

VESNA T. CONIĆ¹
VLADIMIR B. CVETKOVSKI¹
MILOVAN D. VUKOVIĆ²
MILENA V. CVETKOVSKA³

¹Institut za rударство i metalurgiju, Bor

²Univerzitet u Beogradu,
Teknički fakultet Bor

³Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

STRUČNI RAD

UDK 669.3:544.6:57]:66.094.3

DOI: 10.2298/HEMIND0901051C

OPITNO LABORATORIJSKO POSTROJENJE ZA BIOHIDROMETALURŠKU PROIZVODNJU BAKRA

U ovom radu razmatrane su tehničko-tehnološke karakteristike opitnog laboratorijskog postrojenja za biohidrometaluršku proizvodnju bakra, čije projektovanje i konstrukciju finansira Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj po programu Nabavka kapitalne opreme (NIP) za naučno istraživački rad za period 2006–2008. Projekat predstavlja doprinos Instituta za bakar Bor, FP6 IP BioMinE projektu, koji se realizuje u okviru Evropske Unije. Razmatrani su procesi mikrobiološko luženje, oksidacija pod pritiskom, hemijsko prečišćavanje rastvora, ekstrakcija tečno-tečnost i elektroliza bakra.

Multidisciplinarnim inovacionim projektom *Biotchnology for Metal Bearing Materials in Europe (BioMinE)* u okviru Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor, obuhvaćene su sledeće istraživačke aktivnosti [1]:

- Definisanje optimalnih tehnoloških parametara ukupnog i pojedinačnih procesa;
- Konstrukcija, izrada i montaža laboratorijske opreme;
- Eksperimentalna proizvodnja katodnog bakra iz primarnih i sekundarnih sirovina i

– Razvoj mezofilnih i termofilnih mikroorganizama uzetih iz sulfidnih rudarskih sirovina, deponija ugljeva. Istraživanja i razvoj komercijalnog biohidrometalurškog procesa i izbor sirovina koje se mogu tretirati mikrobiološkim postupkom.

Cilj rada je istraživanje i razvoj ekološki prihvatljive biotehnologije koja je ekonomična i za manje kapacitete i alternativa postojećim tehnologijama kao što su oksidaciono prženje i topljenje. Biotehnološki proces omogućuje proizvodnju metala iz primarnih i sekundarnih materijala, ruda, koncentrata, metalurških šljaka i flotacijskih jalovina.

Istraživanja ostvarena u opitnom postrojenju Instituta za rudarstvo i metalurgiju, biće komercijalno provjerena u poluindustrijskom postrojenju, istovremeno sa preliminarnom procenom ekonomičnosti procesa. Nova biotehnologija omogućuje izbor alternativnog procesa domaćim proizvođačima bakra prilikom izbora nove ekološke tehnologije za komercijalnu proizvodnju bakra. Rad je praćen obukom i edukativnim aktivnostima.

LABORATORIJSKO OPITNO POSTROJENJE

Laboratorijski eksperimenti

U eksperimentalnoj proizvodnji, bioluženje sulfidnih sirovina obaviće se mezofilnim, umereno termofil-

nim i termofilnim mikroorganizama. U prvoj fazi oksidacija sulfida ostvariće se uz pomoć katalitičkog dejstva mezofila, na temperaturama do 35 °C. U drugoj fazi uradiće se kultivacija umereno termofilnih i termofilnih mikroorganizama, te bioluženje sulfidnih koncentrata i sekundarnih sirovina, posebno halkopiritnog koncentrata, na temperaturama od 50 do 80 °C.

Mikrobiološko luženje

Tehnološki parametri

Proces podrazumeva pripremu biološke kulture, pri čemu se ćelijski rast bakterija ostvaruje na sulfidnom koncentratu u standardnom nutrient rastvoru i pri tome adaptira na uslove luženja. Približna zapremina pulpe za adaptaciju kulture je 0,5 l. Sadržaj sulfidne faze u pulpi iznosi maksimalno 12% (tabela 1). Intenzitet procesa oksidacije pri bioluženju se povećava usled povećanja broja bakterija, koncentracije feri jona, povećanja kiselosti rastvora, i redoks potencijala rastvora, E_h . Kada su rezultati zadovoljavajući u pogledu broja mikroorganizama, kao i njihova aktivnost u procesu oksidacije, kultura se unosi u reaktor sa svežom pulpm. Intenzivno bioluženje nastaje kada su osnovni procesni parametri (pH, E_h , gustina pulpe, koncentracija jona metala u rastvoru kao i aktivnost i broj mikroorganizama) stabilizovani [2].

