40
28 / 5,5 / 1	8,82	77,70	86,51	13,49
28 / 4,3 / 1	9,73	73,37	83,10	16,90
28 / 7,0 / 0	0	33,50	33,50	66,50
28 / 6,5 / 0	0	32,95	32,95	67,05
28 / 5,5 / 0	0	34,46	34,46	65,54
28 / 4,3 / 0	0	37,53	37,53	62,47

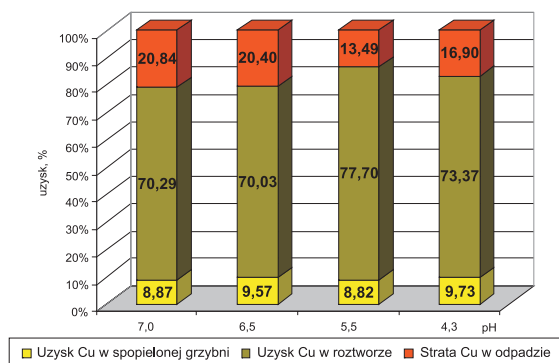
Źródło: opracowanie własne

Wartość uzysku miedzi w roztworze waha się w granicach 70,03÷77,70%, osiągając wartość maksymalną w przypadku próbki o *pH* środowiska 5,5 (tab. 3, kol. 3).

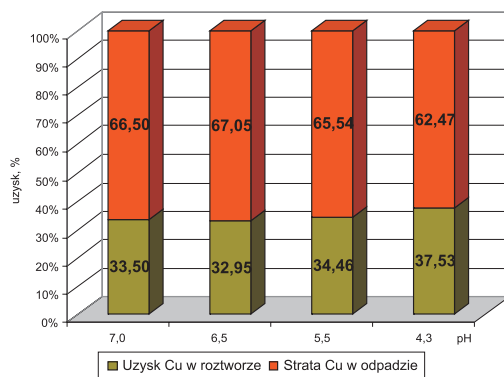
Podobna sytuacja występuje w przypadku prób zerowych — wartości uzysku kształtują się następująco: 33,50% dla próbek zalanych pożywką o *pH* = 7,0; 32,95% dla *pH* = 6,5; 34,46% dla *pH* = 5,5; 37,53% przy *pH* równym 4,3.

Uzysk Cu w grzybni zawiera się w przedziale 8,82÷9,73% i jest najwyższy przy *pH* środowiska 4,3 (tab. 3, kol. 2).

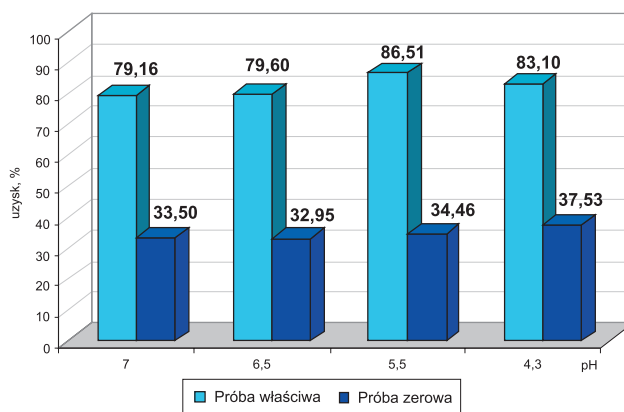
Uzysk miedzi w próbkach zaszczepionych *Aspergillus niger* jest ponad dwukrotnie wyższy niż w próbkach bez obecności grzyba (rys. 1–6) i stanowi sumaryczny efekt ługowania biologicznego (*Aspergillus niger*) i chemicznego (pożywka).



Rys. 1. Uzysk Cu w poszczególnych produktach po procesie ługowania udziałem *Aspergillus niger*



Rys. 2. Uzysk Cu w poszczególnych produktach po procesie ługowania — próby zerowe



Rys. 3. Graficzne przedstawienie uzyskanych wyników — całkowity uzysk miedzi w badanych próbkach po procesie ługowania przy użyciu *Aspergillus niger* oraz w próbkach zerowych w zależności od pH środowiska

Wartości uzysków w badanych próbkach zamknęły się w przedziale od 79,16 (*pH* środowiska 7,0) do 86,51% (*pH* 5,5).

