

УДК 66.061.34+579.66

## БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ СЛОЖНОГО МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА

© 2011 г. М. И. Муравьев, Н. В. Фомченко, Т. Ф. Кондратьева

Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН, Москва, 117312

e-mail: maxmuravyov@gmail.com

Поступила в редакцию 02.02.2011 г.

Исследовано выщелачивание сульфидно-окисленного медного концентрата руды Удоканского месторождения с содержанием меди 37.4%. В процессе обработки в растворе серной кислоты при pH 1.2 скорость выщелачивания меди составила 6.9 г/кг ч в течение 22 ч, что позволило извлечь 40.6% меди. При последующем химическом выщелачивании при 80°C в течение 7 ч раствором сернокислого трехвалентного железа, полученным после биоокисления ассоциацией микроорганизмов, скорость извлечения меди составила 52.7 г/кг ч. Общее извлечение меди достигало 94.5% (за 29 ч). Регенерация ионов Fe<sup>3+</sup> осуществлялась ассоциацией умеренно термофильных микроорганизмов, включающей бактерии рода *Sulfobacillus* и архей *Ferroplasma acidiphilum*, со скоростью 1.0 г/л ч при 40°C в присутствии 3% твердой фазы, полученной при химическом выщелачивании медного концентрата. Предложена технологическая схема переработки сложного медного концентрата с применением бактериально-химического выщелачивания.

Переработка медных сульфидных руд может осуществляться двумя способами — пирометаллургическими. Пирометаллургические способы извлечения меди основаны на сочетании процессов обогащения руд, плавки полученных концентратов на штейн, конвертирования штейна и электролитического рафинирования с последующей плавкой медных катодов. Процессы плавки требуют высоких температур, сопровождаются выбросами в атмосферу пыли и диоксида серы. Кроме того, имеется еще ряд серьезных недостатков: большие капитальные затраты при строительстве заводов, невозможность перерабатывать концентраты с высоким содержанием токсичных элементов (мышьяк и др.), потеря благородных металлов с отходами обогащения руд, нерентабельность переработки низкосортных руд, потери меди со шлаками. При этом химический состав концентратов вторичных сульфидов меди, характеризующийся низким отношением S/Cu, не позволяет плавить их автогенно, что приводит к дополнительным расходам [1].

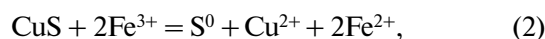
Гидрометаллургические способы включают выщелачивание при повышенном давлении (автоклавные процессы) [2], бактериальное выщелачивание в реакторах или кучах [3], а также выщелачивание в хлоридных растворах [4] или с применением различных окислителей (озон, пероксид водорода и др.) [5]. Способы автоклавного выщелачивания цветных металлов из сульфидного сырья характеризуются высокой энергоемкостью, большими капитальными затратами, использованием специального оборудования, работающего под давлением и, вследствие этого, значительной опасностью производства. Использование “экзотических” окислителей, таких,

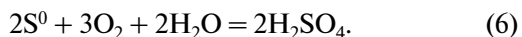
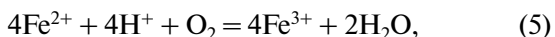
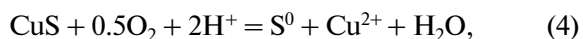
как озон и пероксид водорода, характеризуется высокой токсичностью и высокой стоимостью. Употребление хлоридных сред для процессов выщелачивания требует применения специальных коррозионностойких конструкционных материалов, а также систем специальной очистки отходов.

Наибольшее распространение получило кучное бактериальное выщелачивание, которое применяется для переработки низкосортных и труднообогатимых руд вторичных сульфидов меди. Данный способ показал свою эффективность на двух десятках месторождений, работающих более 30 лет [3]. Основные недостатки способа — большая длительность процесса, варьирующаяся от нескольких месяцев до 2 лет, загрязнение окружающей среды ионами тяжелых токсичных металлов, а также зависимость от климатических условий.

Биогидрометаллургические процессы, основанные на выщелачивании цветных металлов из руд и концентратов в реакторах с системами перемешивания, экологически безопасны, просты в эксплуатации, характеризуются сравнительно низкими капитальными и эксплуатационными расходами [6]. Однако их промышленное внедрение сдерживается недостаточной высокой скоростью и, вследствие этого, большой продолжительностью [7].

Химические реакции, протекающие при биовыщелачивании меди из вторичных сульфидов (в частности, халькозина и ковеллина), могут быть выражены в виде следующих уравнений [3]:





При этом реакции (1) и (2) являются чисто химическими, а реакции (3)–(6) в основном катализируются микроорганизмами.

