



## Mikrobielle Laugung von Kupfer und Zink aus Tetraedrit-haltigem Baryt (Region Kleinkogel/Tirol) durch *Thiobacillus ferrooxidans*

Von HERBERT BRUNNER, HERMANN STRASSER, THOMAS PÜMPEL & FRANZ SCHINNER\*)

Mit 6 Abbildungen und 3 Tabellen

Österreichische Karte 1 : 50.000  
Blatt 119

Österreich  
Tirol  
Baryt  
Fahlerz  
Tetraedrit  
Tennantit  
Kupfer  
Zink  
Eisen  
Laugung  
Autotrophe Bakterien  
*Thiobacillus ferrooxidans*

### Inhalt

Zusammenfassung	5
Abstract	6
1. Einleitung	6
1.1. Mikrobielle Laugung	6
1.2. Charakterisierung des Ausgangsmaterials	6
2. Analytik	6
2.1. Materialvorbereitung	6
2.2. Probenvorbereitung	7
2.3. Metallanalysen	7
2.4. Ammoniumanalyse	7
3. Isolierung und Screening von Mikroorganismen	7
3.1. Nährlösungen	7
3.2. Isolierung von autotrophen Bakterien	7
3.3. Screening nach laugungsaktiven, autotrophen Bakterien	7
4. Laugungsoptimierung	8
4.1. Methodik	8
4.1.1. Schüttelkolben	8
4.1.2. 2 l Airlift-Fermenter	8
4.2. Ergebnis	8
4.2.2. pH-Wert der Laugungssuspension	8
4.2.3. Auswirkungen der $\text{FeSO}_4$ -Konzentration in der Nährlösung	9
4.2.4. Laugung im 2 l Airlift-Fermenter	11
5. Diskussion	12
Dank	12
Literatur	12

### Zusammenfassung

Eine Reihe von Stämmen der autotrophen Bakterienart *Thiobacillus ferrooxidans* wurde in Submerskultur auf ihre Fähigkeit, Kupfer und Zink aus Tetraedrit-haltigem Baryt (Region Kleinkogel, Bezirk Schwaz/Tirol) zu laugen, getestet. Nach der Isolierung und der Adaptierung der Bakterien an das Substrat (Partikelgröße  $< 63 \mu\text{m}$ ) wurden Versuche zur Laugungsoptimierung im 100 ml Erlenmeyer-Kolben durchgeführt. Diese umfaßten die Auswirkungen verschiedener Materialdichtewerte, den Test verschiedener pH-Werte der Laugungssuspension und die Auswirkungen unterschiedlicher  $\text{FeSO}_4$ -Konzentrationen der Nährlösung. Ein pH-Wert von 1.5 und eine  $\text{FeSO}_4$ -Konzentration von 4 g/l erbrachten optimale Resultate. In der Folge wurden Laugungsversuche im 2 l Airlift-Fermenter vorgenommen. Dabei konnten maximale Extraktionswerte von Kupfer ( $> 60 \%$ ) und Zink ( $> 70 \%$ ) mit *T. ferrooxidans* nach einer Laugungsperiode von 19 Tagen erzielt werden.

\*) Anschrift der Verfasser: Mag. HERBERT BRUNNER, HERMANN STRASSER, THOMAS PÜMPEL, FRANZ SCHINNER, Institut für Mikrobiologie (N.F.), Technikerstraße 25, A-6020 Innsbruck.

# Microbiological Leaching of Copper and Zinc from Baryte Containing Tetraedrite (Kleinkogel Area/Tyrol) through *Thiobacillus ferrooxidans*

## Abstract

In this study several strains of the autotrophic bacterium *Thiobacillus ferrooxidans* were tested in submerged culture for their capacity to leach copper and zinc from tetraedrite-containing barite (region Kleinkogel, Schwaz/Tyrol). After the isolation and the adaptation of the bacteria to the substrate (particle size  $< 63 \mu\text{m}$ ) leaching tests were conducted in 100 ml Erlenmeyer-flasks. These involved effects of pulp density, tests of different values of the leach suspension's pH and effects of various  $\text{FeSO}_4$ -concentrations of the nutrient solution. With a pH-value of 1.5 and an  $\text{FeSO}_4$ -concentration of 4 g/l optimal results could be achieved. In the following leaching tests with a 2 l airlift fermenter were conducted. In this way maximum extraction values for copper (60 %) and zinc (70 %) were achieved with *T. ferrooxidans* after a leaching period of 19 days.

## 1. Einleitung

### 1.1. Mikrobielle Laugung

Eine beträchtliche Anzahl von Mikroorganismen ist in der Lage, Metalle zu transformieren. Derartige Fähigkeiten, die im Rahmen biotechnologischer Verfahren zur Anwendung gelangen, umfassen folgende Reaktionen: Oxidation, Reduktion, Alkylierung, Dealkylierung, Solubilisierung und Präzipitation.

Die Biohydrometallurgie setzt nun derartige Leistungen von Bakterien und Pilzen ein, um entweder Metalle aus metallhaltigen Rohstoffen aller Art zu lösen oder Schwermetalle aus belasteten Abwässern zu entfernen.

Im Laufe der Jahre sammelte sich eine umfangreiche Literatur, welche den Werdegang dieser Technologie, ausgehend von den ersten optimistischen Laborversuchen bis hin zu den späteren technischen Anwendungen, dokumentiert. Diese großtechnisch eingesetzten, biohydrometallurgischen Laugungsverfahren zeichnen sich durch geringe Emissionsbelastungen, geringen Energieverbrauch, hohe Effizienz und Selektivität aus. Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Aufreinigung von Baryt, der abbauwürdigen Charakter aufweist. Durch Metallkontaminationen ist jedoch die Qualität dieses Industriemineral beträchtlich vermindert. Ziel der vorliegenden Studie war:

- die Verbesserung des Reinheitsgrades von Baryt mit Hilfe mikrobieller Laugungstechniken;
- ein Up-Scaling des Laugungsprozesses bis zum 2 l Airlift-Fermenter.

### 1.2. Charakterisierung des Ausgangsmaterials

Die Baryt-Proben stammen aus der Bergwerksregion Kleinkogel bei St. Gertraudi, Tirol. Der grobspätige Baryt enthält zu mehr als 90 %  $\text{BaSO}_4$  und bis zu 4,4 % Strontiumsulfat. Weitere detaillierte, geologische und mineralogische Informationen sind der Arbeit von WEBER (1987) zu entnehmen.