Tabela 1. Tehnološki parametri bioluženja

Table 1. Technological parameters of bioleaching

Sadržaj čvrste faze u pulpi	12 tež.%, granulacije 50 µm (95%)
Sadržaj bakra u koncentratu	do 30%
Protok vazduha	25 NL/l,h
O ₂ u vazduhu	21 do 30 vol.%
CO ₂ u vazduhu	1 do 2 vol.%
Nutrient rastvor	max. 4x od standarda
Broj bakterija	1·10 ⁹ bakterija/cm ³
pH	1,6–3,5
Redoks potencijal, E_h	600 mV
Temperatura	30–80 °C
Agitacija	350 min ⁻¹
Period luženja	5 dana
Iskorišćenje bakra	90–95%

Autor za prepisku: V. Conić, Institut za rudarstvo i metalurgiju u Boru, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor.

E-pošta: vconic@ibb-bor.co.yu; wmcovic@ptt.rs

Rad primljen: 9. septembar 2008.

Rad prihvaćen: 12. septembar 2008.

Oprema

Sastoje se od tri bioreaktora u seriji. Pulpa za luženje (maksimalno 12 tež.% čvrstog) uvodi se u prvi bioreaktor radne zapremine 50 l, a zatim u druga dva redno vezana reaktora, svaki radne zapremine 25 l. Ukupna zapremina bioreaktora odnosno količina pulpe koja se tretira iznosi 100 l. Rastvor bioluženja se odvodi u zgušnjivač i potom filtrira. Preliv zgušnjivača (bakronosni rastvor) uvodi se u bioreaktor za oksidaciju ferro jona. Vazduh obogaćen kiseonikom i CO₂ uvode se u bioreatore uz istovremenu kontrolu i regulaciju pH vrednosti, dodatkom pepela termoelektrana/kalcijum-karbonata ili kiselinom, prema potrebi. Količina pulpe koja se luži iznosi 100 l (12 tež.% koncentrata) u periodu od 5 dana, tj. 100 l/(5 dana × 24 h) = 0,83 kg/h pulpe.

Oksidacija pod pritiskom

Tehnološki parametri

Po potrebi, autoklav sa pratećom opremom se pridodaje procesu. Primarni cilj oksidacije pod pritiskom je da obezbedi mogućnost proizvodnje elementarnog sumpora i time smanji potreba da se produkti biooksidacije sumpora prevedu u oblik gipsa. Proces se odvija na temperaturi 150 °C i pritisku 1500 kPa. Taložni rezervoar prihvata delimično rastvoreni materijal radi uklanjanja i odlaganja elementarnog sumpora [3].

Količina sirovine koja se rastvara zavisi od tehnoloških zahteva.

Proces se odvija u kiselootpornom autoklavu zapremine 10 l, snabdevenom instalacijom za uvođenje kiseonika, kao i rezervoarom za precipitaciju i izdvajanje sumpora.

Hemjsko prečišćavanje rastvora

Tehnološki parametri

U ovoj sekciji, iz lužnog rastvora hidroksidnom precipitacijom taloži se i izdvaja Fe i As uporedno sa ostalim primesama [4]. Zatim se iz delimično prečišćenog lužnog rastvora taloži bakar hidroksid, da bi se ponovnim rastvaranjem preveo u rastvor sa potrebnim pH i sadržajem bakra za narednu operaciju ekstrakcije tečno-tečnosti.

