

Stan badań w Polsce nad wykorzystaniem mikroorganizmów do odzysku metali z rud i odpadów

*Ewa Karwowska, Maria Łebkowska
Politechnika Warszawska*

Biohydrometalurgia polega na zastosowaniu mikroorganizmów do ługowania metali z pozabilansowych rud, odpadów, koncentratów i osadów. Procesy te służą ochronie środowiska oraz stanowią metodę odzysku metali drogiech oraz rzadko występujących w przyrodzie.

Problematyką biohydrometalurgii w Polsce zajmuje się kilka ośrodków naukowych, w tym zespół z Uniwersytetu Warszawskiego (Skłodowska A., Ostrowski M., Matlakowska R.), Politechniki Wrocławskiej (Sadowski Z., Jażdżyk E., Uryga A.), często we współpracy z Uniwersytetem Opolskim (Farbyszewska T., Farbyszewska-Bajer J.) oraz zespół z Politechniki Śląskiej (Pacholewska M., Bator J.) m. in. także w kooperacji z Uniwersytetem Opolskim. Prace badawcze w zakresie biohydrometalurgii podejmowane są również przez Akademię Górniczo-Hutniczą w Krakowie, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski (Klimiuk E., Kuczajowska-Zadrożna M.) i Politechnikę Warszawską (Łebkowska M., Karwowska E). Prace w zakresie biometalurgii podjęto również w Uniwersytecie Łódzkim (Długoński J.) i w Politechnice Łódzkiej (Ledakowicz S.).

Rozwój tej dziedziny w kraju zapoczątkowały badania Skłodowskiej i współpracowników prowadzone na złożach siarczkowych rud miedzi w Zagłębiu Lubińsko-Głogowskim, głównie z użyciem odpadów poflotacyjnych stanowiących zagrożenie dla środowiska naturalnego. Przeróbka siarczkowych rud miedzi – kowelinu i chalkozynu, zawartych w minerałach dolomitowych i wapniowych w Polsce powoduje powstanie 25 milionów ton odpadów po procesie flotacji rocznie [1]. Zastosowanie kwasu siarkowego do odzysku metali z tego odpadu byłoby nieekonomiczne; wymagałoby zużycia 50 kg na tonę przy wydajności 30 kg miedzi, ogółem należałoby zużyć 1100 ton H_2SO_4 . Stąd też Kunicki, Ostrowski i Skłodowska opatentowali metodę ługowania mikrobiologicznego miedzi z alkalicznych odpadów poflotacyjnych przy użyciu węgla brunatnego.