Известно, что на гетерофазные реакции, протекающие в кинетической области, наибольшее влияние оказывает температура. На этом принципе основан, в частности, процесс BioCOP, в котором биоокисление сульфидного концентрата осуществляется при температуре 78°C ассоциацией экстремально термофильных ацидофильных архей [8]. Однако при такой температуре резко снижаются парциальное давление кислорода и диоксида углерода в аэрирующем воздухе, необходимые для дыхания и конструктивного метаболизма микроорганизмов. Поэтому на коммерческом заводе в Чили, использовавшем процесс BioCOP с 2003 г., в аэрирующий воздух перед подачей в биореакторы добавляли необходимые количества кислорода и диоксида углерода. Кроме того, ассоциация используемых экстремально термофильных архей позволяла работать при содержании твердой фазы в суспензии не больше 12.5%. Комплекс указанных причин привел к прекращению эксплуатации завода через несколько лет после открытия [9].

Более перспективным представляется двухстадийный бактериально-химический процесс, в котором химическая и биологическая стадии проводятся последовательно в разных аппаратах. При этом создаются условия, интенсифицирующие протекание химических процессов окисления на первой стадии, и благоприятные для микробиологического окисления – на второй. Двухстадийная технология показала свою эффективность при выщелачивании медно-цинкового промпродукта [10] и медной руды [11]. На этом принципе основана технология BRISA для выщелачивания меди из сульфидных минералов [12, 13]. Недостатком процесса является проведение химического выщелачивания при низком содержании твердой фазы в суспензии (до 2%), а также использование в качестве катализатора соли серебра, что существенно удорожает этот способ.

Ранее нами была показана перспективность использования на второй стадии двухстадийного бактериально-химического процесса выщелачивания сульфидного медного концентрата ассоциации умеренно термофильных микроорганизмов [14]. Однако в процессе испытаний в течение 20 ч общее извлечение меди в раствор составило около 90%, что связано, по-видимому, с недостаточным окислением халькопирита при значении окислительно-восстановительного потенциала (Eh) выше 700 мВ относительно стандартного водородного электрода

(данный минерал быстрее разрушается в диапазоне значений от 450 до 650 мВ) [15, 16].

Цель работы – исследование двухстадийного процесса бактериально-химического выщелачивания сложного медного концентрата и разработка эффективной технологии получения из него меди.

## МЕТОДИКА

**Характеристика медного концентрата.** В качестве объекта исследований был использован образец флотационного сульфидно-окисленного медного концентрата руды Удоканского месторождения меди (Россия). Основной химический состав концентрата следующий – медь (37.40%), железо общее (4.34%), железо(II) оксид (2.30%), сера общая (10.40%), сера сульфидная (9.92%), кальций (0.75%), магний (0.53%), углерод (0.76%). Минералогический состав определен фазовым рентгенографическим методом с использованием рентгеновского дифрактометра Philips “X-pert Pro” (Нидерланды). Результаты представлены в табл. 1. Анализ представленных данных показал, что около 80% меди в концентрате присутствовало в составе сульфидов и около 20% в составе окисленных минералов.

**Микроорганизмы и условия их культивирования.** Для проведения стадии биоокисления была экспериментально создана умеренно термофильная ассоциация микроорганизмов. При этом использовали музейные штаммы бактерий *Sulfobacillus thermotolerans* Kr1<sup>T</sup>, *S. sibiricus* N1<sup>T</sup>, штаммы бактерий рода *Sulfobacillus* Sh1, Sh8, культуральную жидкость из реакторов Олимпиадинской золотоизвлекательной фабрики, а также ассоциацию, полученную при выщелачивании медно-цинкового концентрата Учалинского горно-обогажительного комбината. Культуральные жидкости каждого штамма или ассоциаций микроорганизмов смешивали в равном количестве. Полученный посевной материал вносили в питательную среду из расчета 10% от объема. Культивирование ассоциации микроорганизмов осуществляли на модифицированной среде 9К Сильвермана и Лундгрена при 40°C [17].

Адаптацию ассоциации микроорганизмов к ионам меди проводили культивированием на указанной выше среде с внесением необходимого количества соли  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Опыты проводили в колбах Эрленмейера объемом 250 мл с 100 мл среды на ротационной качалке при 170 мин<sup>-1</sup> и 40°C до полного окисления ионов железа в каждом пассаже. При этом была получена умеренно термофильная ассоциация микроорганизмов, адаптированная к концентрации ионов меди в среде 4 г/л.