Die Metallgehalte, insbesondere As, Cu, Hg, Pb, Sb und Zn, sind von größtem Interesse, da diese Verunreinigungen die Einsatzmöglichkeiten dieses Rohstoffs limitieren. Die Qualitätsanforderungen an das Mineral für die Papier-, Kunststoff- und Farben-Lackindustrie sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Weitere Einsatzgebiete für die Verwendung von Baryt sind: Glasindustrie, Chemie, Bohrspülungen, Schalldämmungsmaterialien, Abschirmungen für Röntgenstrahlen, Klebstoffe.

**Tabelle 1.**  
Metallgrenzwerte für die industrielle Nutzung von Baryt.  
Angaben in  $\mu\text{g/g}$  Trockensubstanz (TS).

Einsatzgebiet	As	Hg	Sb	Cu	Fe
Kunststoff	100	5	50		150
Farben/Lacke				20-70	300
Papier	2	1	2	70	100

Mittels optimierten Druckaufschlusses wurden die Metallgehalte für den Baryt bestimmt und für die Berechnung der Metallausbeuten der nachfolgenden Laugungsversuche verwendet (Tab. 2).

**Tabelle 2.**  
Aktueller Metallgehalt aus Baryt.  
Angaben in Prozent und in  $\mu\text{g/g}$  TS (TS = Trockensubstanz).

$\text{BaSO}_4$	92,0 %
$\text{SrSO}_4$	4,4 %
$\text{SiO}_2$	3,2 %
Cu	880 $\mu\text{g/g}$ TS
Sb	155 $\mu\text{g/g}$ TS
As	90 $\mu\text{g/g}$ TS
Fe	158 $\mu\text{g/g}$ TS
Zn	108 $\mu\text{g/g}$ TS
Sn	14 $\mu\text{g/g}$ TS
Ag	10 $\mu\text{g/g}$ TS
Pb	7 $\mu\text{g/g}$ TS

## 2. Analytik

### 2.1. Materialvorbereitung

Das zum Teil nur grob gebrochene Material mußte sowohl für die Analyse als auch für die Verwendung bei Submerslaugungen vorbereitet werden.

#### Trocknung

Das Material wurde bei  $80^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

#### Zerkleinerung

Mit Hilfe eines Backenbrechers wurden die faustgroßen Barytproben auf eine Partikelgröße von  $< 3 \text{ mm}$  zerkleinert. Diese Fraktion wurde mit einer Kugelmühle bis auf eine Korngröße von  $< 63 \mu\text{m}$  gemahlen.

#### Siebung

Für den Erhalt einer genau definierten Korngröße wurde das gemahlene Material gesiebt und die Kornfraktion  $< 63 \mu\text{m}$  für die Laugungsversuche und Mineralanalysen verwendet.

## Homogenisierung

Mittels Probenteiler erfolgte die homogene Mischung des gemahlenen Minerals, damit dieses für die Laugung und für die Analysen in geeigneter Form zur Verfügung stand.

## 2.2. Probenvorbereitung

Nach abgeschlossener Laugung wurde die Laugungslösung vom Substrat separiert, um dann den Restmetallgehalt des gelaugten Baryt bestimmen zu können.

Im Fall der biotischen Laugung war eine Abtrennung der Bakterienbiomasse von den Mineralpartikeln notwendig, da *T. ferrooxidans* die Mineraloberfläche besiedelt und nicht ausgeschlossen werden kann, daß an der Zelloberfläche Metalle gebunden werden.

Zur Abtrennung der Biomasse waren folgende Arbeitsschritte notwendig:

- Material im Erlenmeyer-Kolben sedimentieren lassen
- Überstand dekantieren
- Zugabe einer Tetranatriumpyrophosphatlösung (10 g/l)
- 30 Min. Überkopfschütteln
- Filtration über Faltenfilter
- Trocknung des Materials bei 80°C

## 2.3. Metallanalysen

Zur Beurteilung der Laugungseffizienz wurden die Elemente Kupfer, Zink und Eisen als Indikatormetalle analysiert.

Die gemahlenen Mineralien wurden unter Druck aufgeschlossen. Dazu wurde das Druckaufschlußsystem DAE-II-50 von Berghof verwendet ( $T = 180^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 3.5\text{h}$ ). Als Aufschlußlösung wurde HCl (30 %) verwendet.

Die quantitative Metallanalyse wurde mit dem Atomabsorptionsspektrophotometer (AAS; Perkin-Elmer 2380) durchgeführt.

## 2.4. Ammoniumanalyse

Mit Hilfe eines HPLC-Systems wurde die Ammoniumkonzentration der Kulturlösung von *Thiobacillus ferrooxidans* mehrmals während der Laugungsperiode bestimmt.

Das HPLC-System besteht aus

- LKB 2150 Pumpe
- LKB 2158 Autosampler
- Biorad Leitfähigkeitsdetektor

### Geräteparameter

Stationäre Phase (Säule)	IC-Kationensäule Super-Sep (Metrohm)
Mobile Phase (Eluens)	2.5 mM $\text{HNO}_3$
Durchfluß	1.0 ml/min
Schreiber	0.2 cm/min

## 3. Isolierung und Screening von Mikroorganismen

Ziel dieser Arbeit war, aus der Vielzahl von Mikroorganismen leistungsfähige Laugungsstämmen auszuwählen. Als Isolationssubstrate wurden alle Mineral-, Boden-, Wasser- und Schlammproben, die im Rahmen des Projekts gezogen wurden, verwendet. Je nach gewünschter

Organismengruppe und Art des Probensubstrats bedienten wir uns verschiedener Methoden.

## 3.1. Nährlösungen

Die Mengenangaben beziehen sich auf 1000 ml Nährlösung. Die fertigen Medien wurden 20 min bei  $121^{\circ}\text{C}$  autoklaviert, manche Bestandteile (lt. Rezept) sterilfiltriert zugegeben (Sartorius-Membranfilter,  $0.22\text{ }\mu\text{m}$ ).