Początkowo zespół autorów Uniwersytetu Warszawskiego zajmował się wyjaśnieniem mechanizmów adhezji i oddziaływań na granicy faz: powierzchnia minerału-komórki mikroorganizmów-faza ciepla. Pierwsze publikacje dotyczyły bakteryjnych i chemicznych tzw. wzorów ługowania rud zawierających siarczki miedzi [2]. Badania prowadzono z użyciem dzikich szczepów bakterii *Thiobacillus neapolitanus* w hodowlach stacjonarnych z dodatkiem rudy jako źródła energii, przy pH 7,5. Obserwowano, za pomocą mikroskopu skaningowego, powstawanie błony biologicznej na powierzchni rudy i przyleganie komórek do jej cząstek. Dalsze badania [3] wskazały, że istotną rolę w bioługowaniu miedzi z rud siarczkowych pełnią egzopolimery produkowane przez komórki bakterii, które modyfikują ładunki na powierzchni i zmieniają zależności pomiędzy potencjałem powierzchni komórek i powierzchnią substratu (rudy). Stwierdzono, że powierzchnia komórek bakterii ma charakter hydrofilowy niezależnie od potencjału powierzchniowego. Komórki przylegają do cząstek rudy miedzi naładowanej ujemnie (ziarna mineralne np., krzemionka) i hydrofobowej (ziarna minerałów rudnych po adsorpcji czynników flotacyjnych) a egzopolimery wpływają na interakcje pomiędzy komórkami a powierzchnią rudy. Oddziaływanie egzopolimerów podczas bioługowania polega na zwiększaniu hydrofobowości powierzchni rudy (w porównaniu do jej hydrofobowości w środowisku wodnym) zależnie od stężenia egzopolimerów [4]. Skład egzopolimerów określono za pomocą chromatografii (GC-MS); wykryto nasycone i nienasycone kwasy tłuszczowe o długości łańcuchów do C24, nasycone i nienasycone węglowodory do C34 i składniki sterolowe. We wszystkich próbkach stwierdzono obecność kwasu 1,2-benzodikarboksylogowego. Egzopolimery powodowały stworzenie niszy umożliwiającej ługowanie kwaśne w środowisku alkalicznym [1]. W czasie prac doświadczalnych prowadzonych przez zespół Skłodowskiej wyizolowano z odpadów poflotacyjnych 34 szczepy bakterii, w tym aktywny *Bacillus insolitus* nr 26. Stwierdzono, że komórki bakterii uczestniczące w bioługowaniu miedzi z odpadów poflotacyjnych wykazują ujemny ładunek powierzchniowy, z nielicznymi wyjątkami. Produkowane egzopolimery oddziałują na granicy faz substrat-ciecz-komórka. W ich obecności następuje zjawisko mostkowania pomiędzy powierzchniami o charakterze hydrofilowym i hydrofobowym; po wykorzystaniu substratu następuje desorpcja komórek wywołana odpychaniem komórki od powierzchni rudy, ponieważ obie posiadają ujemny ładunek powierzchniowy. Stąd też proces bioługowania jest możliwy, jeśli pomiędzy cząstkami rudy i komórkami pojawiają się związki organiczne wydzielane do przestrzeni międzyfazowej. Dalsze badania [5] nad składem egzopolimerów produkowanych przez mikroorganizmy zasiedlające rudy miedzi wykazały obecność także estrów kwasów aromatycznych, znanych jako surfaktanty i plastyfikatory. Egzopolimery były odporne na hydrolizę kwasową, a ich produkcja przez komórki była największa w podłożu mineralnym ubogim w nutrieny. Stwierdzono obecność chemicznych komponentów egzopolime-

rów w cząstkach czarnych łupków występujących w osadach poflotacyjnych. W okresie 2003÷2007 zespół Skłodowskiej prowadził badania nad bakteriami utleniającymi żelazo i siarkę w osadach ściekowych [6]. Wyizolowano między innymi szczepy zdolne do zakwaszania podłoża *Acidithiobacillus ferrooxidans* i *Acidithiobacillus thiooxidans*. Do badań fenotypowych i genotypowych wytypowano 2 szczepy *A. ferrooxidans*, zidentyfikowane techniką FISH (fluorescent in situ hybridization). Szczepy hodowano w osadzie ściekowym i na podłożu mineralnym określając szybkość wzrostu, ultrastruktury, zawartość cytochromów i innych białek we frakcjach komórkowych. Stwierdzono zjawisko adaptacji chemolitoautotroficznego kwasolubnego szczepu *A. ferrooxidans* do wzrostu w osadach ściekowych, w obecności związków organicznych.

Grupa badawcza z Politechniki Wrocławskiej zajmowała się biosorpcją metali, biomodyfikacją powierzchni mineralnej i wykorzystaniem tego zjawiska w procesie flotacji, a także bioługowaniem metali z koncentratów arsenowych i z odpadów poflotacyjnych. Sadowski w wsp.[7] stwierdzili, że flotacja grzybnymi promieniowcami *Streptomyces pilosus* znacznie wzrasta w obecności zaadsorbowanych na komórkach jonów ołowiu (II), natomiast obniża się przy braku jonów Pb (II) zakumulowanych na komórkach, nawet w obecności SDS – dodecylsiarczanu sodu. Z kolei badania nad flotacją odpadów magnezytu wykazały, że grzyby *Aspergillus niger* produkują organiczny depresant powodujący hamowanie flotacji [8]. W procesie tym następuje adhezja komórek na powierzchni minerału oraz tworzenie kompleksów pomiędzy jonami magnezu na powierzchni minerału i kwasami – cytrynowym i szczawiowym, wytwarzanymi przez *A. niger*. Stwierdzono także, że podobne efekty powodują wybrane aminokwasy (arginina, asparagina i metionina) oraz sole kwasów organicznych – cytrynowego i szczawiowego. Bioakumulacja licznych metali ze ścieków po wytopie i oczyszczeniu miedzi przy zastosowaniu sinicy *Spirulina sp.* wykazała, że efektywność zateżenia metali na biomacie była w zakresie 80÷4250-krotnie [9]. Przy znacznych objętościach powstających ścieków (7000m³/dobę) i śladowych stężeniach metali metodę biosorpcji uznano za niezwykle tania.