**Кислотная обработка концентрата.** В реактор объемом 2.5 л загружали навеску концентрата, добавляли необходимое количество дистиллированной воды. Механическое перемешивание осуществ-

**Таблица 1.** Минералогический состав медного концентрата

Минерал	Формула	Содержание, %	Содержание меди в концентрате, %
Дигенит	$Cu_9S_5$	24.0	18.8
Борнит	$Cu_5FeS_4$	14.0	8.3
Делафоссит	$CuFeO_2$	3.0	1.3
Халькопирит	$CuFeS_2$	2.5	0.9
Халькозин	$Cu_2S$	1.0–2.0	0.8–1.6
Малахит	$Cu_2(OH)_2CO_3$	~5.0	~2.9
Азурит	$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$	~5.0	~2.8
Тенорит	$CuO$	<1.0	<0.8
Кварц	$SiO_2$	15.0	–
Плагиоклаз	$(Na, Ca)(AlSi)_2Si_2O_8$	11.0	–
Калиевый полевой шпат	$KAlSi_3O_8$	7.0	–
Иллит	$(K, H_2O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	5.0	–
Хлорит	$(Mg, Fe)_6(Si, Al)_4O_{10}$	3.5	–
Кальцит	$CaCO_3$	1.0	–
Магнетит	$Fe_3O_4$	1.0–2.0	–

ляли при частоте оборотов турбинной мешалки 430 мин<sup>-1</sup>. Термостатирование осуществляли с помощью U-образного теплообменника, соединенного с термостатом Elmi TW2.02 (Латвия). Доводили значение pH до необходимой величины добавлением 98.5%-ной серной кислоты.

**Химическое выщелачивание концентрата.** Раствор, содержащий трехвалентное железо, для химического выщелачивания в периодическом режиме получали путем окисления соли  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  в среде 9К [18] ассоциацией микроорганизмов. Химическое выщелачивание концентрата проводили в том же реакторе, что и кислотную обработку. В реактор вносили обработанный кислотой концентрат, добавляли предварительно нагретый до необходимой температуры раствор с концентрацией ионов трехвалентного железа 30.7 г/л, полученный после окисления микроорганизмами, и проводили цикл химического выщелачивания. Значения pH на нужном уровне поддерживали периодическим добавлением 98.5%-ной серной кислоты. После прекращения цикла выщелачивания пульпу осаждали на центрифуге Sigma 6K 15 (Германия) при 7000 г в течение 1 мин. Осадок возвращали в реактор для проведения следующего цикла.

**Биоокисление концентрата.** При исследовании процессов биоокисления концентрата в качестве жидкой фазы использовали раствор минеральных солей среды 9К. Количество вносимой соли  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  соответствовало концентрации ионов  $Fe^{2+}$  17.1 г/л. В среду также дополнительно вносили 0.02% дрожжевого экстракта. Содержание твердой фазы составляло 3%. Инокулят –

10% от объема полученной суспензии. Биоокисление проводили в биореакторах объемом 2.5 л с объемом суспензии в них 1 л при частоте вращения вала турбинной мешалки 430 мин<sup>-1</sup>, аэрации 4 мин<sup>-1</sup> и температуре 40°C, поддерживаемой с помощью U-образного теплообменника.

**Аналитические методы.** Концентрацию клеток микроорганизмов определяли прямым счетом в световом микроскопе с фазово-контрастным устройством Olympus CX41 (Япония). Величины pH и Eh измеряли с помощью pH-метра-милливольтметра pH-150МА (Беларусь); редокс-потенциал измеряли платиновым электродом относительно хлорсеребряного электрода, значения выражали относительно нормального водородного электрода. Концентрацию ионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  в жидкой фазе определяли с роданидом калия [19] на фотометре КФК-3 (Россия) при длине волны 475 нм.

Концентрацию ионов меди определяли на атомно-абсорбционном спектрометре с пламенной атомизацией Perkin Elmer 3100 (США).

Для анализа твердой фазы суспензию осаждали в центрифуге Sigma 6K 15 (Германия) при 7000 г в течение 1 мин. Осадок ресуспендировали в водопроводной воде и снова осаждали. Процедуру проводили до тех пор, пока промывной раствор не приобретал нейтральную реакцию. Полученный осадок высушивали до постоянного веса при 55°C и определяли его выход от исходного количества выщелачиваемого концентрата.