Zavisnosti pH na kojoj se formiraju hidroksidni talozi i koncentracija metalnih jona u rastvoru izvedene su iz sledeće ravnoteže:



prema kojoj je ravnotežna konstanta reakcije data izrazom:

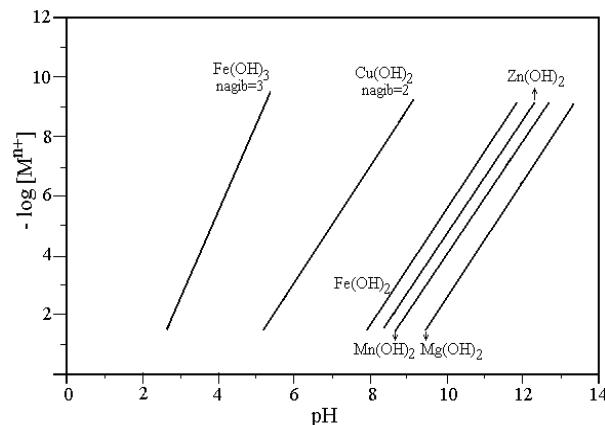
$$K = 1/[\text{M}^{n+}][\text{OH}^-]^n$$

iz koje proizlazi logaritamska zavisnost:

$$-\log [\text{M}^{n+}] = np\text{H} + \text{const}$$

iz koje se dobija linearna zavisnost $-\log [\text{M}^{n+}]$ od pH sa nagibom 1, 2 ili 3 u zavisnosti od valentnosti metala.

Prema zavisnosti prikazanoj na slici 1 za pH 3,4, koncentracija Fe³⁺ u rastvoru iznosi 0,0002 g/l, dok je koncentracija Cu²⁺ 25 g/l, što je dovoljna selektivnost hidroksidne precipitacije i odvajanje gvožđa od bakra.



Slika 1. Zavisnost pH i koncentracije M jona za taloženje hidroksida.

Fig. 1. Dependence of pH and concentration of M ions for hydroxide precipitation.

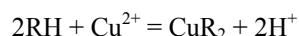
Koncentracija Cu²⁺ na pH 5,5 iznosi 0,01 g/l, što je dovoljna selektivnost za odvajanje bakra od ostalih primesa: Fe, Pb, Zn, K, Mg, Ca, As, Sb i Bi koji inače čine sastavne delove nutrient rastvora koji se vraća na početku procesa kao tehnološka voda.

Sekcija za prečišćavanje rastvora sastoji se od nekoliko procesnih reaktora, zgušnjivača, filtera, rezervoara za precipitaciju i izdvajanje primesa, kao i istovetnih uređaja za precipitaciju, izdvajanje i rastvaranje bakar-hidroksida do željene koncentracije bakra i kiselosti rastvora.

Količina lužnog rastvora: 0,61 l/h; 46,4 g/l Cu.

Ekstrakcija tečno-tečnost

Izdvajanje bakra postupkom tečno-tečnost, zasniva se na međufaznom prenosu bakra iz vodene faze u organsku. Prenos se odigrava na međufaznoj granici, pri čemu kinetika procesa zavisi od intenziteta agitacije dveju faza (protok faza kroz agitator-taložnik) [5]. Proses se zatim nastavlja odvajanjem faza, pri čemu se u hidrometalurgiji koriste agitatori-taložnici. Pri međufaznom prenosu, kupri joni prelaze u organsku fazu, a vodonikovi joni u vodenu i pri tome bakar formira organometalni kompleks sa ekstragensom prema reakciji:



u kojoj dva mola oksima (aktivna komponenta) u organskoj fazi i jednog mola bakra oslobađaju dva mola vodonikovih jona u opsegu kiselosti pH 0,5–3,5.

Ekstragensi na bazi 5-nonal-salicil-aldoxima, sposobni su da stupaju u vezu sa stohiometrijskom količinom bakra iz lužnih rastvora i do 35 g/l Cu²⁺ i mi-

nimalnoj kiselosti pH 1,4. Sam ekstragens formira vrlo jak organometalni kompleks iz kojeg se teško izdvaja bakar pomoću izlaznog elektrolita sastava 30g/l Cu i 190 g/l H₂SO₄. Ovaj problem se rešava dodavanjem odgovarajućeg modifikatora u ekstragens. Specifični modifikatori za pojedine ekstragense su nonil fenol, tri-dekanol i ester modifikator.

