

ИЗВЛИЧАНЕ НА МЕД И БЛАГОРОДНИ МЕТАЛИ ОТ СУЛФИДНА РУДА ПОСРЕДСТВОМ КОМБИНИРАНО БИОЛОГИЧНО И ХИМИЧНО ИЗЛУГВАНЕ

Ирена Спасова, Марина Николова, Стоян Грудев

Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“ 1700 София, spasova@mgu.bg

РЕЗЮМЕ: Сулфидна руда от находище Злата, съдържаща 0.32% мед, 4.2 g/t злато и 9.1 g/t сребро, първоначално бе подложена на бактериално излугване в перколационни колони посредством ацидофилни хемолитотрофни бактерии, за да се разтвори медта и да се освободят благородните метали, капсулирани в сулфидната матрица. 68.0% от медта бе извлечена за 10 месеца по този начин от рудна проба с едрина под 10 mm. Продукционните медсъдържащи разтвори бяха третираны чрез циментация с метално желязо (Fe⁰), като бяха получени циментационни медни концентрати, съдържащи 80 – 82% мед. След излугването на медта, рудата бе подложена на комбинирано алкално химико-биологично излугване за извличане на благородните метали чрез разтвори, съдържащи тиосулфат и аминокиселини от микробен произход като комплексиращи агенти и купри йони като окислителни спрямо тези метали. 77.7% от златото и 55.5% от среброто бяха извлечени за 25 дни посредством това излугване. Продукционните разтвори след излугването бяха третираны с метален цинк (Zn⁰), за да се получат смесени златно-сребърни концентрати.

EXTRACTION OF COPPER AND PRECIOUS METALS FROM A SULPHIDE ORE BY MEANS OF A COMBINED BIOLOGICAL AND CHEMICAL LEACHING

Irena Spasova, Marina Nicolova, Stoyan Groudev

University of Mining and Geology "Saint Ivan Rilski", 1700 Sofia, spasova@mgu.bg

ABSTRACT: A sulphide ore from the Zlata deposit, containing 0.32% copper, 4.2 g/t gold and 9.1 g/t silver, initially was subjected to bacterial leaching in percolation columns by means of acidophilic chemolithotrophic bacteria to solubilize copper and to liberate the precious metals encapsulated in the sulphide matrix. 68.0% of the copper were extracted within 10 months in this way from an ore sample with a particle size less than 10 mm. The pregnant copper-bearing solutions were treated by cementation with metallic iron (Fe⁰) and cement copper concentrates containing 80 – 82% copper were obtained. After copper leaching, the ore was subjected to a combined alkaline chemico-biological leaching to extract the precious metals using solutions containing thiosulphate and amino acids of microbial origin as complexing agents and cupric ions as oxidants towards these metals. 77.7% of the gold and 55.4% of the silver were extracted within 25 days by means of this leaching. The pregnant solutions after leaching were treated by metallic zinc (Zn⁰) to obtain mixed gold-silver concentrates.

Въведение

Златото, което е фино диспергирано в сулфидни минерали е устойчиво към излугване, тъй като излугващите разтвори не могат да проникнат във вътрешността на тези минерали и да разтворят капсулираното злато. Различни хемолитотрофни бактерии са способни да окисляват сулфидите до разтворими сулфати и да разкриват това злато. Окислението се извършва в разредени сяроокисели разтвори, в които разкритото злато е практически неразтворимо. Това злато остава в твърдите остатъци след бактериалното окисление и може да бъде извлечено чрез излугване с подходящи реагенти (Lawrence and Bruynesteyn, 1983; Van Aswegen et al., 1991; Groudev and Groudeva, 1993).

Този процес на предварително бактериално окисление на златосъдържащи сулфиди се прилага в промишлени мащаби в редица страни, главно спрямо сулфидни концентрати в реактори с механично разбъркване и изкуствена аерация, но също и спрямо сулфидни руди в специално конструирани насипища. В тези промишлени

операции излугването на златото се извършва чрез цианидни разтвори. Цианидите обаче са силно токсични и могат да причинят сериозни екологични проблеми. Това налага провеждането на изследвания с цел излугването на златото да се осъществява чрез нетоксични реагенти.

