

ДВУСТАДИЙНО МИКРОБНО ИЗЛУГВАНЕ НА МЕД И БЛАГОРОДНИ МЕТАЛИ ОТ СУЛФИДНА РУДА

Стоян Грудев

Минно-Геоложки
университет
"Св. Иван Рилски"
София 1700,
България

Ирена Спасова

Минно-Геоложки университет
"Св. Иван Рилски"
София 1700, България

Райнер Шуте

Минно-Геоложки университет
"Св. Иван Рилски"
София 1700, България

РЕЗЮМЕ

Богата на пирит медна руда, съдържаща също злато и сребро като ценни компоненти, бе третирана чрез двустадийно микробно излугване. Излугването бе проведено в перколационни колони от PVC, съдържаща 30 кг руда, натрошена до минус 10 mm. Рудата бе първо излужена посредством ацидофилни хемолитотрофни бактерии и 68,0% от медта бе разтворена по този начин за 10 месеца. Същевременно, значителна част от благородните метали, които първоначално бяха фино диспергирани в сулфидни минерали, бе освободена от сулфидната матрица в резултат на бактериалното окисление. Разтворената мед бе утаена от продукционните разтвори чрез циментация с митално желязо. Окислената руда после бе излужена посредством алкални разтвори, съдържащи аминокиселини от микробен произход и тиосульфат за да се разтворят благородните метали. 77,7% от златото и 55,4% от среброто бяха разтворени по този начин за 25 дни. Продукционните разтвори бяха третирани чрез циментация с метален цинк за да се утаят благородните метали като смесени златно-сребърни концентрати.

УВОД

Различни ацидофилни хемолитотрофни бактерии могат да окисляват сулфидните минерали до съответните разтворими сулфати. Такова окисление се използва промишлено за извличане на несъдържащи желязо метали и уран от минерални суровини (руда и концентрати) и за освобождаване на златото, което е фино впръснато в сулфидните минерали. Разкритото злато след това се извлича чрез различни химични реагенти (главно цианиди) и или микробни хидролизати. Много ефективно извличане на златото от различни минерални суровини беше постигнато чрез разтвори, съдържащи аминокиселини от микробен произход и тиосульфатни йони като златокомплексиращи агенти. Извличането чрез такива разтвори се характеризира с увеличаване степента на извличане на златото и среброто сравнено с тези получени при цианирането. Крайните степени на извличане на тези метали чрез двата метода са сходни. Обаче реагентите, използвани при комбинирания химико-биологичен метод са нетоксични като цяло и методът се явява икономически по-атрактивен от цианирането.

В това изследване богата на пирит медно-сулфидна руда, съдържаща злато фино диспергирано в сулфидните минерали беше първоначално третирана чрез ацидофилни хемолитотрофни бактерии за извличане на медта и разкриване на златото. След това, рудата беше излужена

чрез разтвори съдържащи микробни аминокиселини и тиосульфат за разваряне на златото.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Данни за химичния и минераложки състав на използваната руда са дадени в табл. 1. Халкопиритът беше основния медно-съдържащ минерал в рудата, но присъстваха и вторичните медно-сулфидни минерали като ковелин и борнит. Рудата беше богата на пирит, като общото съдържание на сулфидите беше около 10%. По-голяма част от златото беше фино впръсната в пирита и халкопирита. Основна част от златните частици беше по-малка от 1 микрон. Кварцът беше главният минерал от вместващата скала.

Предварителното бактериално окисление и последващото химико-биологично излугване на рудата беше осъществено в PVC колони с ефективен обем от 800 ml дължина и 95 mm вътрешен диаметър. Колоните бяха напълнени с 30 kg руда натрошено до минус 10 mm.