Za ekstrakciju bakra, koristi se reagent M.5640. Reagent M.5640 firme Avecia je idealan ekstraktant za ekstrakciju bakra iz lužnog rastvora, zahvaljujući velikoj selektivnosti ekstrakcije bakra u odnosu na gvožđe. Na slici 2 prikazan je Mimic dijagram, a na slici 3 McCabe Thiele dijagrami, pomoću kojih su određeni parametri ekstrakcije. Izabrana koncentracija reagenta 30 vol.% M.5640 sa odnosom O/A faza = 2,79 u ekstrakciji i 2,21 u reekstrakciji obezbeđuje visoku ekstrakciju bakra od 95%.

Sekcija za ekstrakciju je nezavisna tehnološka je-

dinica i u njoj može da se ekstrahuje bakar iz jamskih voda i rastvora elektrolize.

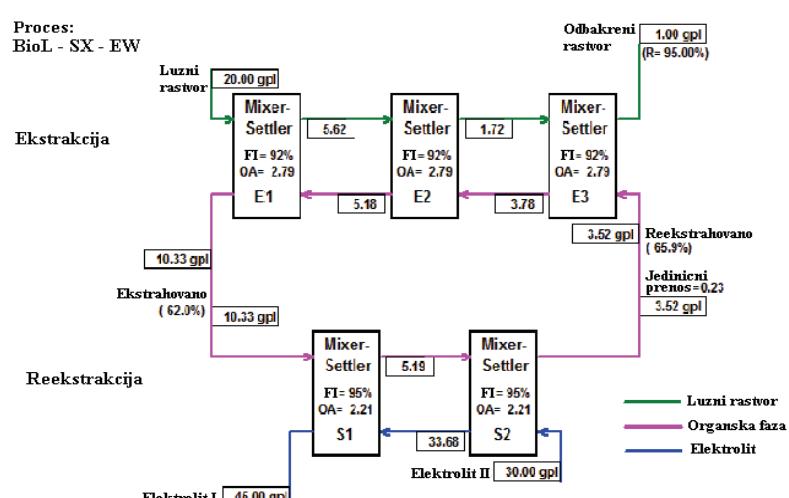
Tehnološki parametri ekstrakcije bakra postupkom tečno-tečnost prikazani su u tabeli 1 i tabeli 2.

Laboratorijski sistem tečne ekstrakcije planiran za ekstrakciju bakra sastavljen je od 7 identičnih mikser setlera – 3 u ekstrakciji, 2 u ispirnoj sekciji i 2 u re-ekstrakciji, sa pratećom opremom za formiranje organske faze i uklanjanje nečistoća.

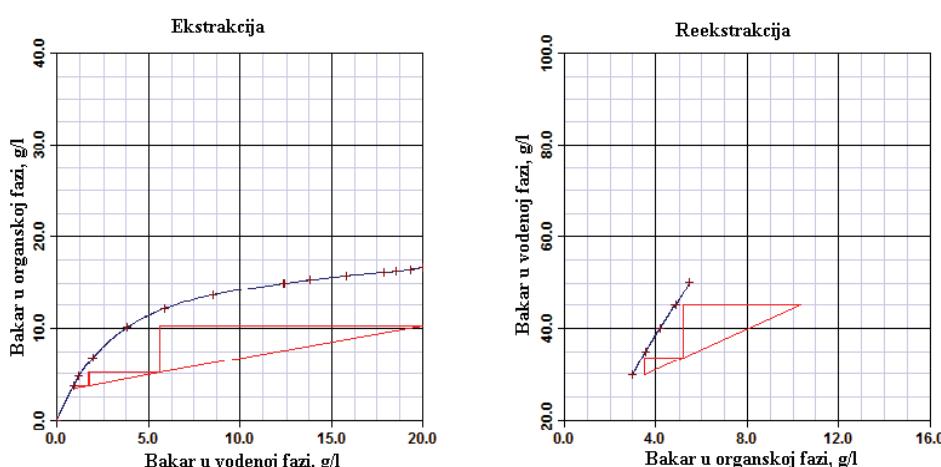
Količina prečišćenog bakronosnog rastvora: 1,4 l/h, 20 g/l Cu.