### Medium für *Thiobacillus ferrooxidans* (Nährlösung I) (9K-Medium, SILVERMAN & LUNDGREN, 1959; modifiziert)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3 g
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	1 g
$\text{MgSO}_4$	0.5 g
KCl	0.1 g
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	300 ml 14.7 %ige Lösung (w/v, sterilfiltriert)
pH	3.0 (mit $\text{H}_2\text{SO}_4$ gestellt)

### Medium für *Thiobacillus thiooxidans* (Nährlösung II) (STARKEY, 1925; modifiziert)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3 g
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	3 g
$\text{MgSO}_4$	0.5 g
$\text{CaCl}_2$	0.2 g
S	10 g (tyndallisiert zugeben)
pH	3.0 (mit $\text{H}_2\text{SO}_4$ gestellt)

### Stammkulturmedium für *Thiobacillus ferrooxidans* (Nährlösung III)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.15 g
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	0.05 g
$\text{MgSO}_4$	0.5 g
KCl	0.05 g
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1 g (sterilfiltriert)
pH	3.0

## 3.2. Isolierung von autotrophen Bakterien

Flüssig- und Festproben wurden zu 20 ml Nährlösung I bzw. II in 100 ml-Erlenmeyer-Kolben gegeben und bei  $25^{\circ}\text{C}$  mit 200 Upm 8 Wochen geschüttelt. Aktive Kulturen wurden durch regelmäßiges Übertragen aus der Vorläuferkultur in frische Nährlösung für die folgenden Laugungsversuche kultiviert.

## 3.3. Screening nach laugungsaktiven, autotrophen Bakterien

Um einen geeigneten Bakterienstamm für spätere Optimierungsarbeiten zu gewinnen, wurden die isolierten Stämme von *T. ferrooxidans* an das Substrat adaptiert. Eine Adaptierung aus toxikologischer Sicht war zwar nicht notwendig, hatte in diesem Fall aber den Zweck, den bakteriellen Stoffwechsel auf die Fahlerznutzung (Energiequelle) abzustimmen (TORMA & GABRA, 1977). Um dieses Ziel zu erreichen, wurden die Stämme in 9K-Nährlösung ohne  $\text{FeSO}_4$  mit den im Baryt enthaltenen Metallsulfiden als einzige Energiequelle jeweils 3 Wochen kultiviert, um dann in frische Nährlösung derselben Zusammensetzung überimpft zu werden. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt. Im Zuge dieses Verfahrens erwiesen sich 5 Stämme als besonders geeignet für die dann folgende Laugungsoptimierung.

## 4. Laugungsoptimierung

### 4.1. Methodik

#### 4.1.1. Schüttelkolben

Im Zuge der Laugungsoptimierung im Erlenmeyer-Kolben ging es primär darum, eine Ausgangsbasis von optimalen Laugungsbedingungen für die Fermentation im Airlift-Fermenter zu schaffen.

Folgende Parameter wurden getestet:

- Materialdichte
- pH-Wert der Laugungssuspension
- Einfluß der  $\text{FeSO}_4$ -Konzentration der Nährlösung.

Als Nährlösung diente die nach SILVERMAN & LUNDGREN (9K; modifiziert):

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3 g/l
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	1 g/l
KCl	0.1 g/l
$\text{MgSO}_4$	0.5 g/l
pH	2.0

Die Zugabe von  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  zur Nährlösung hing von den jeweiligen Versuchsbedingungen ab.

Die Inkubation erfolgte in 100 ml Erlenmeyer-Kolben mit 20 ml Arbeitsvolumen bei einer Temperatur von 30°C und auf einem Schüttler mit 200 Upm. Das Substrat (Baryt) und die Nährlösung wurden getrennt autoklaviert (121°C; 20 min). Die Korngröße betrug weniger als 63 µm. Die Materialdichte variierte mit den jeweiligen Versuchsbedingungen und das Inokulum machte 10 % (v/v) aus.

#### 4.1.2. 2-l-Airlift-Fermenter

Ein Airlift-Fermenter (Blasensäulen-Fermenter) ist ein Bioreaktor, der ohne mechanische Elemente wie Rührer etc. betrieben wird. In diese Reaktoren wird die Energie ausschließlich durch die Gaszufuhr eingebracht. Der Energieeintrag ergibt sich aus der zur Kompression der Luft notwendigen Energie. Im Rahmen dieser Versuchsansätze wurden die Reaktoren einstufig und mit internem Rezirkulationsstrom betrieben.

#### Beimpfung

Als Inokulum diente eine bakterielle Suspension, die wie die eigentliche Laugungskultur auch in der oben angegebenen Nährlösung kultiviert wurde (Nährlösung I). Vor der Beimpfung wurde die Vorkultur noch folgendermaßen behandelt.

- Sedimentation des Festmaterials
- Dekantieren der alten Nährlösung
- Zugabe frischer Nährlösung
- 1h Überkopfschüttler

#### Probennahme

In regelmäßigen Abständen wurden 25 ml Kulturlösung entnommen. Die entnommene Probenmenge wurde durch frische Nährlösung ersetzt. Verdunstungsverluste wurden vor der nächsten Probennahme durch Aqua bidest. ersetzt. Die Kulturlösung wurde nach erfolgter Probenvorbereitung mittels HPLC auf den Gehalt an Ammonium geprüft.

## 4.2. Ergebnis

### 4.2.1. Variation der Materialdichte

Auf Grund des geringen Metallsulfidgehalts im Baryt war es notwendig, einen weiten Konzentrationsbereich in bezug auf die Materialdichte auszutesten. Eine Dichte von

20 % (w/v) stellte in einer Nährlösung ohne Eisensulfat dabei die Untergrenze dar. Zum Vergleich – die Standardnährlösung für *T. ferrooxidans* (9K) enthält 50 g/l  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , das entspricht einem Eisengehalt von 180 mM; die Konzentration an für *T. ferrooxidans* verwertbaren Metallsulfiden im Baryt bei einer Materialdichte von 20 % beträgt hingegen ca. 4 mM (DONATI & TEDESCO, 1990). Von einer Zugabe von Eisensulfat zur Nährlösung als Energiequelle wurde vorerst abgesehen, da Eisen in gelöster Form von *T. ferrooxidans* mit der größeren Affinität oxidiert wird als das im Fallerz enthaltene.

Getestet wurden Materialdichtewerte zwischen 20 % und 50 % (w/v). Eine weitere Steigerung des Substratgehalts schien nicht sinnvoll, da unter diesen Umständen eine ausreichende Sauerstoffversorgung nicht mehr gewährleistet werden könnte.