Wartości uzysków dla prób zerowych zamknęły się w przedziale od 32,95% (*pH* 6,5) do 37,53% (*pH* 4,3).

3.2. Analiza otrzymanych wyników procesu biologicznego prowadzonego w *pH* środowiska 6,5 w różnych warunkach temperaturowych

Zestawienie uzysków miedzi w poszczególnych produktach ługowania biologicznego w zależności od temperatury prowadzenia procesu w obecności *Aspergillus niger* umieszczono tabeli 4.

TABELA 4

Uzysk Cu w poszczególnych produktach po procesie ługowania w zależności od temperatury prowadzenia procesu

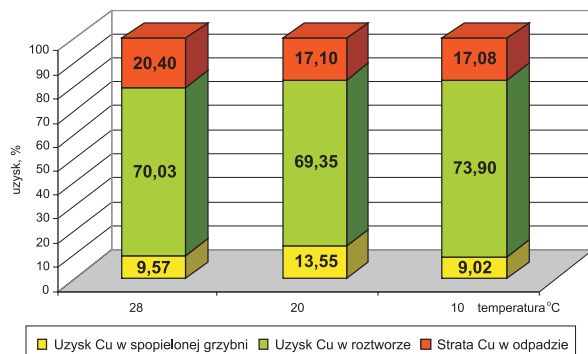
Oznaczenie próby temp / <i>pH</i> / lp	Uzysk Cu w spopielonej grzybni %	Uzysk miedzi w roztworze %	Całkowity uzysk Cu %	Strata Cu w odpadzie %
28 / 6,5 / 1	9,57	70,03	79,60	20,40
28 / 6,5 / 0	0	32,95	32,95	67,05
20 / 6,5 / 1	13,55	69,35	82,90	17,10
20 / 6,5 / 1'	11,10	68,47	79,58	20,42
20 / 6,5 / 0	0	37,03	37,03	62,97
10 / 6,5 / 1	9,02	73,90	82,92	17,08
10 / 6,5 / 1'	7,53	75,20	82,73	17,27
10 / 6,5 / 0	0	40,77	40,77	59,23

Źródło: opracowanie własne

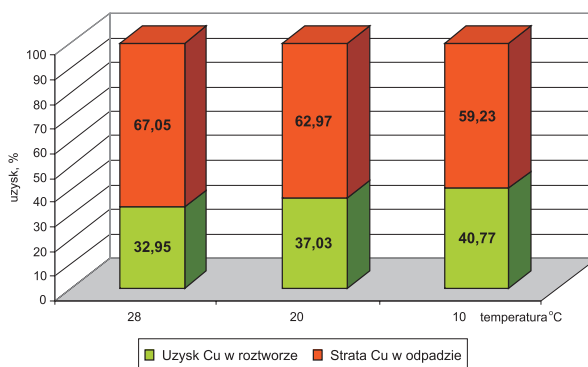
Uzyski miedzi w grzybni w poszczególnych próbkach zalanych pożywką wahają się w granicach 9,02÷13,55% osiągając wartość maksymalną dla próbki ługowanej w temperaturze 20°C (tab. 4, kol. 2).

Uzysk miedzi w roztworze zawiera się w przedziale od 69,35% ($T = 20^{\circ}\text{C}$) do 73,90% ($T = 10^{\circ}\text{C}$). Całkowite uzyski miedzi otrzymane w próbkach ługowanych przy użyciu *Aspergillus niger*; stanowiące sumaryczny efekt ługowania biologicznego (*Aspergillus niger*) i chemicznego (pożywka), wahają się w granicach od 79,60% dla temperatury procesu $T = 28^{\circ}\text{C}$ do 82,92% przy procesie prowadzonym w temperaturze 10°C i są w przybliżeniu dwukrotnie wyższe niż w próbkach zerowych, ługowanych bez dodatku grzyba (uzyski w granicach od 32,95% do 40,77%).