Problematykę biohydrometalurgii podjęto w badaniach nad bioługowaniem arsenu i żelaza z odpadów mineralnych arsenonośnych (lelingitu, arsenopiryty) zawierających złoto (0,1÷9 mg Au/t rudy) Początkowo wyizolowano ze złoża Złoty Stok bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* i *T. thiooxidans* z wód i zwałowisk odpadów poeksploatacyjnych okręgu złotostockiego – Dolny Śląsk [10]. Następnie bakterie *T. ferrooxidans* adaptowane do wzrostu w obecności składników mineralnych zastosowano do biooksydacji koncentratu arsenowego z domieszką złota pochodzącego z odpadów kopalnianych. Doświadczenia nad bioługowaniem prowadzono przy użyciu frakcji wielkości 0,5÷0,125 mm i 0,045 mm. Stwierdzono, że biooksydacja rud arsenowych (ze złotem) następuje kolejno w etapach: utlenienie żelaza i wymywanie produktu oraz utlenienie

As (III) do As (V). Odzysk arsenu był wydajny z obu frakcji różniących się wielkością cząstek. Mikroorganizmy biorące udział w procesie tolerowały wysokie stężenia arsenu [11].

W dalszych pracach przeprowadzono eksperymenty nad efektem błony polisacharydowej pokrywającej drobno rozdrobnioną frakcją odpadów w procesie bioutleniania arsenopiryty. Zastosowano dekstrynę jako sztuczną błonę oraz zaszczepienie bakteriami *Acidithiobacillus ferrooxidans* wyizolowanymi z rejonu kopalni Złoty Stok [12]. We wnioskach autorzy stwierdzili, że poprzez sztuczny biofilm zachodzi dyfuzja tlenu z współczynnikiem $D_f = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, a powierzchnia arsenopiryty zwiększa się z 1,62 do 42,68 m^2/g , co stanowi 7,24-krotny wzrost w porównaniu do procesu biooksydacji bez udziału błony polimerowej. Uznano więc, że aby uzyskać znaczną wydajność bioutleniania odpadów arsenopirytowych niezbędna jest obecność organicznej błony wielkocząsteczkowej na stałej powierzchni odpadu.

Zespół Sadowskiego i wsp. prowadził badania nad bioługowaniem metali z koncentratów poflotacyjnych z zawartością miedzi i złota z kopalni Polkowice oraz z kopalni miedzi Lubin. Z koncentratów poflotacyjnych przy udziale szczepów *Thiobacillus ferrooxidans* udało się odzyskać 86% miedzi (przy 12%÷15% stężeniu cząstek stałych odpadu w hodowlach ługujących). Dodatek 3% piryty zwiększał wydajność procesu [13]. W badaniach nad mikrobiologicznym (przy udziale *Acidithiobacillus ferrooxidans*) wymywaniem kobaltu z produktów poflotacyjnych z kopalni Lubin stwierdzono, że najważniejszym parametrem wpływającym na ekstrakcję zarówno kobaltu jak i miedzi oraz arsenu jest początkowy rozmiar cząstek mineralnych. Im mniejsze są wymiary tych cząstek, tym proces jest bardziej efektywny [14]. Zaproponowano semi-empiryczny model kinetyki bioługowania do opisu ekstrakcji metali z badanych próbek, uwzględniający między innymi masę i średnicę cząstek. Szubert i wsp. [15] zaproponowali model przedstawiający zależność odzysku miedzi od powierzchni cząstek mineralnych. Wraz ze wzrostem powierzchni rudy z 4,5 m^2/g do 13,74 m^2/g można odzyskać 84% miedzi. Potwierdza to wcześniejsze badania nad efektywnością bioługowania w zależności od wymiarów cząstek rudy. Dalsze prace zespołu Sadowskiego i wsp. poświęcono kinetyce procesu bioługowania miedzi w małych kolumnach i reaktorach. Uznaje się, że 2 podstawowe systemy są stosowane w tym procesie: cząstki rozproszone (mieszane) oraz stacjonarne złoża stałe, przez które przepływa ciecz ługująca. W doświadczeniach zastosowano cząstki rudy z kopalni Lubin o średnicach 34,1÷43,3 μm z zawartością odpowiednio 7,04% i 2,32% miedzi. Do urządzeń wprowadzano jako zaszczepienie heterotrofy – promieniowce *Streptomyces setonii* i autotrofy – *Acidithiobacillus ferrooxidans* – szczep wyizolowany z kopalni Złoty Stok. Szybkość bioługowania była zbliżona w obu typach reaktorów. Stwierdzono jednak, że w urządzeniu kolumnowym wypełnionym trocinami proces zachodził efektywniej [16].