Als zusätzlicher Parameter für die biologische Aktivität (indirekter Parameter für die Biomassebildung) diente die  $\text{NH}_4$ -Konzentration der Nährlösung. Ammonium wurde in dieser Nährlösung *T. ferrooxidans* als einzige Stickstoffquelle angeboten. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, läßt sich ein deutlicher Trend ablesen. Je höher die Materialdichte, desto geringer fiel der  $\text{NH}_4$ -Verbrauch aus. Mit zunehmendem Substratgehalt nimmt zwar die Menge oxidierbaren Metallsulfids zu, allerdings setzt die Sauerstoffverfügbarkeit zumal bei Verwendung von Erlenmeyerkolben hier eindeutig Grenzen. Außerdem ist die  $\text{NH}_4$ -Konzentration der eingesetzten Nährlösung auf eine ausreichende Energieversorgung für *T. ferrooxidans* über  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (50 g/l) ausgelegt. In diesem Fall könnte sie ohne weiteres entsprechend reduziert werden, um gegebenenfalls eine effizientere Nutzung der Stickstoffquelle durch die Mikroorganismen zu induzieren.

Tabelle 3.  
 $\text{NH}_4$ -Konzentration zu Beginn und am Ende (20d) der Inkubationsperiode bei verschiedenen Materialdichtewerten der jeweiligen Versuchsansätze.

L = biotische Laugung; K = sterile Kontrolle; MD = Materialdichte.

MD	L20 %	K20 %	L30 %	K30 %	L40 %	K40 %	L50 %	K50 %
0 Tage	816	740	827	750	808	778	794	761
20 Tage	710	740	762	740	805	740	821	734

Angesichts der vorliegenden Ergebnisse schien der Weg zur besseren Versorgung der Mikroorganismen und damit zu höheren Extraktionswerten über höhere Barytzugaben zur Nährlösung nicht der geeignetste zu sein. Als Alternative bot sich die Dosierung von Eisensulfat zur Nährlösung an. Abgesehen von der Eisenzugabe war zu diesem Zeitpunkt die Auswirkung zweier wesentlicher Systemparameter noch nicht geklärt, nämlich der pH-Wert der Laugungssuspension und die Sauerstoffversorgung. Der pH-Wert der Suspension ist nicht nur in bezug auf die Aktivität der Mikroorganismen von Bedeutung, sondern auch hinsichtlich der Vermeidung von Präzipitationsreaktionen vor allem bei Zugabe von Eisensulfat zur Nährlösung.

### 4.2.2. pH-Wert der Laugungssuspension

Um einerseits die mikrobielle Extraktion der im Baryt enthaltenen Metalle zu steigern und andererseits die Präzipitation bakteriell oxidierten Eisens einzuschränken, da bei diesem Ansatz  $\text{FeSO}_4$  der Nährlösung zugesetzt wurde, erfolgte ein Test des pH-Bereichs von 1.0–3.0 in Schritten von jeweils 0.5 pH-Einheiten. Die Zugabe von  $\text{FeSO}_4$  zur Nährlösung (10 g/l  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) war angesichts der Ergebnisse aus den vorangegangenen Versuchs-

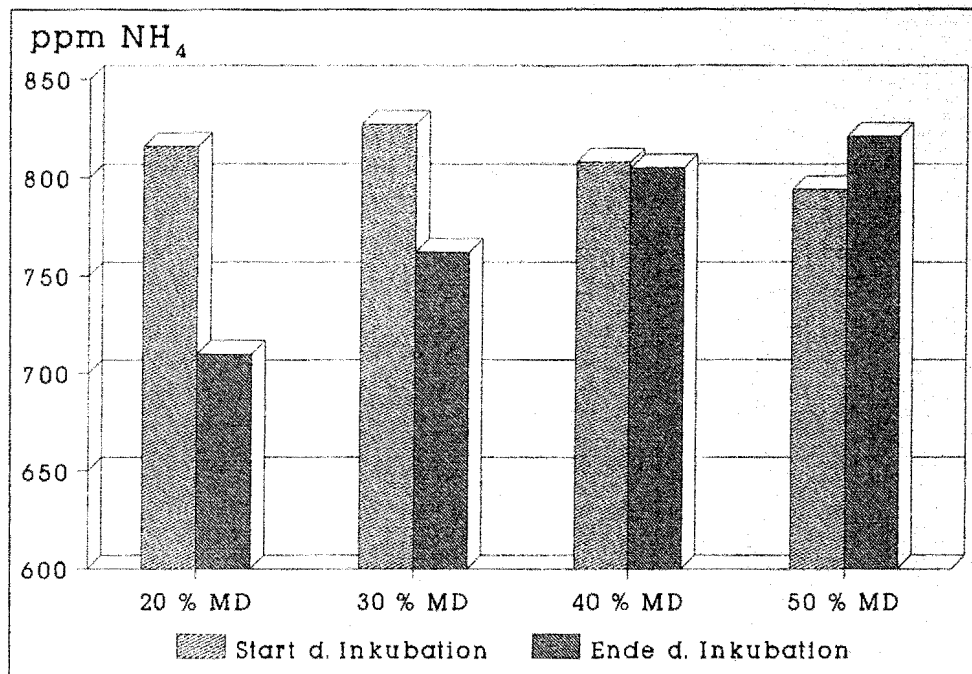


Abb. 1.  
 $\text{NH}_4$ -Konzentration zu Beginn und am Ende der Inkubation beim Vergleich 4 verschiedener Materialdichtewerte.  
MD = Materialdichte.

ansätzen notwendig. Einerseits sollte mit der Reduktion der Materialdichte auf 10 % eine bessere Sauerstoffversorgung gewährleistet werden und andererseits die Biomassebildung durch das  $\text{FeSO}_4$  in der Suspension forciert werden. Um den Erfolg der Laugung zu quantifizieren, wurde der Baryt vor und nach erfolgter Laugung jeweils unter Druck aufgeschlossen und die Konzentrationen der drei Referenzmetalle (Cu, Zn, Fe) bestimmt.

Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, ergibt sich ein eindeutiger Trend. Je niedriger der pH-Wert der Suspension (dieser wurde über die gesamte Laugungsperiode konstant gehalten), desto höher die Extraktionswerte für alle drei Referenzmetalle. Für eine möglichst vollständige Extraktion des zugesetzten Eisens ist ein pH-Wert unter 2.5 notwendig (PORRO, BOIARDI & TEDESCO, 1989). Die kritische Grenze für den pH-Wert in bezug auf die Löslichkeit 3-wertigen Eisens dürfte bei 2.3 liegen. Liegt der Wert darüber,

und Fermentationsdurchgänge bei einem pH-Wert von 1.5 vorgenommen.