Установено е, че златото и среброто се излугват ефикасно от окисни руди чрез слабоалкални разтвори, съдържащи тиосулфат и аминокиселини, като комплексиращи агенти спрямо тези благородни метали, както и някои йони (медни и сулфитни), участващи в окислението на самородното злато и сребро до съответните йонни форми или предотвратяващи нежеланото окисление на тиосулфата до тетратионат. Особено удачно е използването на някои микробни белтъчни хидролизати като източници на златокомплексиращи аминокиселини (Groudev et al., 1993, Spasova & Groudev, 1993).

В тази публикация са представени данни от изследване за извличане на златото и среброто от сулфидна руда от находище "Злата" посредством двустадийен процес, включващ предварително бактериално окисление на златосъдържащите сулфиди в рудата и излугване на

разкритото злато и сребро чрез разтвор с горепосочения състав.

Материали и Методи

Данни относно химичния и минераложки анализ на рудата са посочени в Таблица 1, а в Таблица 2 е представен фазовия състав на златото в тази руда.

Таблица 1

Данни за химичен и минераложки състав на рудата

Компонент	Съдържа ние	Компонент	Съдържа ние
S обща	2.3%	- пирит	8.5%
S сулфидна	2.05%	- халкопирит	1.0%
S сулфатна	0.3%	-други сулфиди	0.5%
Fe	6.3%	Au	4.2 g/t
Cu	0.32 %	Ag	9.1 g/t

Таблица 2

Фазов анализ на златото в рудата

Фази	Разпределение Au, %
Свободно разкрито	0,5
В окиси и хидроокиси	12,2
Финодиспергирано в сулфидни минерали	84,8
Финодиспергирано в силикатни минерали	2,5
Общо за пробата	100,0

Халкопиритът бе основния меден минерал в рудата, но част от медта се съдържаше във вторични сулфидни минерали, главно в ковелин и борнит. Рудата се отличаваше с високо съдържание на пирит, а общото съдържание на сулфиди в нея бе около 10 %. Преобладаващата част от златото бе фино впръснато в пирит и отчасти в халкопирит. Основната част от златните частици бе с размери под 1 микрон. Кварцът бе основния минерал на вместващата скала.

Предварително бактериално окисление на сулфидната руда бе проведено както с фино смляна руда (с едрина минус 0.037 mm) в реактори с механично разбъркване, така и в перколационни колони с руда с едрина минус 10 mm. И в двата случая окислението бе осъществено посредством смесени култури на ацидофилни хемолитотрофни бактерии, съдържащи *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans* като доминантни видове. Културата бе предварително адаптирана към рудата посредством последователни пресявания в суспензии с нарастваща плътност на пулпа.

Предварителното бактериално окисление на фино смляната руда бе проведено в стъклени цилиндрични реактори с отбойници, с работен обем по 2 l, като плътността на пулпа варираше в границите от 20 – 30%, а скоростта на разбъркване от 240 – 320 об/мин. Течната фаза бе с pH 1.7 (чрез сярна киселина) и съдържаше (NH₄)₂SO₄ и KH₂PO₄ в концентрации съответно 0.25 и 0.10

g/l, като източници на N и P за бактериите. Култивирането бе с продължителност 168 h, при 35°C.

Предварителното бактериално окисление бе проведено и в перколационна колона от поливинилхлорид с ефективна височина 800 mm и вътрешен диаметър 95 mm. Колоната бе запълнена с 30 kg руда с едрина минус 10 mm.