Grupa badawcza z Politechniki Śląskiej zajmowała się problematyką bioługowania metali z poflotacyjnych koncentratów blendy cynkowej (sfalerytu), miedzi z koncentratu chalkopirytu i galeny (z Pb). W Polsce działają dwie kopalnie - Pomorzany i Trzebieńka, w których wydobywa się rudy Zn-Pb. Przeróbka rud i produkcja koncentratów sfalerytowych i galenowych prowadzona jest przez Zakłady Górniczo-Hutnicze Bolesław S.A. i Trzebieńka S.A. [17]. Rudy siarczkowe zawierają Zn około 3,3% i Pb około 1,2%. Przerób rudy metodami flotacyjnymi wynosi 2,6÷2,7 mln t/r. Powstające odpady poflotacyjne (1,5÷1,6 mln ton) są gromadzone na składowiskach; składają się z minerałów węglanowych, głównie dolomitu i kalcytu.

Pacholewska [19] uzyskała znaczną wydajność ekstrakcji cynku ze sfalerytu stosując mieszaną hodowlę *Acidithiobacillus ferrooxidans* i *A. thiooxidans*. Metoda biohydrometalurgiczna została zastosowana do ługowania koncentratu chalkopirytu; stwierdzono, że bakterie tolerują wysokie stężenia miedzi (II) do 4 g/l. Pacholewska [20] zaprezentowała także wyniki badań nad bioługowaniem poflotacyjnych koncentratów galenowych zawierających 80% PbS oraz inne składniki jak sfaleryt, piryt, markazyt przy udziale *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Uzyskano 48% konwersję siarki w kwas siarkowy a jako produkt reakcji słabo rozpuszczalny $PbSO_4$. Związek ten i siarka elementarna tworzyły pasywną błonę obniżającą penetrację komponentów i tlenu w głąb ziaren galeny. W pracy Pacholewskiej i wsp. (17) wykazano, że na składowiskach odpadów poflotacyjnych z produkcji koncentratów Pb-Zn pod wpływem bakterii siarkowych i żelazowych może dochodzić do przemian fazowych minerałów występujących w odpadach i do zwiększenia ilości metali ciężkich uwalnianych do środowiska. Jako roztwory ługujące użyto pożywki stymulujące aktywność bakterii żelazowych i siarkowych.

Wśród badaczy zajmujących się bioługowaniem metali z rud miedzi okręgu Lubin, z odmiany litologicznej łupkowej, należy wymienić pracowników Uniwersytetu Opolskiego, m.in. Farbiszewską i Farbiszewską-Kiczma. Stwierdzono, że łupki miedzionośne ulegają bioługowaniu w środowisku kwaśnym przy udziale *Acidithiobacillus ferrooxidans* i *A. thiooxidans*. Najszybciej następuje wyługowanie miedzi, a po jej 50% usunięciu rozpoczyna się bioługowanie niklu. Sfaleryt (ZnS) ługuje się słabo, a galena – bardzo trudno [21]. Z łupków miedzionośnych wyizolowano bakterie heterotroficzne *Bacillus cereus* i *B. amyloliquefaciens*, biorące udział w procesach bioługowania miedzi, cynku i niklu [22]. W kolejnych badaniach zastosowano bioługowanie z czarnych łupków, dwuetapowe, z użyciem bakterii autotroficznych i heterotroficznych. Zaobserwowano, że powierzchnia rudy staje się bardziej podatna na bioługowanie przez autotrofy po zasiedleniu cząstek bakteriami heterotroficznymi [23].