#### 4.2.3. Auswirkungen der $\text{FeSO}_4$ -Konzentration in der Nährlösung

Da sich bei den vorangegangenen Versuchsansätzen gezeigt hatte, daß die Zugabe von  $\text{FeSO}_4$  zur Nährlösung für eine ausreichende Biomassebildung und die Steigerung der Extraktionswerte notwendig war, sollten bei diesem Ansatz 5 verschiedene Konzentrationen von Eisensulfat getestet werden.

Ziel dieser Anordnung war die Festlegung einer Eisensulfatkonzentration, die sowohl die ausreichende Energieversorgung der Bakterienpopulation als auch die maximale Extraktion der Fahlerzkontamination sicherstellte. Dabei konnte die Zudosierung allerdings nicht beliebig gesteigert werden, da sich unerwünschte Nebenwirkungen in zweifacher Hinsicht einstellten. Einerseits nimmt der Grad der Nutzung der Sulfidzerz eingelagerten mit steigender  $\text{FeSO}_4$ -Konzentration in der Nährlösung ab, und andererseits bedeutet ein hoher Eisengehalt in der Nährlösung einen hohen Aufwand nach abgeschlossener Laugung, das oxidierte Eisen bzw. Präzipitate davon von der Materialoberfläche zu entfernen.

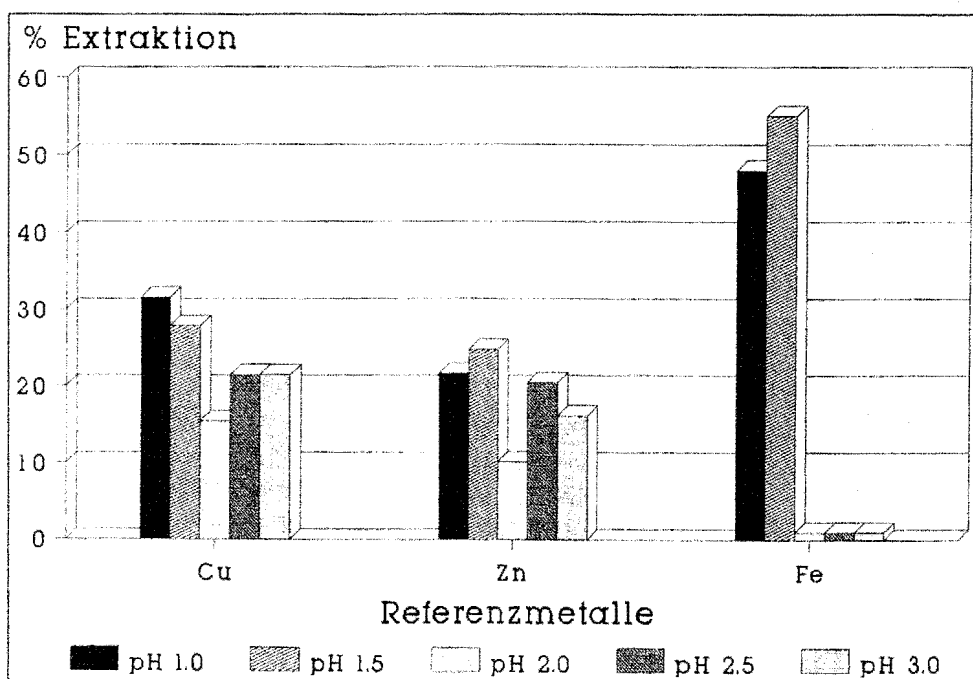


Abb. 2.  
Extraktion von Kupfer, Zink und Eisen bei 5 verschiedenen pH-Werten der Laugungssuspensionen.