Elektroliza bakra

Tehnološki parametri Elektroliza bakra pomoću nerastvornih anoda može se opisati kao depozicija bakra iz bakronosnog elektrolita usled prolaska jednosmerne struje. Ukupna reakcija predstavljena je na sledeći način:



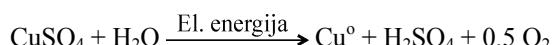
*Slika 2. Mimic dijagram.
Fig. 2. Mimic diagram.*



*Slika 3. McCabe Thiele dijagrami.
Fig. 3. McCabe Thiele diagrams.*

Tabela 2. Količina vodene i organske faze
Table 2. Quantities of aqueous and organic phases

Lužni rastvor		
Sadržaj bakra u rastvoru	20 g/l	
Količina rastvora	6 l/h	
Iskorišćenje bakra	95%	
Potencijalna proizvodnja bakra	2,7 kg/dan	
Ekstrakcija bakra		
Ekstrakcija		Reekstrakcija
Broj stupnjeva	3	2
Odnos faza O:A	2,79	2,21
Odnos faza u recirkulaciji	1	1
Protok ka sekciji		
Ukupan protok ka sekciji	12 l/h	
Specifični protok	2 l/dm ² , h	
Površina jednog taložnika	6 dm ²	
Ukupna površina taložnika	30 dm ²	
Količina organske faze		
U taložnicima		
Procenjeni nivo organske faze	0,5 dm/taložnik	
Količina organske faze	15 l	
U mešaćima		
Vreme kontakta organske faze		
U ekstrakciji	5 min	
U reekstrakciji	5 min	
Radna zapremina		
U ekstrakciji	3 l (3 mešaća)	
U reekstrakciji	2 l (2 mešaća)	
Ukupna količina organske faze		
U ekstrakciji	1,5 l (3 mešaća)	
U reekstrakciji	1 l (2 mešaća)	
U mešaćima i taložnicima	17,5 l	
U rezervoarima i cevovodima	25%	
Ukupno	21,9 l	
Količina Acorga M 5640 (30%)	6,6 l	
Specifična težina ekstragensa	0,96 kg/dm ³	
Težina ekstragensa	6,3 kg	



prema kojoj se bakar taloži na katodi, a kiseonik oslobođa na anodi. Ovaj proces se razlikuje od procesa elektrorafinacije gde se na anodi rastvara bakar, zbog čega se sadržaj bakra u elektrolitu ne menja. U elektrolizi bakra sa nerastvornim anodama sadržaj H₂SO₄ raste, koji se reciklira u procesu ekstrakcije tečno-tečnost [6].

Osnovni tehnološki parametri elektrolize sa nerastvornim anodama prezentirani su u tabeli 4.

Dimenzija elektrolize i proizvodnja bakra izračunata je iz Faradejeve jednačine:

$$G_{\text{Cu}} = 1,186 \text{ g/A} \times 0,84 \times 0,96 \times 2,2 \text{ A/dm}^2 \times 10 \text{ kat.} \times 2 \text{ dm}^2/\text{kat.} \times 24 \text{ h} = 1 \text{ kg/dan}$$

na osnovu koje se određuju električna instalacija, polazne katode, broj čelija i drugo.

PVC elektrolitička čelija opremljena je Ti katodama, Pb/Sn/Ca anodama, ispravljačem naizmenične struje sa električnim razvodom, sistemom za cirkulaciju elektrolita i sve sa pratećom opremom.

Količina ulaznog elektrolita: 1,9 l/h Cu (45–30 g/l)
Cu.

Tabela 3. Sadržaj bakra u vodenoj i organskoj fazi
Table 3. Content of copper in aqueous and organic phases

Stupanj	Ekstrakcija	
	Organska	Vodena
1	10,33	5,62
2	5,18	1,72
3	3,78	1,00
Ulaz u sekciju	3,52	20
Bakar u organskoj fazi	6,81	

Stupanj	Reekstrakcija	
	Vodena	Organska
1	45,00	5,19
2	33,68	3,52
Ulaz u sekciju	30,00	10,33

Tabela 4. Tehnološki parametri elektrolize
Table 4. Technological parameters of electrowinning