W Akademii Górniczo-Hutniczej prowadzono badania nad wpływem wybranych czynników fizyko-chemicznych na efektywność procesu bioługo-

wania odpadów poflotacyjnych przy wykorzystaniu grzybów pleśniowych z gatunku *Aspergillus niger* [24]. Jako obiekt doświadczalny wybrano składowisko odpadów poflotacyjnych Gilów, zawierających między innymi miedź. Grzyby pleśniowe *A. niger* wytwarzały znaczne ilości kwasów organicznych i wydzielały je poza komórkę. Uzyskano odzysk miedzi w około 80÷88%.

Mikrobiologiczne usuwanie metali ze ścieków przemysłowych stanowi odrębną grupę zagadnień w porównaniu do eliminacji metali z pozabilansowych rud i koncentratów na drodze bioługowania. Proces obejmuje dwie fazy : biosorpcję oraz desorpcję metali, którą można prowadzić środkami chemicznymi – kwasami mineralnymi, dodatkiem EDTA, ale także przy udziale mikroorganizmów. Badania nad biosorpcją i desorpcją metali ze ścieków przy zastosowaniu osadu czynnego prowadził zespół Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego. Kuczajowska-Zadrożna [25] wykazała, że osad czynny charakteryzuje się małą pojemnością sorpcyjną, ale dużym powinowactwem do kumulacji kadmu. Alginyan stosowany do immobilizacji osadu czynnego ma dużą pojemność sorpcyjną ale małe powinowactwo do metalu; większą skuteczność sorpcji kadmu na alginianie można uzyskać poprzez wymieszanie alginianu z alkoholem poliwinylowym [26]. Ługowanie metali z osadu za pomocą kwasów nieorganicznych zmniejsza jego aktywność w cyklach sorpcja-desorpcja.

Prace nad eliminacją wybranych metali ciężkich ze ścieków przy zastosowaniu osadu czynnego podjęto w Politechnice Warszawskiej [27÷29]. Karwowska [27] stwierdziła, że miedź, nikiel i ołów ulegają sorpcji z efektywnością do 190 mg/g s.m. osadu. Miedź, nikiel i ołów usuwano ze ścieków z wydajnością od 60% dla Ni do ponad 90% dla Cu i Pb. Skuteczność eliminacji metali była wysoka zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych. Uzyskane wyniki badań zostały potwierdzone z użyciem oryginalnych ścieków galwanizerskich [28].

Porównanie efektywności sorpcji metali na drodze biologicznej i chemicznej wykazało większą skuteczność metod biologicznych. Biosorpcja metali takich jak ołów i miedź zachodziła wydajniej na osadzie czynnym aniżeli na kationicie Amberlite IR120 (dla ołowiu) i kationicie Wofatyt KPS – dla miedzi i niklu [29]. Desorpcja metali przy zastosowaniu mikroorganizmów utleniających związki siarki [27] wynosiła 90% (Cu), 89% (Ni) i 99% (Pb).

Badania nad biosorpcją i bioługowaniem metali ciężkich przeprowadzono z wykorzystaniem nadmiernego osadu czynnego z oczyszczalni w Częstochowie [30]. W pierwszym etapie zastosowano beztlenowy proces z udziałem bakterii redukujących siarczany a następnie proces tlenowy z bakteriami *Thiobacillus ferrooxidans*.

Problematyka usuwania metali ze ścieków przemysłowych i z osadów ściekowych została zaprezentowana w monografii Łebkowskiej i Karwowskiej [31]. Kontynuacją zagadnień związanych z eliminacją metali ze ścieków i od-

padów zajęła się Karwowska [32] prowadząc badania nad biosorpcją i bioługowaniem metali ze ścieków i szlamów galwanizerskich, praktycznie po raz pierwszy w kraju. Autorka wykazała, że metoda bioługowania pozwala na usunięcie ze szlamów w okresie 3 tygodni 97% miedzi, 84% ołowiu, 100% cynku i 45% chromu. Badania prowadzone w Politechnice Warszawskiej umożliwiły opracowanie dwóch zgłoszeń patentowych:

- Sposób mikrobiologicznego usuwania metali ze ścieków i osadów ściekowych Zastrzeżenie patentowe P.350834 z dn. 23.11.2001.
- Bioreaktor do usuwania metali ze ścieków przemysłowych (Zastrzeżenie w przygotowaniu).