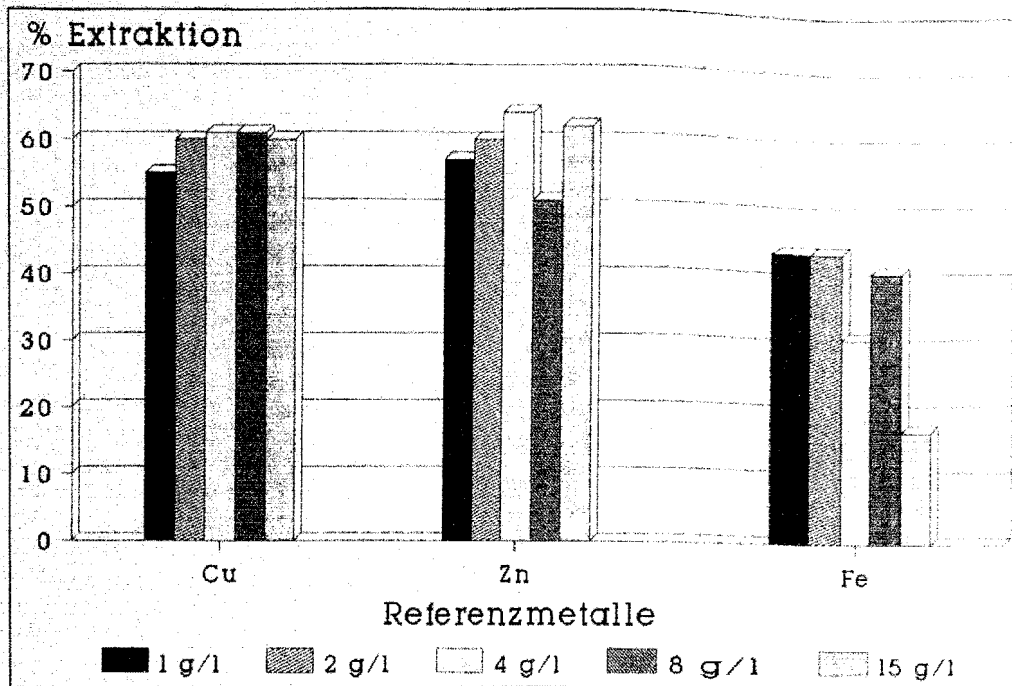


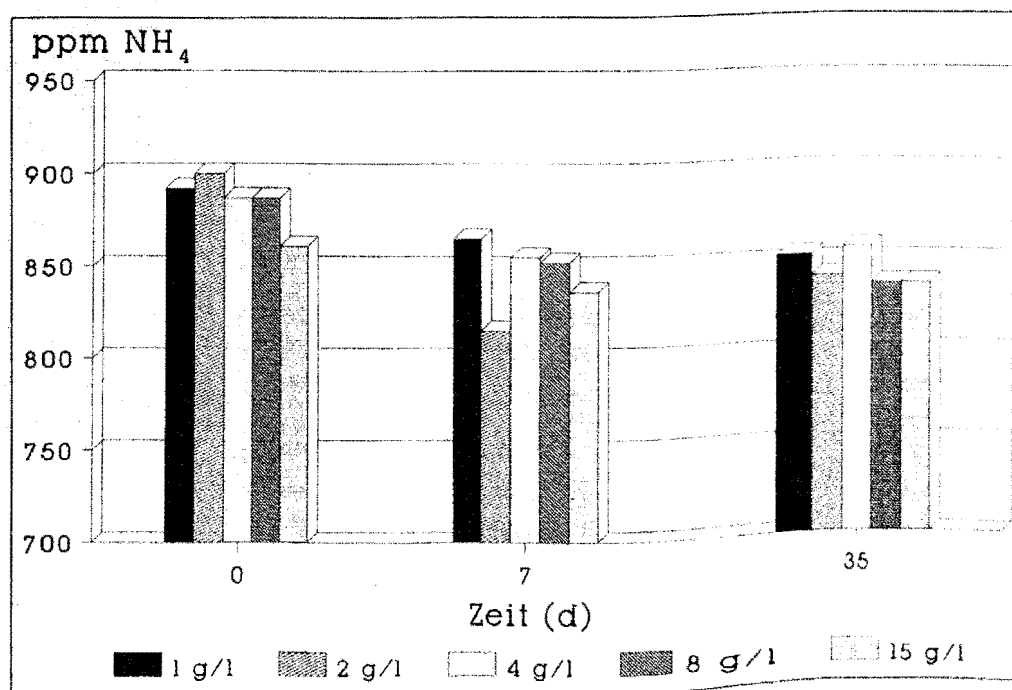
Abb. 3.  
Zeitlicher Verlauf der  $\text{NH}_4$ -Konzentration der Nährlösung bei Einsatz 5 verschiedener  $\text{FeSO}_4$ -Konzentrationen (g/l  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) der Laugungssuspensionen.

Ausgetestet wurde in diesem Rahmen ein Konzentrationsbereich von 1 g/l–15 g/l  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in der Nährlösung.

Angesichts der Metalextraktionswerte (Abb. 3) läßt sich vorerst zweierlei feststellen. Zum einen ist in bezug auf die Kupfer- und Zinkextraktion ein „Sättigungseffekt“ eingetreten. Das heißt, daß mit einer Erhöhung der Eisensulfatkonzentration über 4 g/l keine Steigerung der Ausbeuten mehr erreicht wurde. Zum anderen sinkt mit steigendem  $\text{FeSO}_4$ -Gehalt die Eisenextraktion kontinuierlich ab. Wesentliche Ursache hierfür dürfte die Problematik der vollständigen Entfernung des zugesetzten Eisens sein. Außerdem fällt auf, daß zumindest die Werte der Kupfer- und Zinkextraktion den Charakter einer Optimalkurve aufweisen. Der Optimalwert liegt in den angesprochenen Fällen bei 4 g/l  $\text{FeSO}_4$  in der Nährlösung. Eine weitere Steigerung der Eisenzugabe brachte keine höhere Ex-

diese noch gesteigert werden, einerseits über die Intensivierung bakterieller Stoffwechselaktivität und andererseits über ein modifiziertes Aufarbeitungsverfahren des Substrats nach abgeschlossener Laugung.

Auch im Rahmen dieses Versuchsansatzes wurde zur indirekten Bestimmung der Biomasseentwicklung in größeren Intervallen die  $\text{NH}_4$ -Konzentration der Nährlösung gemessen. Wie aus Abb. 4 hervorgeht, sank die Ammoniumkonzentration zwar bis zum 9. Tag der Inkubation, blieb aber ab diesem Zeitpunkt auf gleichem Niveau. Eine derartige Entwicklungstendenz zeigte ein anfänglich durch  $\text{FeSO}_4$  unterstütztes Wachstum an, sobald diese Energiequelle aber erschöpft war, blieb nur mehr das im Baryt enthaltene Fahlerz und andere sulfidische Komponenten. Spätestens zu diesem Zeitpunkt wurden die Stoffwechselaktivitäten und der  $\text{NH}_4$ -Verbrauch entsprechend reduziert.



Im Hinblick auf die Ergebnisse aus den Abbildungen 4 und 5 läßt sich unter den gegebenen Rahmenbedingungen die Optimalkonstellation von 4 g/l  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in der Nährlösung und zwar bei einem pH-Wert von 1.5 ablesen. Inwieweit sich diese Werte auf höhervolumige Laugungssysteme übertragen lassen, sollten die folgenden Ansätze zeigen.

Abb. 4.  
Extraktion von Kupfer, Zink und Eisen bei 5 verschiedenen  $\text{FeSO}_4$ -Konzentrationen der Laugungssuspensionen (g/l  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