Разтвори съдържащи ацидофилни хемолитотрофни бактерии, железни йони (главно тривалентни), хранителни вещества (главно амониеви и фосфатни йони), сярна киселина и разтворен кислород се подаваха към горната част на колоната със скорост 100 l/t руда за 24 h. Изтичащите от долната част на колоната дренажни разтвори се корегираха до pH от 1.7 – 1.9 чрез добавяне на сярна киселина. (NH₄)₂SO₄ и KH₂PO₄ също се добавяха към тези разтвори до концентрации съответно около 0.50 и 0.10 g/l. Тези разтвори постъпваха в биореактор с имобилизирана биомаса от хемолитотрофни бактерии (смесена популация от видовете *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans*), които окисляваха феро йоните до фери йони при условия на интензивна аерация. Разтворите, третираны по горепосочения начин, се рециклираха към горната част на колоната и циркулирането им в системата бе свързано с постепенно повишаване на концентрацията на медни, железни и сулфатни йони в резултат на излугването на рудата. При достигане на концентрации на разтворената мед над 250 mg/l, тези разтвори се третираха чрез циментация с метално желязо (Fe⁰). Циментацията се провеждаше в реактор с механично разбъркване, с използване на железни стружки като утайтел на медта.

Процесът на бактериалното окисление на сулфидите в рудата се следеше чрез анализи на циркулиращия разтвор за феро и фери йони, медни и сулфатни йони, pH, Eh и численост на хемолитотрофните бактерии.

След достигане на определена степен на окисление на сулфидните минерали в рудата, свързано и с извличане на медта от тези сулфиди, рудата бе промита няколкократно с вода, след което бе подложена на алкално излугване за разтваряне на благородните метали, освободени от сулфидните структури. Това излугване бе проведено както с разтвори, съдържащи тиосулфат и микробен белтъчен хидролизат като комплексиращи агенти за тези метали, така и чрез цианиди.

Излугващите разтвори се подаваха към горната част на колоната със скорост 200 l/t руда за 24 h. Разтворите дренираха през рудата и разтваряха благородните метали. Изтичащите от колоната продукционни разтвори, съдържащи злато и сребро, се третираха чрез циментация с цинк (Zn⁰). Циментацията се провеждаше в циментатор с флуидизирано легло, работещ при условия на непрекъснат поток. След третирането в циментатора, разтворите постъпваха в съд за регенерация, където се компенсирала загубите на вода и се добавяха горепосочените реагенти до желаните концентрации. Получените по този начин излугващи разтвори се рециклираха за излугване на рудата в колоната.

Резултати и Обсъждане

Първоначалните експерименти, проведени с фино смляна руда (с едрина минус 0.037 мм) в колби на шейкър показваха, че излугването на благородните метали, без предварително окисление на рудата, не е ефективно. Комбинираното химико-биологично излугване и излугването чрез NaCN дадоха сходни резултати (Таблица 3), като извличането на златото при отделните експерименти бе около 15 %. Това несъмнено бе свързано с високия относителен дял на златото, финодиспергирано в сулфидни минерали.

Таблица 3

Влияние на степента на предварителното бактериално окисление върху извличането на благородни метали при последвалото излугване

Съдържание сулфидна сяра, %	Степен окисление на сулфидите, %	Излугващи разтвори			
		Белтъчен хидролизат + тиосулфат		NaCN	
		Извличане на благородни метали, %			
		Au	Ag	Au	Ag
2.0	0	14.9	8.2	15.2	7.9
1.54	23.0	48.2	35.0	48.0	32.3
1.02	49.0	85.1	65.3	85.5	69
0.88	56.0	89.3	70.1	89.1	67.1
0.62	69.0	91.0	72.1	91.4	68.4
0.40	80.0	91.8	72.8	91.8	69.5