Разтворите съдържащи ацидофилни хемолитотрофни бактерии, желязни йони (главно в тривалентно състояние), някои основни хранителни вещества (главно амониумови и фосватни йони), сярна киселина и разтворен кислород, бяха изпомпвани до върха на колоната с норма на оросяване 100 l/ton руда за 24 часа. pH на разтворите

изтичащи от колоните бяха корегирани до стойности 1,7 – 1,9 чрез добавяне на сярна киселина. Бяха добавяни амониев сулфат и калиев фосфат за да се получи крайна концентрация на разтворите съответно 0,50 и 0,10 g/l. Разтворите изтичащи от колоните бяха третирани в ВАСFOX инсталация (8) в която бактериите окисляваха феро йоните до фери при условия на интензивна аерация. Рециклираните разтвори се подаваха отново към върха на колоната и по този начин позволяваха на медта, желязото и сулфата да се акумулират. Набогатените разтвори бяха третирани чрез цементация с метално желязо като

съдържанието на мед в тях надхвърляше 250 mg/l. Цементацията се извършваше в реактор с механично разбъркване използвайки желязо на прах за преципитация на медта. По време на предварителното бактериално третиране на рудата циркуляционните разтвори бяха анализирани за двувалентно, тривалентно и общо съдържание на желязо, мед и сулфатни йони, рН, Eh и брой на желязо окисляващите хемолитотрофни бактерии.

Таблица 1. Данни за химическия минераложки състав на рудата

Елементи	Съдържание	Елементи	Съдържание
Мед	0.32 %	Сребро	9.1 g/t
Обща сяра	5.0%	Злато	4.2 g/t
Сулфидна сяра	4.7%	Фази на златото (в % от общото злато):	
Сулфатна сяра	0,3%	- свободно злато	0.5%
Желязо	6.3%	- злато в оксиди	12.2%
Сулфидни минерали:		- злато в сулфиди	84.8%
- пирит	8.5%	- злато в силикати	2.5%
- халкопирит	1.0%	Общо	100.0%
- други сулфиди	0.5%		

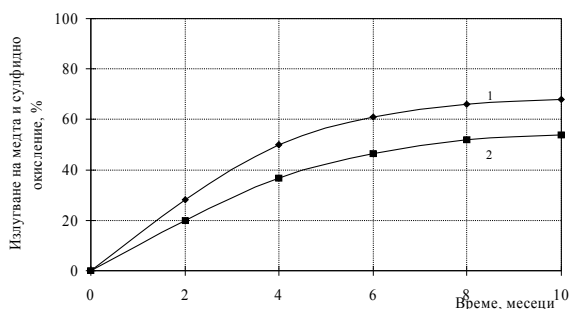
След окисляване на сулфидите и извличането на медта, рудата беше промивана няколко пъти със свежа вода и след това беше третирана с разтвори съдържащи микробен протеинов хидролизат - 1 g/l, тиосулфатни йони (добавяни като амониев тиосулфат) 0,5 g/l, медни йони (добавяни като меден сулфат) - 0,5 g/l и сулфидни йони - 0,5 g/l. pH на разтворите се поддържаеше в границите от 9,5 до 10,0 чрез добавяне на амоняк. Протеиновият хидролизат представляваше смесена култура от отпадна биомаса от три различни микробни вида. Хидролизатът съдържаеше различни злато-комплексиращи аминокиселини смесени в подходящи пропорции.

Излугващите разтвори бяха изпомпвани до върха на колоната като скоростта на оросяване беше 200 g/ton руда за 24 часа. Разтворите циркулиращи през рудната маса разваряха златото и среброто. Изтичащите от колоната разтвори се третираха чрез цементация с метален цинк за утаяване на разтворените благородни метали. Цементацията беше провеждана в цементатор с флуидизиращо легло, който работеше при непрекъснат режим на действие. Разтворите преработени в цементатора се събираха в регенерационни съдове, където се добавяха вода и реагенти до желаните нива. Корегиранията по този начин излугващи разтвори се връщаха обратно в колоната.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Третирането на рудата чрез асидофилни хемолитотрофни бактерии беше много успешно. Няколко дни след първоначалното третиране, колоната беше плътно населена с такива бактерии. *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans* бяха основните микроорганизми в излугващата система. Общото количество на тези бактерии в циркулиращите разтвори беше по-високо от 10^8 клетки/ml. Голяма част от бактериите бяха здраво прикрепени към рудата и тяхната численост надхвърляше 10^9 клетки/g руда в горните слоеве на колоната.