Содержание меди в твердой фазе определяли растворением последней в смеси концентрированных соляной и азотной кислот (3 : 1 об./об.) при кипяче-

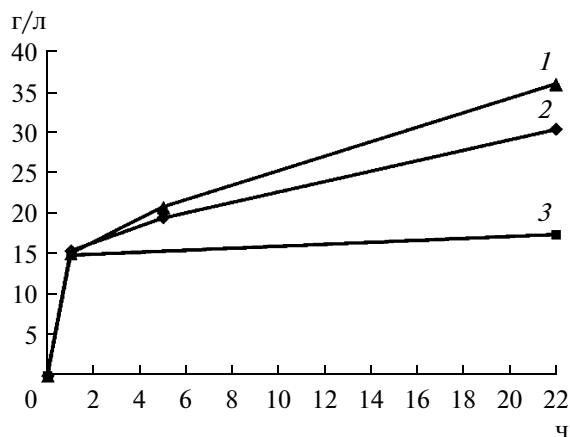
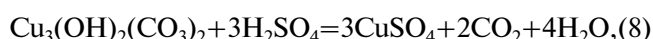
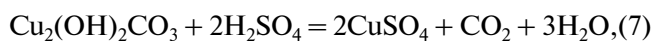


Рис. 1. Динамика изменения концентраций меди в растворе в процессе кислотной обработки медного концентрата при значениях pH 0.6 (1), 1.2 (2) и 1.6 (3).

нии в течение 0.5 ч (до полного растворения всех медных минералов) с последующим определением концентрации меди в растворе атомно-абсорбционным методом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Исследование режимов кислотной обработки.** В состав исследуемого концентрата руды месторождения Удокан входили окисленные минералы меди — малахит, азурит, а также делафоссит и тенорит. Кроме того, в концентрате присутствовали минерал кальцит. Данные минералы достаточно активно реагируют с серной кислотой:



Это приводит к значительному повышению значений pH суспензии в технологических процессах, образованию пены в реакторах и, как следствие, негативно сказывается на эффективности процессов химического выщелачивания

Таблица 2. Основные результаты кислотной обработки медного концентрата

pH	Выход осадка, %	Содержание Cu в осадке, %	Извлечение Cu, %	Расход H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г/кг	Средняя скорость выщелачивания Cu, г/л ч
0.6	68.3	28.4	48.1	405	1.64
1.2	73.4	30.2	40.6	313	1.38
1.6	80.0	35.9	23.3	202	0.79

концентрата раствором, содержащим ионы трехвалентного железа.

Одним из способов удаления указанных минералов перед процессом химического окисления может являться растворение их в растворе серной кислоты. Кроме того, полученный таким образом раствор сульфата меди содержит меньшее количество примесей (главным образом железа), что позволит более эффективно извлекать из него медь последующей жидкостной экстракцией и электролизом (SX/EW).

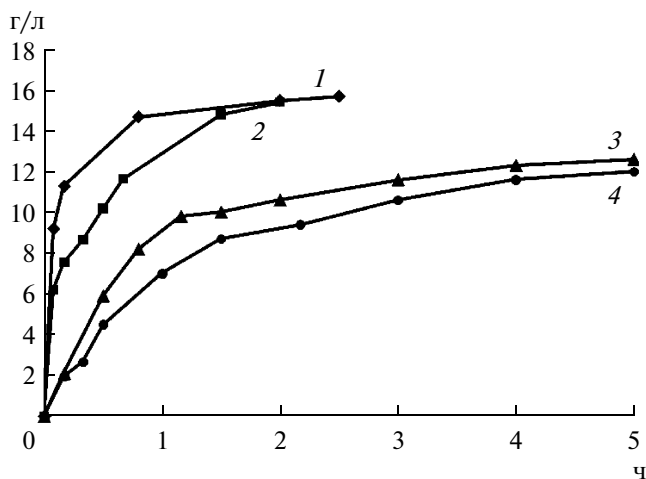
Кислотную обработку проводили при содержании твердой фазы около 17% в течение 22 ч при 50°C. Данная температура была выбрана с учетом возможного разогрева суспензии в промышленных реакторах при перемешивании, что экспериментально установлено на действующих предприятиях.

Изучено влияние значения pH пульпы на интенсивность и эффективность извлечения меди в раствор. Для опытов были выбраны значения pH 0.6, 1.2 и 1.6. Наибольшая скорость выщелачивания меди наблюдалась в первый час процесса (рис. 1) и была приблизительно одинаковой во всех случаях — около 15 г/л ч. Средние скорости выщелачивания меди составили 1.64, 1.38 и 0.79 г/л ч при кислотной обработке при значении pH 0.6, 1.2 и 1.6 соответственно. Конечные концентрации меди в растворе после окончания кислотной обработки концентрата при значениях pH 0.6, 1.2 и 1.6 составили 36.0, 30.4 и 17.4 г/л соответственно. Конечные концентрации железа в растворе были низкими и составили для тех же значений pH 5.0, 4.2 и 3.0 г/л соответственно, причем основное количество железа переходило в раствор в первый час обработки, вероятно, за счет растворения делафоссита (CuFeO<sub>2</sub>):