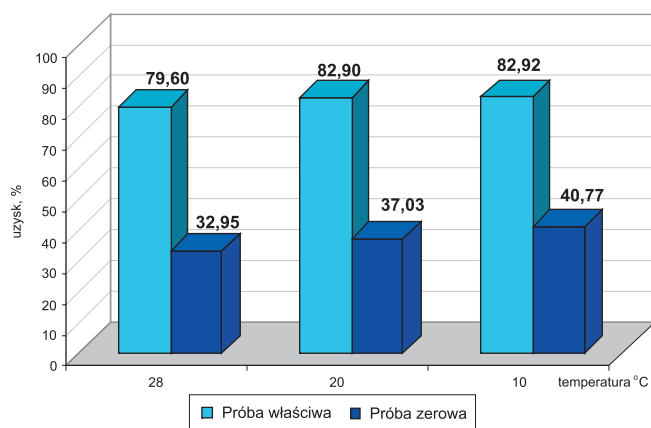
Obserwuje się niewielki wpływ temperatury na efekt biologicznego ługowania miedzi z udziałem *Aspergillus niger*.



Rys. 4. Uzysk Cu w poszczególnych produktach po procesie ługowania udziałem *Aspergillus niger*



Rys. 5. Uzysk Cu w poszczególnych produktach po procesie ługowania — próby zerowe



Rys. 6. Graficzne przedstawienie wyników — całkowity uzysk miedzi w próbkach zalanych pożywką o $pH = 6,5$ po procesie ługowania miedzi przy użyciu *Aspergillus niger* w zależności od temperatury

4. Podsumowanie

W badanych odpadach flotacyjnych w wyniku analizy mikrobiologicznej stwierdzono obecność autochtonicznych grzybów pleśniowych z gatunku *Aspergillus niger*. Grzyby te wytwarzają dużą ilość biomasy (zużywając w tym celu 30÷60% rozkładanych przez siebie substancji), a produktem ich metabolizmu są kwasy organiczne, mogące brać udział w procesach biologicznego ługowania.

Wykonana analiza chemiczna produktów uzyskanych w efekcie doświadczeń nad biologicznym ługowaniem miedzi z odpadów flotacyjnych składowiska Gilów, stanowiła podstawę do oceny przebiegu procesu. Efekt ługowania oceniany był poprzez całkowity uzysk miedzi będący sumą uzysków w dwóch produktach: roztworze, będącym środowiskiem ługowania, oraz w spopielennej biomacie. Trzeci produkt stanowił w tym przypadku odpady, a zawartą w nich miedź traktowano jako straty przeprowadzonego procesu.

Realizowane badania wykazały skuteczność działania grzybów pleśniowych z gatunku *Aspergillus niger* w procesie biologicznego ługowania miedzi. W różnych warunkach środowiskowych osiągnięto uzyski miedzi od 79,16 do 86,51% (przy czym w samej biomacie uzysk miedzi wynosił od 8,81 do 9,72%).

Przyglądając się wpływowi *pH* pożywki na efektywność badanego procesu, obserwuje się zmiany całkowitego uzysku miedzi wraz ze zmianami *pH* środowiska (roztworu ługującego). Ma to miejsce zarówno w przypadku próbek zaszczerpionych grzybnia *Aspergillus niger* (całkowite uzyski wahają się od 79,16 przy *pH* = 7,0 do 86,51 przy *pH* = 5,5), jak i próbek zerowych (uzyski całkowite w granicach: od 32,95 dla *pH* = 6,5 do 37,53% dla *pH* pożywki równego 4,3).

Natomiast w przypadku próbek zerowych prawdopodobnie zachodzi w pewnym stopniu ługownie chemiczne w wyniku przechodzenia form rozpuszczalnych zawartych w badanym materiale do roztworu pod wpływem działania pożywki z dodatkiem tymolu.

Wpływ temperatury na efektywność procesu biologicznego ługowania miedzi, wbrew oczekiwaniom, okazał się niewielki. Przy niższych temperaturach w pewnych przypadkach zaobserwowano nawet pewien wzrost całkowitego uzysku miedzi. Tłumaczyć należy to tym, że szczepki *Aspergillus niger* wykorzystane w procesie biologicznego ługowania wyizolowane zostały z próbek pobranych ze składowiska Gilów, gdzie przeszły procesy adaptacyjne, przystosowujące je do życia w niższych temperaturach (warunki terenowe).

Otrzymane efekty uzasadniają podjęcie dalszych, zakrojonych na szerszą skalę badań w warunkach terenowych np. metodą ługowania w hałdzie.

Wykorzystanie grzybów pleśniowych z gatunku *Aspergillus niger* na skalę przemysłową wymagałoby zastosowania specjalnych warunków oraz metod prowadzenia procesu.