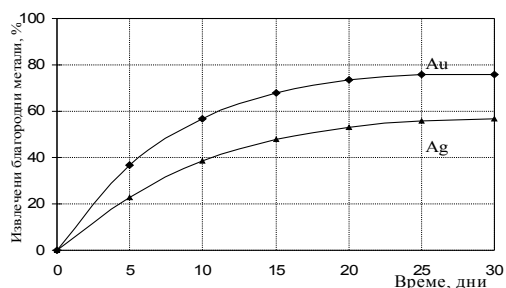
За по-малко от 10 месеца от третирането, беше извлечена 68,0% от медта (Фиг. 1). Обогащените медни разтвори изтичащи от колоната бяха третирани ефикасно чрез цементация и по този начин беше получен меден концентрат със съдържание 80-82% мед. Количеството на консумираното метално желязо по време на цементацията беше около 2.0 – 2.5 kg желязо/kg мед.



Фигура 1. Излугване на медта (1) и степен на сулфидно окисление (2) чрез хемолитотрофни бактерии

Съдържанието на сулфидна сярва в рудата в края на излугването на медта беше по-ниско от 2,1% и това се отразяваше върху степента на окисление на сулфидите, която беше около 55% (Фиг. 1). Предварителните експерименти в малки перколационни колони (с 10 kg руда във всяка) показаха че степента на окислението на сулфидите беше достатъчна за разкриване на по-голяма част от златото от сулфидната матрица. Това вероятно се дължеше на факта че в пиритните и халкопиритни образци, присъстващи в рудата, както в много други подобни случаи, златото беше разположено главно в дефектните места на сулфидната кристална решетка и тези места бяха предимно атакувани от хемолитотрофните бактерии (3). Споменатите по-горе предварителни експерименти доказаха че извличането на златото от предварително третирана рудна проба надвишаваше 85%, докато екстракцията от началната руда, без предварителна обработка, беше по-малко от 15%. Беше отчетено също, че степента на разваряване на златото и среброто, получена при комбинираното химико-биологично излугване, беше много по-висока от тази получена при цианирането, въпреки че крайните степени на извличане и при двата метода беше подобна.

Следващото извличане на благородните метали от предварително третираната руда беше също много успешно. (Фиг. 2). По този начин, за 25 дни, беше разтворено 77.7% от златото и 55,4% от среброто. Числеността на нежеланите микробни контаминанти, развиващи се за сметка на тиосулфата или аминокиселините в тази излугваща система беше ниска поради сравнително високото pH.



Фигура 2. Извличане на благородните метали от третираната руда

Продуктите получени от цементацията с разтворен цинк бяха смесен златно-сребърен концентрат който съдържаеше също мед и цинк като ценни компоненти. Тези концентрати могат да се преработват чрез добре известните конвенционални методи за извличане на чисто злато и сребро.

Разходите на реагенти по време на излугването и цементацията на благородни метали се равняваше на 4.1 kg амониев тиосулфат, 0,25 kg протеинов хидролизат, 0,8 kg меден сулфат и 0,14 kg метален цинк за тон руда.

Резултатите от това изследване разкриват, че извличането на мед и благородни метали от богати на пирит руди чрез микроорганизми и нетоксични реагенти е технически осъществимо и е един екологически безопасен начин за преработване на подобен тип руди.

ЛИТЕРАТУРА

G.I. Karavaiko, *J. Min. Metallurgy*, 33 (1B) (1997) 51.
L.G. Leduc and G.D. Ferroni, *FEMS Microbiol. Rev.*, 14 (1994) 103.