Основные результаты исследований процесса кислотной обработки представлены в табл. 2. Сравнение полученных результатов указывает на то, что наиболее перспективным значением pH для кислотной обработки является 1.2, т.к. при поддержании pH на уровне 0.6 требуется слишком большой расход кислоты (405 кг/т) без значительного улучшения технологических показателей по сравнению с pH 1.2. Извлечение меди в раствор при pH 1.2 составило 40.6% после 22 ч кислотной обработки, что свидетельствует о растворении не только окисленных минералов меди, в которых содержится около 20% меди, но и, вероятно, сульфидов. При кислотной обработке при pH 1.6 извлечение меди в раствор было существенно ниже — 23.3%, однако на последующей стадии химического выщелачивания возможно значительное увеличение этого показателя.

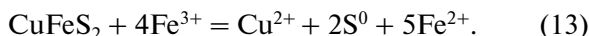
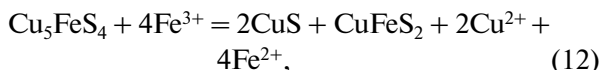
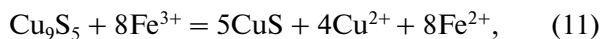
Для определения влияния предварительной кислотной обработки на последующее химическое выщелачивание (окисление) медного концентрата бы-



**Рис. 2.** Динамика изменения концентраций ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в жидкой фазе при химическом выщелачивании медного концентрата, предварительно обработанного в растворе серной кислоты при рН 1.6 (1, 3) и 1.2 (2, 4) в первом (1, 2) и втором (3, 4) циклах.

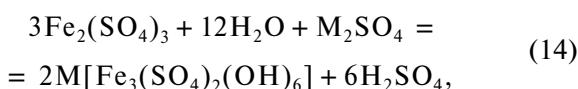
ли выбраны образцы концентрата после его кислотной обработки при рН 1.2 и 1.6.

**Исследование режимов химического выщелачивания.** Химическое выщелачивание исследуемого медного концентрата основано на окислении сульфидных минералов меди, главным образом дигенита, борнита и халькопирита, ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в соответствии с уравнениями реакций [3]:



Представленные уравнения показывают, что процесс химического выщелачивания может характеризоваться накоплением ионов меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) в растворе и снижением концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , и соответственно, повышением концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$ .

Кроме того, в системах с сернокислым раствором трехвалентного железа может протекать реакция с образованием ярозита по уравнению (14), причем с повышением температуры интенсивность ее увеличивается.

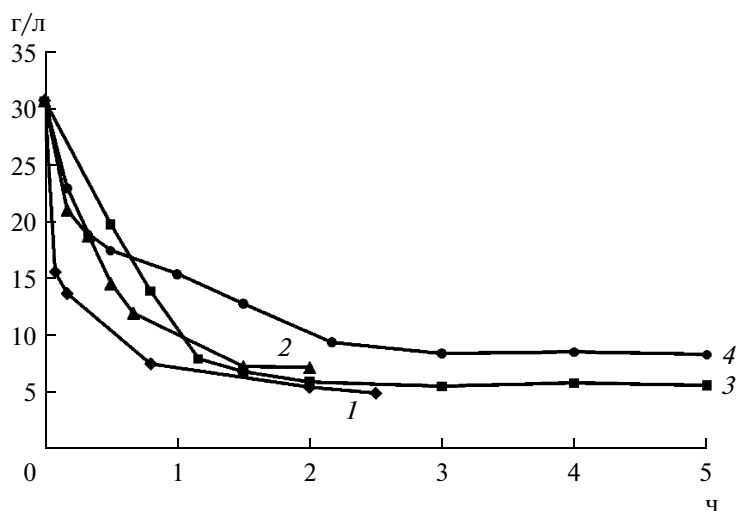


где  $\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}_3\text{O}^+$ .

В работах [20, 21] показано, что поддержание значений рН в необходимом диапазоне (1.2–1.5, в зависимости от температуры) позволяет существенно снизить интенсивность этого негативного процесса, приводящего к снижению концентрации основного окислителя сульфидных минералов.

Химическое выщелачивание концентрата проводили в периодических условиях при  $80^\circ\text{C}$ , содержании твердой фазы в суспензии 9% и концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в исходном растворе 30.7 г/л при рН 1.2–1.3.

Изменения концентрации меди и ионов трехвалентного железа в жидкой фазе в процессе химического выщелачивания представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Как следует из представленных данных, при химическом выщелачивании концентрата, предварительно обработанного при рН 1.6, процесс



**Рис. 3.** Динамика изменения концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в жидкой фазе при химическом выщелачивании медного концентрата, предварительно обработанного в растворе серной кислоты при рН 1.6 (1, 3) и 1.2 (2, 4) в первом (1, 2) и втором (3, 4) циклах.