Przemysłowe metody biosorpcji i bioługowania stosowane na świecie omówiono także w publikacjach [31, 33, 34].

Warto przytoczyć interesującą publikację Pacholewskiej i Batora dotyczącą rozwoju przemysłowych technologii bioługowania rud i koncentratów metali [35]. Autorzy podali wykaz biotechnologii BIOX (biooxidation) stosowanych w przemyśle, m.in. do odzysku złota, metodę Geobiotics – do wzbogacania rud metali szlachetnych, proces GeoCoat – do ługowania koncentratów siarczkowych rud zawierających złoto, proces BioCap – do odzysku miedzi, proces BRISA – także do odzysku miedzi, technologia HydroZinc – do bioługowania siarczkowych rud cynku. Podkreślili korzyści wynikające ze stosowania procesów biohydrometalurgii, które coraz częściej zastępują klasyczne metody pirometalurgiczne, a są związane z niskim zużyciem energii, wyeliminowaniem zagrożeń wynikających z emisji ditlenku siarki oraz toksycznych związków arsenu i rtęci. Konstruuje się nowe typy reaktorów biologicznych, zwiększa stopień automatyzacji i kontroli bioprocessów zachodzących w stosach, zwalach, kadziach i bioreaktorach. Należy jednak zwrócić uwagę, że rozwój tych metod związany jest z koniecznością zagospodarowania odpadów i ochroną środowiska a nie z ceną metali; koszt produkcji niektórych metali z rud jest znacznie niższy od ceny metali odzyskanych z odpadów.

Reasumując osiągnięcia krajowe w procesach biologicznego odzyskiwania metali z pozabilansowych rud i odpadów należy stwierdzić, że prace w tym zakresie, choć wartościowe i prowadzone na światowym poziomie, nie zostały wdrożone w przemyśle. Większość z nich dotyczyła badań laboratoryjnych w małej skali. Zajmowano się głównie odpadami flotacyjnymi z kopalni miedzi Lubin, Polkowice, Rudna oraz koncentratami galenowymi, blendy cynkowej i chalkopiryty jak również zawierającymi złoto odpadami arsenowymi – lelingitem i arsenopirytem, a także ostatnio szlamami galwanizerskimi. Prowadzono nieliczne badania nad usuwaniem metali z osadów ściekowych – z osadu czynnego i z osadu po fermentacji metanowej. W niewielu przypadkach łączono biosorpcję metali i bioługowanie – jako etap końcowy eliminacji metali ze ścieków.

Wydaje się konieczne, aby Polska dołączyła do krajów stosujących przemysłowe procesy biohydrometalurgiczne, szczególnie do odzysku miedzi i cynku oraz do usuwania metali z odpadów i osadów ściekowych.