Tehnološki parametar	Vrednost parametra
Dnevna proizvodnja bakra	1 kg/dan
Elektrolit u elektrolizu	45 g/l Cu, 167 g/l H ₂ SO ₄
Elektrolit iz elektrolize	30g/l Cu, 190 g/l H ₂ SO ₄
Katodna gustina struje	220 A/m ²
Dimenzija katoda	100 mm×100 mm
Osno rastojanje anoda	30 mm
Broj anoda/katoda u čeliji	9/10
Katodni periodi rada	5 dana
Temperatura elektrolita	60 °C

ZAKLJUČAK

Procesima bioluženja mogu se tretirati kompleksni koncentrati bakra koji su neprihvatljivi za procese topanja iz razloga plaćanja penala zbog zagađenja životne sredine. Neki od tih elemenata zbog kojih se naplaćuju kazne je Zn, koji se rastvara postupkom bioluženja, proizvodi i prodaje. Bioluženjem se mogu tretirati koncentrati koji sadrže As koji se nakon rastvaranja taloži kao feri-arsenat koji se odlaže i ne čini ekološku štetnost. Bioluženjem se ne stvaraju štetni gasovi. Bioluženjem se mogu tretirati koncentrati sa nižim sadržajem bakra. Ovo omogućava veće iskorišćenje bakra u procesu flotacije ruda bakra. Bioluženjem se mogu tretirati koncentrati u cilju proizvodnje katodnog bakra kapaciteta 20000 t/god. i više. Bioluženje koristi konvencionalne procese solventne ekstrakcije i elektrolize i ova tehnologija je široko primenjena u proizvodnji zlata.

Iz tog razloga je u ovom radu opisano opitno postrojenje za biohidrometaluršku proizvodnju bakra iz koncentrata bakra RTB Bor.

LITERATURA

- [1] European Union, Sixth Framework Programme, Priority 3, Biotechnology for Metal Bearing Materials in Europe (BioMinE) 2004–2008.
- [2] A.R. Colmer, M.E. Hinkle, Science **106** (1947) 25–256.
- [3] J.O. Marsden, Pressure leaching of copper concentrates, Phelps Dodge Corporation, 2004.
- [4] M. Stott, H. Watling, P. Franzmann, Miner. Eng. **13** (2000) 1117–1127.
- [5] R.J. Spence, Extractant considerations in copper SX/EW, Avecia Metal Extraction Product, 3259 East Harbour drive, Suite 100, Phoenix, Arizona.
- [6] G.A. Kordosky, J. South African Inst. Mining Metal. **102** (2002) stranice.

SUMMARY

PILOT PLANT FOR BIOHIDROMETALLURGICAL PRODUCTION OF COPPER

Vesna T. Conić¹, Vladimir B. Cvetkovski¹, Milovan D. Vuković², Milena V. Cvetkovska³

¹Institute for Mining and Metallurgy Bor

²University in Belgrade, Technical Faculty Bor

³Faculty of Chemistry, University in Belgrade

(Professional paper)

In this work, technical and technological characteristics of pilot plant for biohydrometallurgical production of copper financed by Ministry of Science and Environment Protection of Serbia, in the frame of capital providing for scientific research for the period 2006–2008 is presented. Presented within this project is the contribution and capability of the Institute for Mining and Metallurgy Bor to carry out the Fp6 IP project: “Biotechnology for Metal Bearing Materials in Europe (BioMinE)”. In the pilot plant, processes such as: microbiological leaching, pressures oxidation, chemical purification of solutions, solvent extraction and electrowining of copper were carried out. Bioleaching can treat complex copper concentrates which are either unacceptable to smelting or attract high penalties. Some of the elements penalized in smelting (for example zinc) are dissolved in the bioleach process and can be recovered for sale. This may often allow an increased recovery of a few percent in the production of the copper concentrate. Bioleaching can be used in either small or large cathodic copper production from copper concentrate. Bioleaching uses conventional upstream and downstream process technology and the unit operation itself has been proven in the gold industry. For these reasons, this work describes the pilot plant for biotechnological production of copper from RTB Bor resources.

Key words: Microbiological leaching • Pressures oxidation • Chemical purification of solutions • Solvent extraction • Electrowining • Copper
Ključne reči: Mikrobiološko luženje • Oksidacija pod pritiskom • Hemijsko prečišćavanje rastvora • Solventna ekstrakcija • Elektroliza • Bakar