**Таблица 3.** Основные результаты химического выщелачивания медного концентрата после его кислотной обработки

рН на стадии кислотной обработки	№ цикла выщелачивания	Продолжительность, ч	Выход осадка за 2 цикла, %	Содержание Cu в осадке, %	Общее извлечение Cu, %	Расход H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г/кг
1.6	1	2.5	Н.д.*	22.3	56.8	103
	2	5	105.0	8.4	81.2	0
1.2	1	2	Н.д.	Н.д.	70.6	54
	2	5	94.0	3.0	94.5	38

\* Н.д. – нет данных.

интенсивно протекал в первом цикле в первые 40 мин, а во втором – в течение 1 ч. При этом динамика накопления Cu<sup>2+</sup> в растворе (рис. 2) согласуется с динамикой убыли Fe<sup>3+</sup> в выщелачивающем растворе (рис. 3). В конце первого цикла концентрация меди при выщелачивании образца, предварительно обработанного при рН 1.2, составила 15.4 г/л, а средняя скорость накопления меди в растворе за цикл составила 7.7 г/л ч, в конце второго цикла – 12.0 г/л при средней скорости накопления меди за цикл – 1.4 г/л ч. При выщелачивании образца, полученного при рН 1.6, показатели по скорости выщелачивания меди были 6.3 г/л ч в первом цикле и 2.5 г/л ч во втором при конечной концентрации меди 15.7 г/л и 12.6 г/л соответственно. В конце циклов выщелачивания даже при наличии в среде остаточной концентрации трехвалентного железа в среде 5–7 г/л, интенсивность выщелачивания меди была относительно низкой. Средняя скорость восстановления ионов Fe<sup>3+</sup> по снижению их концентрации в растворе составила при рН 1.6 в первом цикле – 10.3 г/л ч, а во втором – 5.0 г/л ч, при рН 1.2 – 11.8 и 4.5 г/л ч соответственно. Значения окислительно-восстановительного потенциала на протяжении большего времени находились в диапазоне 600–650 мВ, что благоприятно для окисления халькопирита. Основные результаты первого и второго циклов химического выщелачивания медного концентрата в зависимости от рН кислотной обработки представлены в табл. 3.

Сравнение процессов химического выщелачивания концентрата, предварительно обработанного серной кислотой при рН 1.6 и 1.2, показывает, что в последнем случае процесс протекал значительно эффективнее. Так, суммарное извлечение меди в раствор в первом случае составило только 81.2%, в то время как во втором – 94.5%. Кроме того, при химическом выщелачивании концентрата, обработанного кислотой при рН 1.2, отмечен более низкий выход осадка (94%), чем при рН 1.6 (105%), что свидетельствовало о меньшем образовании ярозита.

Таким образом, более благоприятным продуктом для химического выщелачивания раствором трехвалентного железа, полученным после окисления микроорганизмами, является концентрат, обработанный при рН 1.2. Проведение процесса в таком режиме позволяло достичь извлечения меди в раствор около 95% в течение общего времени выщелачивания (кислотного и химического ионами Fe<sup>3+</sup>) 29 ч при содержании меди в осадке после выщелачивания 3.0%.

**Исследование биоокисления медного концентрата и регенерации трехвалентного железа.** Биоокисление медного концентрата после химического выщелачивания применяется для более полного извлечения из него меди и получения раствора, содержащего ионы Fe<sup>3+</sup>, т.е. для биорегенерации раствора после химического выщелачивания для его повторного использования.

В качестве инокулята была использована умеренно термофильная ассоциация микроорганизмов. Исследования проводились при содержании твердой фазы в суспензии 3%, исходной концентрации ионов Fe<sup>2+</sup> – 17.1 г/л, Fe<sup>3+</sup> – 0.3 г/л. Проведены модельные опыты по окислению двухвалентного железа при 40°C в присутствии твердой фазы, полученной после двух циклов химического выщелачивания медного концентрата, предварительно обработанного в растворе серной кислоты при рН 1.2. Полученный образец твердой фазы содержал 3.0% меди, а суммарное извлечение меди в раствор на предыдущих стадиях составило 94.5%.

