

КОМБИНИРАНО ХИМИЧНО И БИОЛОГИЧНО ПРЕРАБОТВАНЕ НА ЗЛАТОСЪДЪРЖАЩ СУЛФИДЕН КОНЦЕНТРАТ

Ирена Спасова, Стоян Грудев

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

РЕЗЮМЕ. Златосъдържащ сулфиден концентрат бе окислен посредством смесена култура на ацидофилни хемолитотрофни бактерии, за да разкрият златото и среброто, които бяха фино впръснати в сулфидната матрица. Окисленият концентрат бе излужен след това чрез разтвори, съдържащи аминокиселини от микробен произход и тиосулфат като злато-комплексирани агенти. Над 90% от златото и над 70% от среброто бяха извлечени от окисления концентрат, при който степента на окисление на сулфидите бе около 50%. Разтворените благородни метали бяха утаени от продукционните разтвори след излугването посредством циментация с елементарен цинк (Zn^0).

A COMBINED CHEMICAL AND BIOLOGICAL PROCESSING OF GOLD-BEARING SULPHIDE CONCENTRATE

Irena Spasova, Stoyan Groudev

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

ABSTRACT. A gold-bearing sulphide concentrate was oxidized by means of a mixed culture of acidophilic chemolithotrophic bacteria to liberate the gold and silver finely disseminated within the sulphide matrix. The pretreated concentrate was then leached by means of solutions containing amino acids of microbial origin and thiosulphate as gold-complexing agents. Over 90% of the gold and over 70% of the silver were extracted from a pretreated concentrate in which the degree of sulphide oxidation was as high as about 50%. The dissolved precious metals were precipitated from the pregnant solutions after leaching by means of cementation with metallic zinc.

Въведение

Бактериалното окисление е ефикасен метод за разкриване на златото, фино впръснато в сулфидни минерали, като по този начин то се прави достъпно за излугване с подходящи реагенти (Van Aswegen et al., 1991, Brierley, 1995). Този метод има редица преимущества пред алтернативните процеси за предварително окислително въздействие, като пържене, излугване под налягане в автоклави и излугване чрез азотна киселина. Бактериалното окисление може да се приложи върху концентрати в реактори с разбъркване и аериране, както и върху руди в специално конструирани халди. Промислени операции от тези два типа са осъществени в редица страни (Brierley, 2007). В тези операции излугването на златото и предварително окислените минерални суровини се осъществява чрез цианиране, което понастоящем представлява най-широко използваният метод за извличане на злато фино впръснато в окисни руди. Цианидите обаче са силно токсични и могат да причинят съществени екологични проблеми. Освен това, цианидите са скъпи реагенти, което в някои случаи прави тяхното използване икономически неизгодно.

Установено е, че златото се извлича ефикасно от окисни руди и посредством слабо алкални разтвори, съдържащи тиосулфат и аминокиселини като злато-комплексирани агенти (Groudev and Groudeva, 1993).

Установено е още, че използването на някои микробни белтъчни хидролизати като източници на злато-комплексирани аминокиселини е много удачно (Groudev et al., 1996; Spasova and Groudev, 2003). В тази статия са показани данни от изследване върху двустадийен процес, включващ предварително бактериално окисление на златосъдържащ сулфиден концентрат и следващо излугване на окисления твърд остатък чрез разтвори, съдържащи горепосочените злато-комплексирани агенти.

Материали и методи

Данни относно химичния състав на златосъдържащия флотационен концентрат са посочени в Таблица 1. Пиритът бе главният руден минерал в концентрата и бе единственият злато-съдържащ сулфид. Галенитът бе главния минерал, съдържащ сребро в концентрата, като останалата част от среброто се съдържаеше в пирита. Данни относно фазовия състав на благородните метали са посочени в Таблица 2.

Размерът на частиците на концентрата бе под 0.08 mm, като благородните метали се съдържаха главно в по-фините частици, с размери под 0.037 mm. Концентратът бе промит с ацетон за отстраняване остатъчните концентрации на флотационни реагенти, които могат да подтиснат силно бактериалната активност.

Таблица 1.

Химичен състав на концентрата, използван в това изследване

Компонент	Съдържание, %
Обща сяра	4.84
Сулфидна сяра	3.99
Желязо	6.20
Мед	1.43
Цинк	0.12
Олово	5.90
Злато	14.21 g/Mg
Сребро	893.23 g/Mg

Таблица 2.