M.J. Lazer, M.J. Southwood and A.J. Southwood, In: *Gold 100*, vol. 2, pp. 287 – 297, SAIMM, Johannesburg, 1986.
S.N. Groudev and V.I. Groudeva, In: *Preprints of the XVIIIth Int. Min. Proc. Congr.*, pp. 1385-1387, Sydney, May 23-28, 1993.
S.N. Groudev, In: Z. Zivkovic (ed.), *Hydrometallurgy*, pp. 35-40, Univ. of Belgrade, Technical Faculty in Bor, Bor, 1996.
S.N. Groudev, I.I. Spasova and I.M. Ivanov, *Minerals Engineering*, 9 (1996) 707.
I.I. Spasova and S.N. Groudev, *Mineralia Slovaca*, 28 (1996) 368.
S.N. Groudev, V.I. Groudeva, D.J. Mochev and F.N. Genchev, In: *Proc. 12th World Mining Congress, Round Table III*, pp. 3.02-01 – 3.02-10, New Delhi, November 1984.

TWO-STAGE MICROBIAL LEACHING OF COPPER AND PRECIOUS METALS FROM A SULPHIDE ORE

Stojan Groudev

University of Mining and Geology
"St. Ivan Rilski"
Sofia 1700, Bulgaria

Irena Spasova

University of Mining and Geology
"St. Ivan Rilski"
Sofia 1700, Bulgaria

Rainer Schutte

University of Mining and Geology
"St. Ivan Rilski"
Sofia 1700, Bulgaria

ABSTRACT

A rich-in-pyrite copper ore containing also gold and silver as valuable components was treated by a two-stage microbial leaching. The leaching was carried out in a percolation PVC column containing 30 kg of ore crushed to minus 10 mm. The ore was firstly leached by means of acidophilic chemolithotrophic bacteria and 68.0% of the copper was solubilized in this way within 10 months. At the same time, a considerable portion of the precious metals which initially were finely disseminated in sulphide minerals was liberated from the sulphide matrix as a result of the bacterial oxidation. The dissolved copper was precipitated from the pregnant solutions by cementation with metallic iron. The oxidized ore was then leached by means of alkaline solutions containing amino acids of microbial origin and thiosulphate to solubilize the precious metals. 77.7% of the gold and 55.4% of the silver were solubilized in this way within 25 days. The pregnant solutions were treated by cementation with metallic zinc to precipitate the precious metals as mixed gold-silver concentrates.

INTRODUCTION

Different acidophilic chemolithotrophic bacteria are able to oxidize sulphide minerals to the relevant soluble sulphates (1-2). Such oxidation is used commercially to leach non-ferrous metals and uranium from mineral raw materials (ores and concentrates) and to liberate gold, which is finely disseminated in sulphide minerals (3-5). The liberated gold is then leached by different chemical reagents (mainly by cyanides) and/or microbial metabolites. A very efficient leaching of gold from different mineral raw materials has been achieved by means of solutions containing amino acids of microbial origin and thiosulphate ions as gold-complexing agents (4-7). Leaching with such solutions is characterized by increased rates of gold and silver solubilization compared to those obtained by cyanidation. The final extraction of these metals by both methods are similar. However, the reagents used in this combined chemico-biological method are not toxic and the method as a whole is economically more attractive than cyanidation.

In this study a rich-in-pyrite copper sulphide ore containing gold encapsulated in sulphide minerals was initially treated by acidophilic chemolithotrophic bacteria to leach copper and to liberate the gold. The ore was then leached by solutions containing microbial amino acids and thiosulphate to solubilize the gold.

MATERIALS AND METHODS

Data about the chemical and mineralogical composition of the ore used in this study are shown in Table 1. Chalcopyrite was the main copper-bearing mineral in the ore but secondary copper sulphides such as covellite and bornite were also

present. The ore was rich in pyrite and the total content of sulphides was about 10%. Most of the gold was finely disseminated in pyrite and chalcopyrite. The main portion of the gold particles was less than 1 micron. Quartz was the main mineral of the host rock.

The bacterial oxidative pretreatment and subsequent chemico-biological leaching of the ore were carried out in a PVC percolation column with an effective length of 800 mm and a 95 mm internal diameter. The column was charged with 30 kg of ore crushed to minus 10 mm.