Literatura

1. **Ostrowski M., Skłodowska A.:** *Acid leaching in alkaline environment*. Bulletin of the Polish Academy of Sciences. Biological Sciences, 44, 3÷4, 279÷283, 1996.
2. **Ostrowski M., Skłodowska A.:** *Bacterial and chemical leaching pattern on copper ores of sandstone and limestone type*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 9, 328÷331, 1993.
3. **Skłodowska A., Matlakowska R.:** *Relative surface charge, hydrophobicity of bacterial cells and their affinity to substrate during copper bioleaching from post-flotation wastes*. Biotechnology Letters, 20, 3, 229÷233, 1998.
4. **Skłodowska A., Matlakowska R.:** *Influence of exopolymers produced by bacterial cells on hydrophobicity of substrate surface*. Biotechnology Techniques, 11, 11, 837÷840, 1997.
5. **Skłodowska A., Matlakowska R., Bal K.:** *Extracellular polymer produced in the presence of copper minerals*. Geomicrobiology Journal, 22, 65÷73, 2005.
6. **Matlakowska R., Skłodowska A.:** *Adaptive responses of chemolithoautotrophic acidophilic *Acidithiobacillus ferrooxidans* to sewage sludge*. Journal of Applied Microbiology, 102, 1400-1408, 2007.
7. **Sadowski Z., Golab Z., Smith R.W.:** *Flotation of *Streptomyces pilosus* after lead accumulation*. Biotechnology and Bioengineering, 37, 10, 955÷959, 1991.
8. **Gawel J., Maliszewska I., Sadowski Z.:** *The effect of biopretreatment on the flotation recovery of magnesite tailings*. Minerals Engineering, 10, 8, 813÷824, 1997.
9. **Chojnacka K., Chojnacki A., Górecka H.:** *Trace element removal by *Spirulina* sp. from copper smelter and refinery effluents*. Hydrometallurgy, 73, 147÷153, 2004.
10. **Sadowski Z., Farbiszevska T., Farbiszevska-Bajer J.:** *Izolowanie bakterii z rodzaju *Thiobacillus* ze złoża złotostockiego*. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 33, 191÷199, 1999.
11. **Sadowski Z., Jażdżyk E., Farbiszevska T., Farbiszevska-Bajer J.:** *Biooxidation of mining tailings from Złoty Stok*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 34, 47÷56, 2000.
12. **Jażdżyk E., Sadowski Z.:** *Effect of artificial polymer film on biooxidation of arseno-pyrite wastes*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 37, 69÷76, 2003.
13. **Sadowski Z., Jażdżyk E., Karas H.:** *Bioleaching of copper ore flotation concentrates*. Minerals Engineering, 16, 51÷53, 2003.
14. **Uryga A., Sadowski Z., Grotowski A.:** *Bioleaching of cobalt from mineral products*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 38, 291÷299, 2004.
15. **Szubert A., Łupiński M., Sadowski Z.:** *Application of shrinking core model to bioleaching of black shale particles*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 40, 211÷225, 2006.

16. **Sadowski Z., Szubert A.:** *Comparison of kinetics of black shale bioleaching process using stationary and agitated systems.* Physicochemical Problems of Mineral Processing, 41, 387÷395, 2007.
17. **Pacholewska M., Cabala J., Cwalina B., Sozańska M.:** *Środowiskowe uwarunkowania procesów (bio)ługowania metali z odpadów poflotacyjnych rud cynkowo-olowiowych.* Rudy Metale R52, 6, 337÷342, 2007.
18. **Pacholewska M.:** *Microbial leaching of blende flotation concentrate using Acidithiobacillus ferrooxidans and Acidithiobacillus thiooxidans.* Physicochemical Problems of Mineral Processing, 37, 57÷68, 2003.
19. **Pacholewska M., Farbiszevska T.:** *Chalcopyrite concentrate leaching using sulphur- and iron- oxidizing bacteria.* Polish Journal of Chemical Technology, 5, 4, 40÷43, 2003.
20. **Pacholewska M.:** *Bioleaching of galena flotation concentrate.* Physicochemical Problems of Mineral Processing, 38, 281÷290, 2004.
21. **Farbiszevska T., Farbiszevska-Kiczma J., Bąk M.:** *Biological extraction of metals from a polish black shale.* Physicochemical Problems of Mineral Processing, 37, 51÷56, 2003.
22. **Farbiszevska-Kiczma J., Farbiszevska T., Bąk M.:** *Bioleaching of metals from polish black shale in neutral medium.* Physicochemical Problems of Mineral Processing, 38, 252÷258, 2004.
23. **Grobelski T., Farbiszevska-Kiczma J., Farbiszevska T.:** *Bioleaching of polish black shale.* Physicochemical Problems of Mineral Processing, 41, 259÷264, 2007.
24. **Kisielowska E., Kasińska-Piłut E., Jaśkiewicz J.:** *Badania nad wpływem wybranych czynników fizyko-chemicznych na efektywność procesu bioługowania odpadów poflotacyjnych przy wykorzystaniu grzybów pleśniowych z gatunku Aspergillus niger.* Górnictwo i Geoinżynieria, 31, 3/1, 247÷255, 2007.
25. **Kuczajowska-Zadrożna M.:** *Efektywność usuwania kadmu w procesach sorpcji i biosorpcji.* Praca doktorska, Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska UWM, Olsztyn, 2000.
26. **Klimiuk E., Kuczajowska-Zadrożna M.:** *The effect of poly(vinyl)alcohol on cadmium adsorption and desorption from alginate adsorbents.* Polish Journal of Environmental Studies, 11, 375÷384, 2002.
27. **Karwowska E.:** *Usuwanie wybranych metali ciężkich ze ścieków przy zastosowaniu osadu czynnego.* Praca doktorska. Wydział Inżynierii Środowiska PW, 2000.
28. **Karwowska E., Lebkowska M.:** *Usuwanie miedzi i niklu ze ścieków galwanizerskich metodą biosorpcji.* Mikroczyszczczenia w środowisku w świetle przepisów Unii Europejskiej. Wyd. Politechnika Częstochowska, 2000.
29. **Karwowska E., Lebkowska M., Kasiura K., Różańska B.:** *Usuwanie ołowiu ze ścieków z zastosowaniem biomasy mikroorganizmów.* Materiały VI Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego „Biotechnologia Środowiskowa” w ramach 14 sekcji I Krajowego Kongresu Biotechnologii, Wrocław, 1999.
30. **Gąsiorek J.A.:** *Removal of heavy metals from excessive activated sludge.* Polish Journal of Chemical Technology, 4, 3, 8÷12, 2002.
31. **Lebkowska M., Karwowska E.:** *Usuwanie metali ciężkich ze ścieków przemysłowych i z osadów ściekowych.* Monografie. Seria Wodociągi i Kanalizacja nr 10. Wyd. PZiTS, Warszawa 2003.