Фазов състав на благородните метали в концентрата

Фази	Злато	Сребро
	(в % от общото съдържание на съответния метал)	
Свободен метал	11.3	-
Метал капсулиран в железни окиси (извлекател чрез цианиране)	35.2	37.0
Метал фино впръснат в сулфиди	50.3	59.4
Метал фино впръснат в силикати	3.2	3.6
Общо съдържание	100.0	100.0

Предварителното бактериално окисление на концентрата бе проведено както при периодично, така и при непрекъснато култивиране. Периодичното окисление бе проведено в стъклени цилиндрични реактори с отбойници, с работен обем по 2 l, с разбъркване и аериране с въздух с повишено съдържание на CO₂. Разреден воден разтвор на сярна киселина (с pH 1.7), съдържащ (NH₄)₂SO₄ и KH₂PO₄ в концентрации съответно 0.25 и 0.10 g/l, бе използван като излугващ разтвор и хранителна среда за бактериите. Този разтвор бе инокулиран със смесена култура на ацидофилни хемолитотрофни бактерии в логаритмичната фаза на растеж. Културата съдържах мезофилните видове *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *As. thiooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans* и бе предварително адаптирана към концентрата посредством последователни пасажии в суспензии с нарастваща плътност на пулпа. Окислението бе проведено при плътности на пулпа от 15 – 40%, скорости на разбъркване от 180 до 320 об/мин, при 35°C, за периоди с продължителност до 14 дни.

Непрекъснатото окисление бе проведено в инсталация, състояща се от пет последователно свързани реактори от горепосочения тип. Концентрат и излугващ разтвор постъпваха в желаното съотношение в първия реактор, който преливаше в следващия и т.н. Разреден воден разтвор на сярна киселина (с pH 1.7), съдържаща горепосочените хранителни вещества и 10⁸ бактерии/ml бе използван като излугващ разтвор. Температурата при култивирането бе 35°C. Третираната минерална суспензия се събираше ежедневно след преминаване през последния реактор. Продукционните разтвори и твърдите остатъци след окислението се разделяха чрез филтруване през определени интервали и се анализираха, за да се

определи настъпването на стабилно състояние на системата. Развитието на бактериалното окисление се контролираше чрез анализ на разтвора за съдържание на феро и фери йони, сулфати, pH, Eh и численост на желязоокисляващите хемолитотрофни бактерии.

Твърдите остатъци след бактериалното окисление се промиваха с вода, неутрализираха се с амоняк и се излугваха с различни разтвори за разтваряне на златото и среброто. Съставите на тези разтвори са посочени по-долу:

Разтвор № 1: микробен белтъчен хидролизат – от 1.0 до 10.0 g/l, химичен окислител на златото и среброто (KMnO₂, NaNO₂ или H₂O₂) – от 1.0 до 20.0 g/l, pH от 9 – 11 (с NaOH);

Разтвор № 2: микробен белтъчен хидролизат – от 1.0 до 10.0 g/l, pH от 9 – 11 (с NaOH);

Разтвор № 3: микробен белтъчен хидролизат – от 1.0 до 10.0 g/l, тиосульфатни йони (добавени чрез амониев тиосулфат) – от 10 до 50 g/l, Cu²⁺ (добавени чрез CuSO₄·5H₂O) – от 0.25 до 2.0 g/l, сулфатни йони – от 1.0 до 5.0 g/l, pH от 9 – 11 (чрез амоняк);

Разтвор № 4: с горепосочения състав, но без микробен белтъчен хидролизат;

Разтвор № 5: NaCN – от 2.0 до 10.0 g/l, pH от 9 – 11 (NaOH).

Белтъчният хидролизат представляваше смес от белтъчни хидролизати, получени от отпадъчна биомаса от три различни вида микроорганизми. Отделните хидролизати съдържаха различни злато-комплексирани аминокиселини и бяха смесени в подходящи съотношения.

Излугването на благородните метали посредством горепосочените излугващи разтвори бе проведено в реактори с по 2 l работен обем, различна плътност на пулпа – от 15 до 40%, температура – от 20 до 50°C и скорост на разбъркване – от 200 до 600 оборота/мин.

Продукционните разтвори след излугването бяха преработвани чрез циментация с елементарен цинк (Zn⁰), провеждана в циментатор с подвижно легло.

Определянето на разтворените метали при предварителното бактериално окисление на концентрата и при излугването на благородните метали от окисления концентрат бе извършено чрез спектрометрия на индуцирано свързана плазма и атомно адсорбционна спектрометрия. Определянето на съдържанието на злато и сребро в твърдите проби бе извършено чрез купелуване. Концентрациите на аминокиселини бяха определени посредством аминокиселин анализатор. Тиосулфатните йони се определяха титриметрично с йод.

Изолвирането, видовото определяне и количественото отчитане на микроорганизмите бе проведено чрез методите, описани в посочената литература (Karavaiko et al., 1988; Грудев, 1990).