Solutions containing acidophilic chemolithotrophic bacteria, iron ions (mainly in the trivalent state), some essential nutrients (mainly ammonium and phosphate ions), essential nutrients (mainly ammonium and phosphate ions), sulphuric acid and dissolved oxygen were pumped to the top of the column at a rate of 100 l/ton ore per 24 h. The pH of the column effluents was adjusted to values in the range of 1.7 – 1.9 by addition of sulphuric acid. $(\text{MN}_4)_2\text{SO}_4$ and KH_2PO_4 were added to produce final solution concentrations of about 0.50 and 0.10 g/l, respectively. The column effluents were treated in BACFOX units (8) in which the bacteria oxidized the ferrous ions to the ferric state under conditions of intensive aeration. The solutions were then recycled to the top of the column and were circulated continuously in this way allowing copper, iron and sulphate to accumulate. The pregnant column effluents were treated by cementation with metallic iron when their copper content exceeded 250 mg/l. The cementation was carried out in a reactor with mechanical stirring using iron shavings to precipitate the copper. The progress of the bacterial pretreatment of the ore was followed by analysis of the circulating solution for ferrous, ferric and total iron species, copper and sulphate ions, pH, Eh and number of iron-oxidizing chemolithotrophic bacteria.

Table 1. Data about the chemical and mineralogical analysis of the ore used in this study

Component	Content	Component	Content
Copper	0.32 %	Silver	9.1 g/t

Total sulphur	5.0%
Sulphide sulphur	4.7%
Sulphate sulphur	0,3%
Iron	6.3%
Sulphide minerals:	
- pyrite	8.5%
- chalcopyrite	1.0%
- other sulphides	0.5%

Gold	4.2 g/t
Gold phases (in % from the total gold content):	
- free gold	0.5%
- gold encapsulated in iron hydroxides and oxides	12.2%
- gold finely disseminated in sulphides	84.8%
- gold finely disseminated in silicates	2.5%
Total	100.0%

After the sulphide oxidation and the copper leaching the ore was washed several times with fresh water and then was treated with solutions containing microbial protein hydrolysate – 1.0 g/l, thiosulphate ions (added as ammonium thiosulphate) – 15 g/l, copper ions (added as copper sulphate) – 0.5 g/l and sulphite ions – 0,5 g/l. The pH of the solutions was maintained in the range of the 9.5 – 10.0 by addition of ammonia. The protein hydrolysate was a mixture consisting of protein hydrolysates from waste biomass of three different microbial species. The hydrolysates contained different gold-complexing amino acids and were mixed together in suitable proportions.

The leach solutions were pumped to the top of the column as a rate of 200 l/ton ore per 24 h. The solutions percolated through the ore mass and dissolved gold and silver. The column effluents were treated by cementation with metallic zinc to precipitate the dissolved precious metals. The cementation was carried out in a fluidized-bed cementator which worked under continuous-flow conditions. The depleted solutions from the cementation unit were collected in a regeneration vessels where make up water and reagents were added to the desired levels. The leach solutions adjusted in this way were then recycled to the column.

RESULTS AND DISCUSSION

The treatment of the ore by means of the acidophilic chemolithotrophic bacteria was very efficient. Within a few days following initiation of the treatment, the column was densely populated with such bacteria. *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans* were the prevalent microorganisms in the leach system. The total number of these bacteria in the circulating solutions was higher than 10^8 cells/ml. However, most of the bacteria were firmly attached to the ore and their number exceeded 10^9 cells/g ore in the upper ore layers.

68.0% of the copper was leached from the ore within 10 months of treatment (Figure 1). The treatment of the copper-bearing pregnant column effluents by cementation was also efficient and cement copper concentrates containing about 80-82% copper were obtained in this way. The consumption of metallic iron during the cementation amounted to about 2.0 – 2.5 kg iron/kg copper.

The content of sulphidic sulphur in the ore at the end of the period of copper leaching was lowered to 2.1% and this reflected a degree of sulphide oxidation of about 55% (Figure

1). Preliminary experiments in small percolation columns (with 10 kg of ore each) revealed that this degree of sulphide oxidation was sufficient to liberate most of the gold from the sulphide matrix. This was probably to the fact that in the pyrite and chalcopyrite specimens present in this ore, like in many other similar cases, the gold was located mainly in the defect sites of the sulphide crystal lattice and these sites were preferentially attacked by the chemolithotrophic bacteria (3). During the above-mentioned preliminary experiments it was found that the gold extraction from such pretreated ore samples exceeded 85%, while the extraction from the original, non-pretreated ore was less than 15%. It was also found that the rates of gold and silver solubilization obtained by the combined chemical and biological leaching were much

higher those obtained by cyanidation, although the final extractions obtained by the both methods were similar.