Физико-химические параметры жидкой фазы в процессе биоокисления концентрата представлены в табл. 4. Как следует из данных таблицы, полное окисление ионов Fe<sup>2+</sup> протекало в течение 2 сут со средней скоростью 8.6 г/л сут, скорость выщелачивания меди при этом составляла 0.2 г/л сут, а удельная скорость выщелачивания – 0.15 г/кг ч. В последующие 5 сут наблюдалось выпадение ионов Fe<sup>3+</sup> в осадок, о чем свидетельствовало снижение концентрации их в растворе, и снижение скорости выщела-

**Таблица 4.** Физико-химические параметры жидкой фазы процесса биоокисления медного концентрата

Продолжительность, сут	Концентрация, г/л				pH	Eh, мВ	Концентрация, кл. · 10 <sup>7</sup> /мл*
	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	ΣFe	Cu <sup>2+</sup>			
0	0.3	17.1	17.4	0.20	1.61	529	S – 0.6
1	6.9	10.7	17.6	0.29	2.00	624	S – 4.0
2	15.5	0	15.5	0.40	1.55	768	S – 2.0, A – 3.0
3	14.9	0	14.9	0.49	1.48	763	S – 1.0, A – 10.0
4	14.6	0	14.6	0.52	1.46	733	S – 0.3, A – 10.0
7	14.5	0	14.5	0.68	1.40	744	S – 0.1, A – 70.0

\* S – сульфобациллы, A – археи.

чивания меди до 0.056 г/л сут. Поэтому эффективное время выщелачивания совместно с окислением ионов железа составило 2 сут.

Подавляющее количество микроорганизмов в активной стадии процесса биоокисления было представлено сульфобациллами. С третьих суток процесса отмечалось снижение концентрации сульфобацилл в среде и преобладание умеренно термофильных архей, а также замедление выщелачивания меди. Это, возможно, связано с высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала (768–744 мВ), при которых медь плохо выщелачивается из минерала халькопирита, являющегося наиболее трудноокисляемым из всех присутствующих в концентрате медных минералов.

Извлечение меди в раствор и содержание ее в твердой фазе в процессе биоокисления медного концентрата представлено в табл. 5. Показано, что биорегенерация окислителя умеренно термофильной ассоциацией микроорганизмов в присутствии 3% твердой фазы в течение 2 сут привела к увеличению общего извлечения меди до 97%, т.е. на 2.5% больше по сравнению с химическим выщелачиванием и снижению ее содержания в осадке в 2 раза (до 1.49%). Последующее биоокисление в течение 5 сут не давало существенного увеличения извлечения меди в раствор, суммарное значение которого составило 98%.

Рассчитаны удельные скорости выщелачивания меди на стадии кислотной обработки при pH 1.2, на стадии химического выщелачивания, а также на стадии последующего биоокисления. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее интенсивной была стадия химического выщелачивания (окисления) концентрата раствором

трехвалентного железа при 80°C. Удельная скорость выщелачивания меди при кислотной обработке при pH 1.2 составила 6.9 г/кг ч, на стадии последующего химического выщелачивания – 52.7 г/кг ч, а при дальнейшем биоокислении – только 0.15 г/кг ч.

Таким образом, показано, что медь из сложного концентрата руды месторождения Удокан наиболее интенсивно извлекалась в раствор на стадии высокотемпературного химического выщелачивания в течение 7 ч, где выщелачивалось 94.5% меди. При этом на стадии биоокисления в течение 2 сут обеспечивалась регенерация раствора для химического выщелачивания с дополнительным повышением суммарного извлечения меди из концентрата до 97%.

**Предложения по переработке медного концентрата.** На основании проведенных исследований предложена технологическая схема переработки сложного медного концентрата, представленная на рис. 4. В соответствии с ней концентрат обрабатывают в растворе серной кислоты, затем полученная суспензия разделяется на твердую и жидкую фазы отстаиванием и фильтрацией, а полученный осадок подвергается высокотемпературному химическому выщелачиванию. Выщелачивание проводится раствором сернокислого трехвалентного

**Таблица 5.** Результаты биоокисления медного концентрата

Продолжительность, сут	Содержание Cu в осадке, %	Общее извлечение Cu, %
2	1.49	97.0
7	0.96	98.0



Рис. 4. Схема переработки сложного медного концентрата руды Удоканского месторождения.

железа, поступающего со стадии биоокисления. Далее суспензия поступает на отстаивание, осадок подается на биоокисление, а раствор — на экстракцию меди. Раствор, содержащий сульфат двухвалентного железа, после экстракции меди направляется также на биоокисление для его регенерации. Из экстракта медь вымывается серной кислотой в виде сульфата меди, который поступает на электролиз вместе с сульфатом меди, полученным после кислотной обработки медного концентрата. В процессе электролиза получается катодная медь и отработанный электролит, который утилизируется на стадии биоокисления.

В процессе биоокисления образуется раствор сульфата трехвалентного железа для стадии химического выщелачивания, а также осадок, содержащий около 1.5% меди, который может быть отправлен на стадию обогащения для доизвлечения из него меди и получения отвального по содержанию меди продукта (0.2–0.3%).