Резултати и обсъждане

Извлчиането на благородни метали от изходния, не подложен на окисление концентрат не бе ефикасно поради фината впръснатост на големи части от тези метали в

сулфидните минерали на концентрата (Таблица 2). Добавянето на химични окислителни към микробния белтъчен хидролизат, действащ като комплексиращ агент за тези метали, повиши значително степента на извличането им (Таблица 3). Оптималните концентрации на тези окислителни бяха в границите от около 5 – 10 g/l. Тези концентрации бяха достатъчни да се поддържа сравнително висок редокс потенциал (Eh) на излугващите разтвори (над 400 mV) за сравнително кратък период (около 50 – 60 h). В опити с по-голяма продължителност (над 60 часа) бе необходимо количеството на съответния окислител да бъде добавяно към излугващия разтвор не еднократно в началото на експеримента, а на порции по време на протичането му. Този начин на добавяне позволяваше поддържането на сравнително постоянен редокс потенциал на системата и снижаване в известна степен разходите на окислителите. Въпреки това, разходите на тези реагенти по време на излугването бяха много високи (в границите от около 0.4 – 0.75 g/g концентрат), което правеше такова преработване икономически неприемливо. Тези големи разходи се дължаха на взаимодействието на използваните химични окислителни не само с благородните метали, но и със сулфидите в концентрата и аминокиселините, съдържащи се в микробния белтъчен хидролизат.

Таблица 3.

Излугване на злато и сребро от концентрата посредством различни излугващи разтвори

Излугващ разтвор	Изходен концентрат		Предварително окислен концентрат	
	Извличане на метали, %			
	Au	Ag	Au	Ag
№ 1 (с микробен белтъчен хидролизат + химичен окислител)				
- KMnO ₄	42.4	31.4	90.1	73.4
- NaNO ₂	35.0	27.1	84.2	68.6
- H ₂ O ₂	31.4	24.0	83.7	63.9
№ 2 (само с микробен белтъчен хидролизат)	12.2	8.2	18.1	12.5
№ 3 (с микробен белтъчен хидролизат + тиосулфат)	47.1	37.0	91.8	77.0
№ 4 (класическо излугване с тиосулфат)	45.9	34.1	90.1	74.3
№ 5 (с NaCN)	47.0	37.2	91.4	75.2

Продължителност на излугването 7 дни; предварително окисления концентрат съдържаеше 2.2% сулфидна сяра.

Излугването посредством тиосулфат (излугващ разтвор №4) бе по-ефикасно от това посредством горепосочените системи (Таблица 3). Добавянето на белтъчен хидролизат към системата за класическо излугване с тиосулфат повиши леко извличането на златото и среброто, понижи разхода на тиосулфат и повиши стабилността на разтворимите комплекси на споменатите благородни метали. Резултатите получени по този начин, т.е. посредством излугващ разтвор № 3, бяха практически същите като тези, получени чрез цианиране.

Предварителното бактериално окисление на концентрата бе ефикасно, както при периодично, така и при непрекъснато култивиране. Най-високите скорости на окисление на сулфидите бяха получени при плътност на пулпа около 20%. Периодичното окисление се характеризираше с лаг фаза с продължителност около 18 – 20 h. Максималната скорост на разтваряне на желязото при окислението на златосъдържащия пирит в концентрата бе 91 mg/l.h, постигната при посочената оптимална плътност на пулпа. По този начин, около 45 – 50% от пирита бяха разтворени за 75 – 80 h. Установи се, че такава степен на окисление на пирита бе достатъчна да разкрие почти цялото количество на златото, капсулирано в сулфидната матрица и да повиши крайното му извличане при последвалото излугване до стойности над 90% (Таблица 3). Това вероятно се дължеше на факта, че в повечето образци пирит златото е локализирано главно в дефектните места на сулфидната кристална решетка, а тези места се атакват най-напред от хемолитотрофните бактерии (Lazer et al., 1986).

Максималната скорост на разтваряне на желязото, постигната при непрекъснатото култивиране, бе по-висока (107 mg/l.h), поради по-доброто разбъркване и аерация на минералната суспензия. При условия на стабилно състояние в системата, контактното време за постигане на същата степен на окисление на пирита бе около 46 – 50 h. Само следи от злато и сребро се разтваряха по време на горепосоченото предварително бактериално окисление на концентрата.

Извличането на благородните метали от предварително окисления концентрат бе много по-ефикасно в сравнение с това от оригиналния концентрат, не подложен на такова окисление. Извличането зависеше от степента на предварителното окисление, но правопрпорционална зависимост между тези параметри не бе отбелязана (Таблица 4).

Таблица 4.