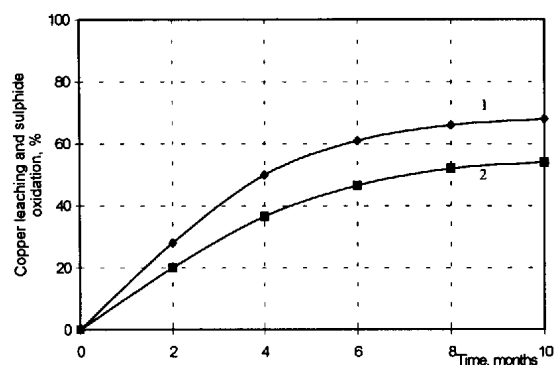


Figure 1. Leaching of copper (1) and degree of sulphide oxidation (2) by the chemolithotrophic bacteria

The subsequent leaching of precious metals from the pretreated ore was also very efficient (Figure 2). 77.7% of the gold and 55.4% of the silver were solubilized in this way within 25 days. The number of undesired microbial contaminants growing at the expense of the thiosulphate or of the amino acids in the leach system was low due to its relatively high pH.

The products from the cementation of the pregnant column effluents by Zn^0 were mixed gold-silver concentrated which contained also copper and zinc as valuable components. These concentrates can be processed by the well-known conventional methods for recovering pure gold and silver.

The consumption of reagents during the leaching and cementation of the precious metals amounted to 4.1 kg ammonium thiosulphate, 0.25 kg protein hydrolysate, 0.8 kg copper sulphate and 0.14 kg metallic zinc per ton of ore.

The results from this study revealed that the subsequent leaching of copper and precious metals from rich-in-pyrite ores by means of microorganisms and non-toxic reagents is technically feasible and environmentally safe way to process such ores.

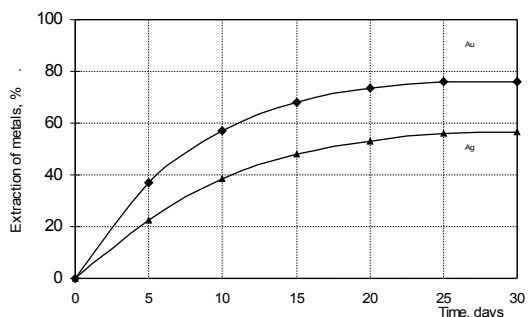


Figure 2. Leaching of precious metals from the pretreated ore.

Figure 2. Leaching of precious metals from the pretreated ore

REFERENCES

- G.I. Karavaiko, J. Min. Metallurgy, 33 (1B) (1997) 51.
 L.G. Leduc and G.D. Ferroni, FEMS Microbiol. Rev., 14 (1994) 103.
 M.J. Lazer, M.J. Southwood and A.J. Southwood, In: Gold 100, vol. 2, pp. 287 – 297, SAIMM, Johannesburg, 1986.
 S.N. Groudev and V.I. Groudeva, In: Preprints of the XVIII th Int. Min. Proc. Congr., pp. 1385-1387, Sydney, May 23-28, 1993.
 S.N. Groudev, In: Z. Zivkovic (ed.), Hydrometallurgy, pp. 35-40, Univ. of Belgrade, Technical Faculty in Bor, Bor, 1996.
 S.N. Groudev, I.I. Spasova and I.M. Ivanov, Minerals Engineering, 9 (1996) 707.
 I.I. Spasova and S.N. Groudev, Mineralia Slovaca, 28 (1996) 368.
 S.N. Groudev, V.I. Groudeva, D.J. Mochev and F.N. Genchev, In: Proc. 12th World Mining Congress, Round Table III, pp. 3.02-01 – 3.02-10, New Delhi, November 1984.