Таким образом, в результате изучения режимов кислотной обработки концентрата, его последующего выщелачивания ионами  $Fe^{3+}$  и регенерации окислителя в процессе биоокисления предложена технологическая схема переработки сложного медного концентрата, которая характеризуется высоким извлечением меди и замкнутыми водными потоками.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 23 Фундаментальных исследований Президиума РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Автогенные процессы в цветной металлургии / Ред. В.В. Мечев, В.П. Быстров, А.В. Тарасов. М.: Металлургия, 1991. 413 с.
2. Dreisinger D. // Hydrometallurgy. 2006. V. 83. № 1–4. P. 10–20.
3. Watling H.R. // Hydrometallurgy. 2006. V. 84. № 1–2. P. 81–108.
4. Peacey J., Guo X.J., Robles E. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2005. V. 14. № 3. P. 560–568.
5. Крылова Л.Н., Панин В.В., Медведев А.С. // Обогащение руд. 2007. № 4. С. 21–24.
6. van Answegen P. // BIOMINE, '93. Mater. Conf. Adelaide. Adelaide: Australian Mineral Foundation, 1993. Chapter 15.
7. Panin V.V., Adamov E.V., Krylova L.N., Pivovarova T.A., Voronin D.Yu., Karavaiko G.I. // Biohydrometallurgy. Proc. Int. Symp. (IBS 2003). Athens: National Technical University of Athens, 2003. P. 85–90.
8. Batty J.D., Rorke G.V. // Hydrometallurgy. 2006. V. 83. № 1–4. P. 83–89.
9. Brierley C.L. // Adv. Mater. Res. 2009. V. 71–73. P. 3–10.
10. Фомченко Н.В., Бирюков В.В. // Прикл. биохимия и микробиология. 2009. Т. 45. № 1. С. 64–69.
11. Smalley N., Davis G. // Miner. Eng. 2000. V. 13. № 6. P. 599–608.
12. Palencia I., Romero R., Mazuelos A., Carranza F. // Hydrometallurgy. 2002. V. 66. № 1–3. P. 85–93.
13. Carranza F., Iglesias N., Mazuelos A., Palencia I., Romero R. // Hydrometallurgy. 2004. V. 71. № 3–4. P. 413–420.
14. Фомченко Н.В., Бирюков В.В., Муравьев М.И. // Биотехнология. 2007. № 6. С. 65–71.
15. Hiroyoshi N., Miki H., Hirajima T., Tsunekawa M. // Hydrometallurgy. 2001. V. 60. № 3. P. 185–197.
16. Cordoba E.M., Munoz J.A., Blazquez M.L., Gonzalez F., Ballester A. // Hydrometallurgy. 2008. V. 93. № 3–4. P. 88–96.
17. Меламуд В.С., Пивоварова Т.А. // Микробиология. 1998. Т. 34. № 3. С. 309–315.
18. Silverman M.P., Lundgren D.C. // J. Bacteriol. 1959. V. 77. № 5. P. 642–647.
19. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970. 140 с.
20. Kinnunen P.H.-M., Salo V.L.A., Pehkonen S.O., Puhakka J.A. // Biohydrometallurgy. Proc. Int. Symp. (IBS 2003). Athens: National Technical University of Athens, 2003. P. 193–201.
21. Daoud J., Karamanev D. // Miner. Eng. 2006. V. 19. № 9. P. 960–967.



## Biohydrometallurgical Technology of a Complex Copper Concentrate Process

M. I. Murav'ev, N. V. Fomchenko, and T. F. Kondrat'eva

*Winogradsky Institute of Microbiology, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117312*

*e-mail: maxmuravyov@gmail.com*

Received February 2, 2011

**Abstract**—Leaching of sulfide-oxidized copper concentrate of the Udokan deposit ore with a copper content of 37.4% was studied. In the course of treatment in a sulfuric acid solution with pH 1.2, a copper leaching rate was 6.9 g/kg h for 22 h, which allowed extraction of 40.6% of copper. As a result of subsequent chemical leaching at 80°C during 7 h with a solution of sulphate ferric iron obtained after bio-oxidation by an association of microorganisms, the rate of copper recovery was 52.7 g/kg h. The total copper recovery was 94.5% (over 29 h). Regeneration of the Fe<sup>3+</sup> ions was carried out by an association of moderately thermophilic microorganisms, including bacteria of genus *Sulfobacillus* and archaea of genus *Ferroplasma acidiphilum*, at 1.0 g/l h at 40°C in the presence of 3% solids obtained by chemical leaching of copper concentrate. A technological scheme of a complex copper concentrate process with the use of bacterial-chemical leaching is proposed.