Влияние на степента на предварителното бактериално окисление на концентрата върху извличането на злато и сребро при последователното излугване

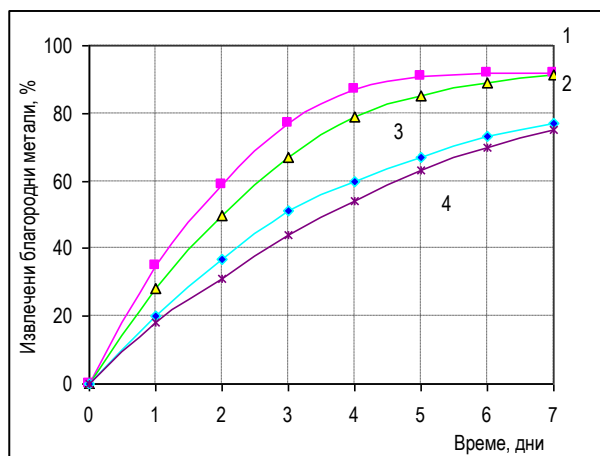
Съдържание на сулфидна сяра, %	Степен на окислението на сулфидите, %	Излугващи разтвори			
		№ 1 (микробен белтъчен хидролизат + KMnO ₄)		№ 3 (микробен белтъчен хидролизат + тиосулфат)	
		Извличане на метали, %			
		Au	Ag	Au	Ag
3.99	0	29.2	12.5	33.4	16.7
3.25	18.55	50.5	40.1	56.7	49.1
2.93	26.57	64.8	57.0	70.7	64.1
2.21	44.61	90.1	73.4	91.8	77.0
1.98	50.38	91.8	77.4	92.0	70.0
1.44	63.91	92.3	78.1	92.5	79.5
1.04	73.94	92.5	78.3	92.5	79.9

Продължителност на излугването 48 h.

Скоростите на разтваряне на златото и среброто, получени посредством излугващ разтвор, съдържащ тиосулфат и белтъчен хидролизат като комплексиращи

агенти за тези метали, бяха по-високи от тези, получени чрез цианиране, макар че степените на крайното извличане на тези метали чрез двата метода бяха сходни (фигура 1). Оптималните концентрации на тиосульфат и белтъчен хидролизат в излугващия разтвор бяха съответно 10 – 15 и 3 – 5 g/l. Оптималното pH бе около 9.5 – 10.0, а температурният коефициент Q_{10} в областта от 15 – 45°C бе около 1.7.

Степента на извличане на благородните метали от продукционните разтвори чрез циментация с елементарен цинк (Zn⁰) бе по-висока от 95%. Разходите на реагенти при излугването и циментацията възлизаха на 14.5 kg амониев тиосульфат, 1.2 kg белтъчен хидролизат и 0.15 kg цинк на тон концентрат.



Фиг. 1. Излугване на благородни метали от предварително окислен флотационен концентрат.

- белтъчен хидролизат + тиосульфат: (1) злато (3) сребро;
- цианиране: (2) злато (4) сребро

Продуктът получен чрез циментацията, бе смесен златно-сребърен концентрат, съдържащ още и мед и цинк като ценни компоненти. Излугването на концентрата чрез сярна киселина при 75 – 80°C в присъствие на кислород водеше до селективното разтваряне на медта и цинка. Тези цветни метали могат сред това да бъдат извлечени от продукционния разтвор чрез различни методи.

Съдържанията на злато и сребро в твърдия остатък след отстраняването на цветните метали бяха по-високи съответно от 1 kg/Mg и 10 kg/Mg. Този краен концентрат може да бъде преработен чрез конвенционалната процедура за получаване на чисти злато и сребро.

Благодарност: Част от това изследване бе подкрепено финансово от Националния фонд „Научни изследвания“ чрез проекта CENBIOHEALTH.

Литература

- Brierley, J.A. (2007). Biohydrometallurgy – this microbiologist's perspective, *Advanced Materials Research*, 20 – 21, 3 – 10.
- Brierley, C.L. (1995). Bacterial oxidation. Master key to unlock refractory gold ores? *Engineering and Mining Journal*, May, 42-44-WW.
- Groudev, S.N., (1990). Microbiological Transformations of Mineral Raw Materials, Doctor of Biological Sciences Thesis, University of Mining and Geology, Sofia.
- Groudev, S.N. and Groudeva, V.I., Biohydrometallurgy of gold: present day status and future prospects, In: *Preprints of the XVIIIth Int. Mineral Processing Congress.*, Sydney, May 23-28, 1993, pp. 1385-1387.
- Groudev, S.N., Spasova, I.I. and Ivanov, I.M., Two-stage microbial leaching of a refractory gold-bearing pyrite ore, *Minerals Engineering*, 1996, 9, 707-713.
- Karavaiko, G.I., Rossi, G., Agate, A.D., Groudev, S.N. and Avakyan, Z.A. (1988). *Biogeotechnology of Metals. Manual*, GKNT International Projects, Moscow.
- 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*, vol.2, pp. 287-297, SAIMM, Johannesburg.
- Spasova I.I. and Groudev, S.N., Microbial heap leaching of a gold-bearing copper sulphide ore, Paper presented at the X Balkan Mineral Processing Congress, Varna, 15-20 June 2003.
- 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.