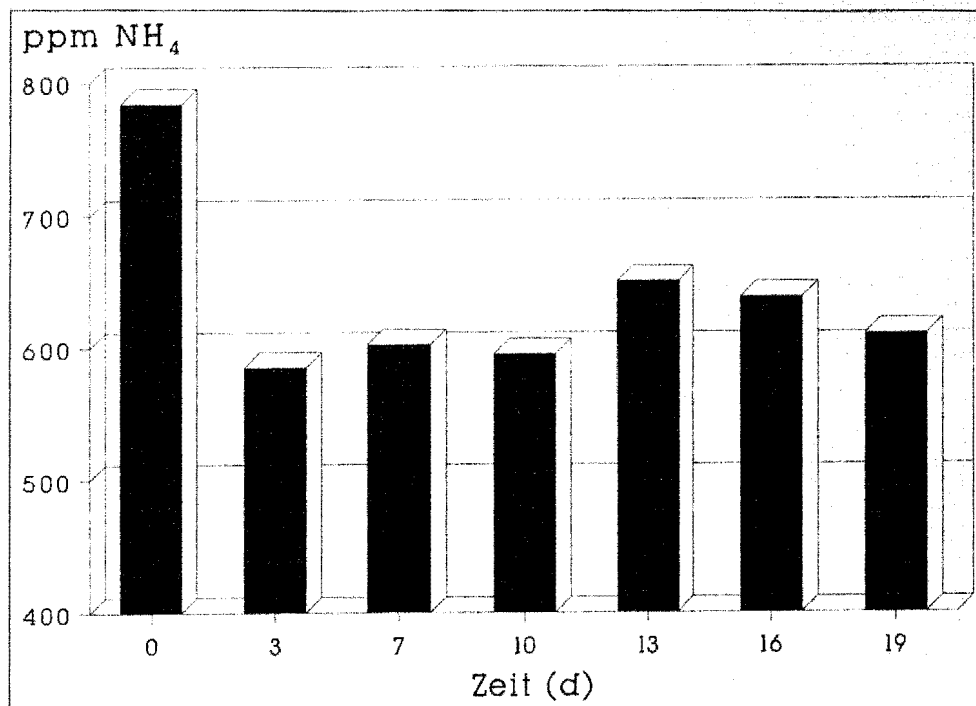


Abb. 5.  
Zeitlicher Verlauf der  $\text{NH}_4$ -Konzentration der Nährlösung bei einer Laugung im 2 l Airlift-Fermenter.

#### 4.2.4. Laugung im 2-l-Airlift-Fermenter

Bei den folgenden Laugungsexperimenten sollten die Ergebnisse aus den vorangegangenen Versuchsansätzen auf ihre Übertragbarkeit auf das wesentlich größere Arbeitsvolumen hin überprüft werden – sowohl im Hinblick auf eine ausreichende Sauerstoff-, Nährstoff- bzw. Energieversorgung als auch hinsichtlich kulturtechnischer Aspekte mit einem Blasensäulen-Fermenter.

Da einerseits die Belüftung im Airlift-Fermenter wesentlich effektiver ist als im Erlenmeyerkolben, war gleichzeitig der Energiebedarf der Bakterienpopulation ( $\text{FeSO}_4$  bzw. Metallsulfide) entsprechend höher. Andererseits sollten die Parameter Materialdichte (10 %) und pH-Wert der Suspension ( $\text{pH} = 1.5$ ) unverändert bleiben. Außerdem traten bei einem Vorlauf mit 30 % Materialdichte Komplikationen in Bezug auf die Umwälzbarkeit derartiger Feststoffmengen im Airlift-Fermenter auf. Aus dieser Konstellation er-

gab sich die Notwendigkeit einer vermehrten Zugabe von  $\text{FeSO}_4$  zur Nährlösung (in diesem Fall 15 g/l). Die Laugungsperiode dauerte insgesamt 25 Tage. Die Verdunstungsverluste wurden regelmäßig durch Aqua bidest. ersetzt und periodisch Proben zur Bestimmung des  $\text{NH}_4$ -Gehalts genommen. Im Hinblick auf den Verlauf der  $\text{NH}_4$ -Konzentration in der Nährlösung konnte der im vorangegangenen Versuch (4.2.3.) beobachtete Trend bestätigt werden. Der Verlauf war bei diesem Ansatz allerdings wesentlich ausgeprägter (Abb. 5). Die Ammoniumkonzentration fiel innerhalb der ersten 3 Tage um ca. 25 %. Ab diesem Zeitpunkt dürfte das mit der Nährlösung zugegebene  $\text{FeSO}_4$  weitgehend aufgebraucht gewesen sein, denn nach dem 3. Tag der Inkubation fiel der  $\text{NH}_4$ -Verbrauch auf das dem niedrigen Sulfidgehalt entsprechende Niveau ab. Dies bedeutet aber nicht, daß damit die Laugungsaktivität im gleichen Maß abfiel. Die wesentliche Konsequenz war in diesem Fall die Reduktion der Biomassezuwachsrate. Hohe Zuwachsrate über die gesamte Inkubationsperiode waren für eine erfolgreiche Laugung aber nicht notwendig.

Die eigentlichen Laugungsergebnisse gehen aus Abb. 6 hervor. Dabei konnten die Extraktionswerte von Kupfer und Zink noch weiter gesteigert werden. Diese dürften auf eine kombinierte Wirkung indirekter Laugung über oxidierte  $\text{Fe(III)}$ -Ionen und direkter Laugung durch bakteriellen Angriff auf das Substrat zurückzuführen sein. Auch bei diesem Fermentationsansatz wurde die oben bereits dargelegte Problematik erhöhter Zugaben von  $\text{FeSO}_4$  zur Nährlösung evident. Die Konzentration von 15 g/l  $\text{FeSO}_4$  sorgte zwar für einen optimalen Start der Kultur und einer hinreichenden Biomassebildung, doch die vollständige Extraktion des im Baryt enthaltenen Eisens gelang auf diese Weise nicht.

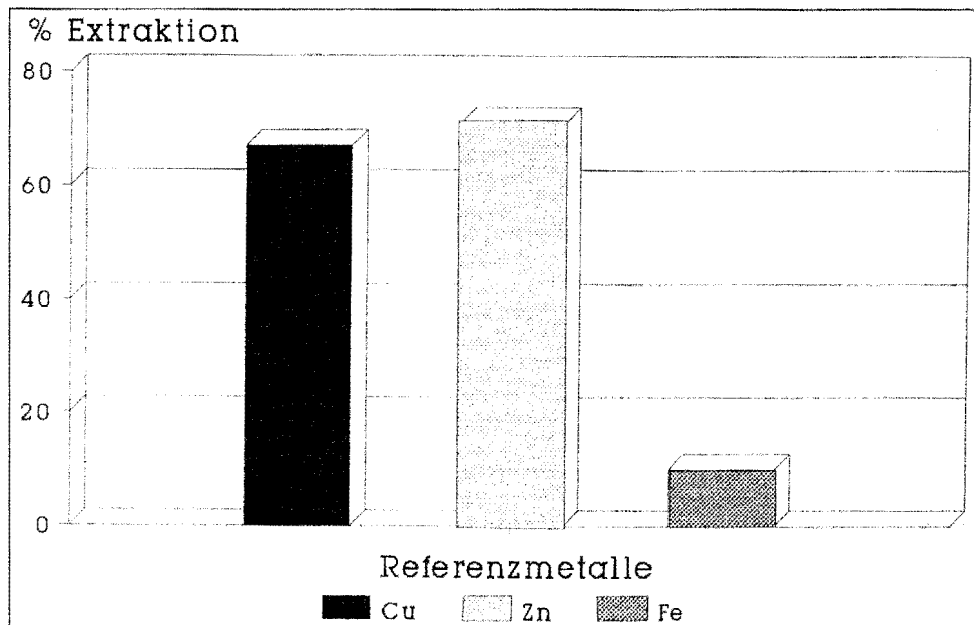


Abb. 6.  
Extraktionswerte für Kupfer, Zink und Eisen bei einer Laugung im 2-l-Airlift-Fermenter.