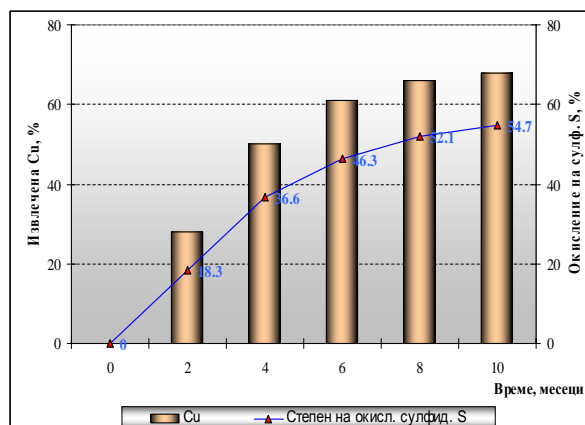
Предварителното бактериално окисление на рудата чрез смесена култура на ацидофилни хемолитотрофни бактерии се отрази много благоприятно върху извличането на благородните метали при последвалото излугване в алкална среда, както чрез тиосулфат и белтъчен хидролизат, така и чрез цианид, използвани като комплексиращи агенти (Таблица 3). Предварителното бактериално окисление бе съпроводено с извличане на медта от рудата, като степента на извличане на този метал бе в зависимост от степента на окисление на сулфидната сяра. Установи се, че при степен на окисление в границите от 50 – 55 % бе извлечена от 67.1 до 70.1 % от медта. Тази степен на бактериалното окисление на сулфидната сяра бе достигната при контактно време в границите от 84 – 90 часа. При това при последващото алкално излугване на окислената до тази степен руда би извлечено над 85 % от съдържащото се в нея злато. Това се дължеше на факта, че в образците пирит и халкопирит в тази руда, както и в много други сходни случаи, златото е локализирано главно в дефектните места на сулфидните кристални решетки, а именно тези дефектни места се атакуват преимуществено от хемолитотрофните бактерии (Lazer et al., 1986). При по-голяма продължителност на предварителното бактериално окисление (около 135 часа) съдържанието на сулфидната сяра бе понижено дори до 0.4 %, което съпоставено с изходното съдържание от 2.0 %, отразяваше степен на окисление от 80 %. Извличането на медта при това по-продължително бактериално окисление достигна 84.2 %. Алкалното излугване на така окислената руда, както чрез

комбинираното химико-биологично излугване, така и чрез цианид, повиши в известна степен извличането на благородните метали (Таблица 3). При това скоростите на извличане на златото и среброто при комбинираното химико-биологично излугване бяха по-високи от тези, получени при излугване с цианид, макар че крайните степени на извличане, получени чрез двата метода, бяха сходни.

Комбинираното химико-биологично излугване на благородните метали от предварително окислената руда в реактори с механично разбъркване протичаше оптимално с излугващ разтвор, съдържащ 20 – 25 g/l тиосулфат, 1.5 – 3.3 g/l микробен белтъчен хидролизат, 0.5 – 1.0 g/l мед, 3 – 4 g/l сулфит и 2.0 – 2.5 g/l амоняк, при температура 35 – 40 °C. Данните за извличането на благородните метали, посочени в Таблица 3, са постигнати при продължителност на излугването 48 h.

Резултатите от изследванията, проведени с фино смляна руда в реактори с механично разбъркване, послужиха като основа при изследванията за преработване на тази руда в перколационни колонии. Третият етап на рудата посредством ацидофилни хемолитотрофни бактерии показва, че след инокулирането на колоните с такива бактерии, около 14 дни бяха достатъчни за развитие на многочислени популации, чиято плътност надхвърляше 10^8 клетки/g руда.