6. Wnioski końcowe

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- 1) Odpady flotacyjne zgromadzone na nieczynnym już składowisku Gilów charakteryzują się ubogą mikroflorą biologiczną.

- 2) Wyniki prowadzonych dotychczas badań chemicznych i mikrobiologicznych wykazały celowość wykorzystania do procesu ługowania miedzi autochtonicznych grzybów pleśniowych z rodzaju *Aspergillus niger*, obecnych w zasadowym środowisku odpadów flotacyjnych składowiska Gilów.
- 3) Rezultaty uzyskane w niniejszej pracy potwierdzają skuteczność *Aspergillus niger* w procesie bioługowania miedzi z odpadów poflotacyjnych składowiska Gilów. W zakresie *pH* i temperatur założonych w doświadczeniu, otrzymano całkowite uzyski miedzi rzędu 79,16÷86,51%.
- 4) Badania nad wpływem *pH* środowiska na efektywność analizowanego procesu wykazały, że zmiany *pH* mają wpływ na efektywność ługowania. Zmiany *pH* środowiska w zakresie od 7,0 do 4,3, powoduje zmiany całkowitego uzysku miedzi (od 79,16% przy *pH* = 7,0 do 86,57% przy *pH* = 5,5) (rys. 3.3).
- 5) Jak wykazały doświadczenia, wzrost temperatury prowadzenia procesu nie ma istotnego wpływu na jego efektywność. Jej obniżenie wpływa nawet korzystnie na wyizolowane z naturalnego środowiska szczepy *Aspergillus niger*, przywykłe w drodze adaptacji do niższych warunków temperaturowych (w zakresie temperatur 28±10°C uzyski miedzi zawierają się w przedziale od 79,57 do 83,10%).
- 6) Otrzymane wyniki uzasadniają celowość przeprowadzenia badań w warunkach terenowych, w skali ćwierćtechnicznej z zastosowaniem metody bioługowania w hałdzie.

LITERATURA

- [1] Charewicz W.: Biometalurgia metali nieżelaznych — podstawy i zastosowanie. Wrocław 2002
- [2] Chmiel A.: Biotechnologia. Podstawy mikrobiologiczne i biotechnologiczne. Warszawa, PWN 1991
- [3] Fassatióva O.: Grzyby mikroskopowe w mikrobiologii technicznej. Warszawa, WNT 1993
- [4] Fikus M.: Biotechnologia. Wiedza Powszechna, Warszawa, 1989
- [5] Kisielowska E., Foszcz D.: Wykorzystanie metod mikrobiologicznych w przeróbce kopalni i ochronie środowiska — sprawozdanie z pracy statutowej nr 11.11.100.238, 2004
- [6] Kisielowska E., Kasińska-Pilut E.: Copper bioleaching from after-flotation waste using microfungi. Acta Montanistica Slovaca, Koszyce, 1, 10, 2005
- [7] Kowalska M.: Opracowanie technologii kompleksowego odzysku metali i minerałów ze złoża „Gilów”. Zakład doświadczalny KGHM w Lubinie 1998
- [8] Mizera A., Grotowski A.: Charakterystyka i możliwości zagospodarowania odpadów z przeróbki rud miedzi. Seminarium Naukowe: Współczesne problemy przeróbki rud miedzi w Polsce. Polkowice, Wydawnictwo popularnonaukowe „Linea”, 2002
- [9] Pluskota B.: Rola mikroorganizmów w technologii ługowania metali. Rudy i metale nieżelazne, 4, 1972
- [10] Skłodowska A.: Możliwości biologicznego ługowania miedzi z alkalicznych złóż lubińskich, Biometalurgia metali nieżelaznych — podstawy i zastosowanie (W. Charewicz red.). Wrocław, CBPM „Cuprum” Sp. z o.o. 2002
- [11] Skłodowska A.: Biologiczne metody ługowania metali ciężkich — biohydrometalurgia. Postępy mikrobiologii, 39, 2002
- [12] Ślaba M., Długoński J.: Mikrobiologiczne usuwanie i ługowanie metali ciężkich. Postępy Mikrobiologii, 2, 2002
- [13] Viesturs U.E., Szmitte I.A., Zilewicz A.W.: Biotechnologia. Substancje biologicznie czynne, technologia, aparatura. Warszawa, WNT 1992