32. **Karwowska E.:** *Mikrobiologiczne procesy usuwania metali ze ścieków i szlamów galwanizacyjnych*. Prace naukowe. Inżynieria Środowiska, 51. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2007.
33. **Klimiuk E., Łebkowska M.:** *Biotechnologia w ochronie środowiska*. PWN, Warszawa 2004.
34. **Błaszczak M.K.:** *Mikroorganizmy w ochronie środowiska*, PWN, Warszawa 2007.
35. **Pacholewska M., Botor J.:** *Rozwój przemysłowych technologii biolugowania rud i koncentratów metali*. Rudy Metale R49, 4, 2004.

State of Knowledge in Poland on Microorganisms Application in Metals Recovery From Ores and Wastes

Abstract

The paper presents information about the research works in Poland concerning microbiological processes of heavy metals bioleaching from ores, wastes and sewage sludge. Main scientific centers working on biohydrometallurgy, including Warsaw University, Silesian University and Wrocław University of Technology were taken into account. The basic waste materials applied in biohydrometallurgical processes are low-grade ores, post-flotation wastes, concentrates and sewage sludge. In Poland the experiments were carried out using copper ores and flotation wastes, arsenic concentrates, magnesite and arsenopyrite wastes, zinc and galena concentrates. The research work covered a bioleaching mechanisms observation, estimation of the process effectiveness as well as the determination of bacterial strains active in the bioleaching process. Some results of biohydrometallurgical studies of other research centers, (University of Opole, University of Warmia and Mazury and Warsaw University of Technology) were also presented. The advantages of biohydrometallurgical methods application, in comparison with conventional methods of metals recycling were pointed out.

Recapitulating Polish achievements in the processes of biological regaining of metals from low-grade ores and waste, it should be affirmed, that works in this range, though valuable and carried out on the world level, they were not introduced in the industry. The majority of investigations concerned only laboratory tests in the small scale. They were carried out mainly on flotation wastes from copper mines in Lubin, Polkowice, Rudna and concentrates of galenit, zinc blende and chalcopirite as well as on loellignite and arsenopyrite – arsenic waste containing gold, and also recently sludge from galvanization. Few investigations on removal of metal from sewage sludge (activated sludge and sludge after methane fermentation) were carried out. Combined biosorption of metals and bioleaching - as the final stage of elimination of metals from sewage – was also applied in few cases.

It seems necessary, so that Poland joins group of countries applying industrial biohydrometallurgical processes, particularly to recovery of copper and zinc and to removal of metals from wastes and sewage sludge.