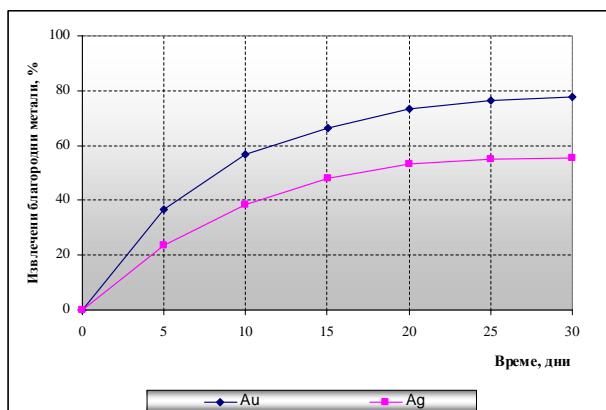
68.0 % от медта бе извлечена от рудата за период от 10 месеца (Фигура 1). Преработването на медсъдържащите дренажни разтвори чрез циментация с Zn^0 бе ефективно, като бяха получени медни циментационни концентрати, съдържащи 80 – 82 % мед. Разходът на метално желязо (Fe^0) при циментацията бе в границите от около 2.0 – 2.5 kg желязо/kg мед.



Фиг. 1. Извличане на медта и степен на окисление на сулфидните минерали по време на предварителното бактериално окисление

Съдържанието на сулфидна сяра в рудата след приключване на излугването бе понижено до 0.9 %, което отразяваше степен на окисление на сулфидната сяра от около 55 % (Фигура 1). Предварителни експерименти, проведени в малки перколационни колонии (с по 10 kg руда) потвърдиха данните от излугването в реактори, като показваха, че тази степен на окисление бе достатъчна, за да се постигне извличане на златото над 85 %. Извличането на благородните метали от предварително

окислена руда, в голяма перколационна колона бе също много ефикасно, като 77.7 % от златото и 55.4 % от среброто бяха извлечени чрез комбинираното химико-биологично излугване за период от 25 дни, (фигура 2).



Фиг. 2. Извличане на благородни метали от предварително окислената суровина

При третирането на продукционните дренажни разтвори от колоната чрез циментация с Zn^0 бяха получени смесени златно-сребърни концентрати концентрати, съдържащи още мед и цинк като полезни компоненти. Тези концентрати могат да бъдат преработвани чрез добре известните методи за получаване на чисти злато и сребро.

Разходите на реагенти при излугването на рудата и циментацията на продукционните разтвори възлизаха на 8.0 g тиосулфат, 0.45 g белтъчен хидролизат, 0.7 g мед и 0.14 g цинк на kg руда. Сравнително ниския разход на медни йони се дължеше на факта, че при излугването част от медта, съдържаща се в предварително окислената руда, се разтваряше под действието на тиосулфата.

Препоръчана за публикуване от
катедра „Инженерна геоекология“, МТФ

Литература

- Groudev, S. N. and Groudeva, V. I., 1993. Biohydrometallurgy of gold: present-day status and future prospects, in Proc. XVIII International Mineral Processing Congress, Sydney, Australia, 23-28 May, 1993, pp. 1385-1387.
- Groudev, S. N., Groudeva, V. I. and Spasova, I. I., 1993. Extraction of gold and silver from oxide ores by means of combined biological and chemical leaching, in *Biohydrometallurgical Technologies*, vol. I, pp. 417-425, A. E. Torma, J. E. Wey and V. I. Lakshmanan, eds., The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA.
- Lazer, M.J., Southwood, M.J. and Southwood, A.J., 1986. The release of refractory gold from sulphide minerals during bacterial leaching, in: *Gold 100, Proceedings of the International Conference on Gold*, SAIMM, Johannesburg, South Africa, vol.2, pp.287 - 297.
- Lawrence, R.W. and Bruynesteyn, A., 1983. Biological preoxidation to enhance gold and silver recovery from refractory pyritic ores and concentrates, *CIM Bulletin*, 76 (857), 107.
- Spasova, I.I. and Groudev, S. N., 2003. Microbial heap leaching of a gold-bearing sulphide ore, in Proc. X Balkan Mineral Processing Congress, Varna, Bulgaria, 15 – 20 June 2003, pp. 374 – 377.
- Van Aswegen, P.C., Godfrey, M.W., Miller, D.M. and Haines, A.K., 1991. Developments and innovations in bacterial oxidation of refractory ores, *Minerals and Metallurgical Processing*, November, 188 – 191.