Wie bereits oben erwähnt, müßte das Aufbereitungsverfahren nach abgeschlossener Laugung noch modifiziert werden.

## 5. Diskussion

*Thiobacillus ferrooxidans* zählt zu den chemolithoautotrophen Bakterien, d.h. das in der Nährlösung gelöste  $\text{CO}_2$  wird als Kohlenstoffquelle genutzt und Ammonium dient als Stickstoffquelle. Die Energie, die *T. ferrooxidans* für das Wachstum benötigt, gewinnt dieser aus der Oxidation ein- oder zweiwertigen Eisens, sofern dieses zur Verfügung steht. Diese Organismen sind aber auch imstande, durch direkten, enzymatischen Angriff Metalle wie Kupfer (TORO, DI CESARE, PAPONETTI & LEPIDI, 1989), Zink (JYOTHI, SUDHA & NATARAJAN, 1989), Arsen (LAWRENCE & BRUYNESTEYN, 1983) und andere zu oxidieren und in Lösung zu bringen. Mit geringerer Präferenz wird der Schwefel des Metallsulfids zu Sulfat oxidiert. Die erfolgreiche Anwendung bakterieller Laugungsverfahren mit *Thiobacillus ferrooxidans* zur Solubilisierung verschiedenster Schwermetalle aus sulfidischen Erzen (z.B. Laugung von Arsen aus Arsenopyrit-haltigem Erz) geht mancherorts über den Labormaßstab bereits hinaus (HACKL, 1990).

Auf Grund der Charakteristik des vorliegenden Materials (geringe Metallsulfidkonzentration im Baryt) war eine Adaptierung der eingesetzten Bakterienstämme notwendig und erfolgreich. Bei den dann folgenden Laugungsansätzen stellte sich heraus, daß die Materialdichte nicht in dem Maß gesteigert werden kann, als dies für eine ausreichende Energieversorgung der Bakterienpopulation notwendig gewesen wäre. Aus diesem Grund wurde der Nährlösung  $\text{FeSO}_4$  zugesetzt. Im Zuge der Optimierung der Laugung erwies sich eine Eisensulfatkonzentration ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) von 4 g/l im Erlenmeyer-Kolben als optimal. Im Airlift-Fermenter wurde diese auf 15 g/l zur besseren Versorgung der Bakterienpopulation gesteigert. Der optimale pH-Wert für den Laugungsprozeß lag bei pH 1.5. Bei dieser pH-Stufe konnte eine Präzipitation des zugesetzten Eisens verhindert werden. In dieser Konstellation konnte mit dem Airlift-Fermenter mehr als 60 % des Gesamtkupfergehalts und über 70 % des Gesamtzinkgehalts extrahiert werden. Auf Grund der oben bereits angesprochenen Problematik mit Eisen konnten von diesem Element nur 10 % im Fermenter mobilisiert werden.

In diesem Zusammenhang wäre eine weitergehende Optimierung der Laugungsprozesse im Airlift-Fermenter zur Extraktion der wesentlichen Schwerminerale (Tetraedrit, Tennantit) notwendig. Auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, daß die bakterielle Laugung von Baryt den Reinheitsanforderun-

gen diverser Branchen der weiterverarbeitenden Industrie (Papier, Kunststoff u.a.) durchaus zu entsprechen imstande ist.

## Dank

Dieses Projekt wurde vom Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung und vom Bundesministerium für wirtschaftliche Angelegenheiten in Zusammenarbeit mit der Geologischen Bundesanstalt durchgeführt. Wir bedanken uns beim Initiator des Projekts, Herrn OR Dr. L. WEBER.

## Literatur

- CHAUDHURY, G.R. & DAS, R.P.: Bacterial leaching – complex sulphides of copper, lead and zinc. – International Journal of Mineral Processing, **21**, 57–64, 1987.
- DONATI, E.R. & TEDESCO, P.H.: A preliminary discussion on some physicochemical aspects of bacterial leaching of sulfide minerals. – Biorecovery, **1**, 303–311, 1990.
- HACKL, R.P.: Operating a commercial-scale bioleach reactor at the congress gold property. – Mining Engineering, Dez. 1990: 1325–1326, 1990.
- JYOTHI, N., SUDHA, K.N. & NATARAJAN, K.A.: Electrochemical aspects of selective bioleaching of sphalerite and chalcopyrite from mixed sulphides. – International Journal of Mineral Processing, **27**: 189–203, 1989.
- LAWRENCE, R.W. & BRUYNESTEYN, A.: Biological pre-oxidation to enhance gold and silver recovery from refractory pyritic ores and concentrates. – CIM Bulletin, **76**, 107–110, 1983.
- PORRO, S., BOIARDI, J.L. & TEDESCO, P.H.: Bioleaching improvement at pH 1.4 using selected strains of *Thiobacillus ferrooxidans*. – Biorecovery, **1**, 145–154, 1989.
- SILVERMAN, M.P. & LUNDGREN, D.G.: Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. – Journal of Bacteriology, **77**, 642–647, 1959.
- STARKEY, R.L.: Concerning the physiology of *Thiobacillus thiooxidans*, an autotrophic bacterium oxidizing sulfur under acid conditions. – Journal of Bacteriology, **10**, 135–162, 1925.
- TORMA, A.E. & GABRA, G.G.: Oxidation of stibnite by *Thiobacillus ferrooxidans*. – Antonie van Leeuwenhoek, **42**, 1–6, 1977.
- TORO, L., DI CESARE, S., PAPONETTI, B. & LEPIDI, A.: Biochemical and chemical events in copper solubilization from a chalcopyrite concentrate by *Thiobacillus ferrooxidans* in batch culture. – International Journal of Mineral Processing, **26**, 153–162, 1989.
- WEBER, L.: The Barite deposits of the eastern alps (Austria): Genesis and economic importance. – In: S. JANKOVIC (Ed.): Mineral deposits of the tethyan eurasian metallogenic belt between the alps and the pamirs (selected example), 69–80, Belgrad 1987.