

利废工艺

大宝山废矿堆铜矿细菌浸出铜的研究*

李宏煦,邱冠周,胡岳华,柳建设,徐兢

(中南工业大学矿物工程系,湖南 长沙 410083)

摘要:对大宝山野生细菌进行了调查,并对废矿堆铜矿石进行了多元素及化学物相分析,应用驯化的菌株对矿样进行浸出铜的试验研究,研究表明,在不加催化剂的情况下,A矿样浸出25d,铜浸出率达25%,B矿样浸出10d,铜浸出率达79%。对浸出过程的机理研究证实了细菌对铜矿物的氧化分解作用。

关键词:细菌;废铜矿;浸出

中图分类号:TF111.31 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2000)05-0031-04

微生物浸矿技术是近年来发展起来的一门新技术,具有极大的潜在应用价值和广阔的前景^[1,2],它因成本低、易操作、工艺流程短、无污染等优点而深受国内外重视,为回收废石及低品位矿石中有价元素提供了新的途径。广东大宝山有限公司经营的矿床蕴藏有丰富的铜矿,金属铜总量达60多万t。目前,一期开采采用露天开采方式,二期开采也将于近期投产,开采过程中剥离或掘进产出大量低品位矿石及废石,回收其中的铜既可使铜资源有效利用,又可解决矿区的环境污染,具有重要的实际意义。针对上述情况,本研究应用大宝山野生细菌的驯化菌株对废石和低品位矿进行了生物浸出处理,以期在现场堆浸提供依据。

1 材料与方法

1.1 矿样性质

A、B矿样均在大宝山矿区现场废石堆

上采取,经破碎、缩分、筛析、磨矿后进行多元素及化学物相分析,结果见表1~2。由表1可知矿样含铜较高,回收价值大,由表2可知A矿样主要以原生硫化矿为主,占有率为87%,而B矿样以次生硫化矿为主,占有率为90%,可见A矿较B矿难以浸出。

表1 矿样的化学成分/%

项目	Cu	Fe	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	SiO ₂
A矿样	0.78	23.11	1.49	4.05	10.71	10.50	45.37
B矿样	1.35	36.49	0.29	0.07	0.36	33.52	20.17

表2 矿样铜的化学物相

项目	原生硫化铜/%	次生硫化铜/%	游离氧化铜/%	结合氧化铜/%	总铜量/%
A矿样	0.724	0.0712	0.0178	0.0206	0.834
B矿样	0.037	1.18	0.041	0.047	1.31

1.2 浸矿细菌的采集、培养、驯化

浸矿细菌为T.F菌,属化能自养菌,好氧、嗜酸。大宝山矿区细菌生态资源调查结果

* 国家自然科学基金杰出青年基金(59925412)

收稿日期:1999-10-19

作者简介:李宏煦,(1971—),男,中南工业大学矿物工程系生物选矿专业博士研究生,从事生物选矿、资源综合利用、分离工程和电化学研究

如表 3 所示。由表 3 可知风井口及 1 号井 617 段 T.f 菌数量较多,适于培养。用 9K 培养基培养,分离出纯种后,加入有一定灭菌矿样的蒸馏水中,用 H_2SO_4 调 pH 至 2.0,继续培养,从而得到适应性强的驯化菌株。培养方法采用静态、动态及充气培养,每次当培养液中 T.f 菌达 10^7 以上,转接 10 次以上后可驯化出性能优良、适于大宝山矿浸出的 T.f 纯菌。菌数测定方法为:将待测菌液适当稀释后,用血球计数器在 400×600 显微镜下直接计数。通过培养、筛选、驯化,比较可知,风井口矿坑水中的菌株较 1 号井 617 段矿坑水中菌株的性能优良。

表 3 矿区不同取样点野生细菌生长情况

取样点	1	2	3	4	5	6
原始 pH	2~3	2~3	~4.5	~4.5	~4.5	~5
细菌浓度 细菌数/mL	$10^4 \sim 10^5$	$10^4 \sim 10^5$	$<10^4$	$<10^4$	少量	少量

注:1—风井口,2—1 号 617 段,3—3 号洞口,4—副井口,5—尾砂坝头,6—槽对坑坝中段。

1.3 浸矿方法

在锥形瓶中加入一定量上述矿样,接入适量菌种,用 $1:1 H_2SO_4$ 调节 pH=2,置于恒温振荡器中振荡浸出,温度 $30^\circ C$,转速 280r/min。

2 结果与讨论

细菌浸矿的效果与很多因素有关,根据矿石性质及今后现场工业试验的要求,试验主要考察了接种量、固液比(矿浆浓度)、时间对细菌浸矿的影响。试验结果如下:

2.1 接种量对浸出率的影响

当矿量 100g,固体浓度 10%,初始 pH=2,其他条件不变,接种量不同的情况下,浸出 10d,考查其对浸出率的影响,试验结果见图 1。结果表明,在接种量为 5%~20% 范围内,随着接种量的提高浸出率增大,但影响不大,综合考虑接种量以 10% 为宜。对于 A 矿浸出 10d 浸出率只有 10% 左右,而 B 矿可达 80%,可见对于 B 矿浸出 10d 基本可以达到

目的,这是因为 A 矿铜矿物主要以原生硫化物为主,其结晶完善难以氧化,而 B 矿铜矿物主要以次生硫化物及氧化物形式存在,易于被细菌氧化。

2.2 浸出率与浸出时间的关系

其他条件同上,接种量 10%,浸出 25d,考查浸出时间对浸出率的影响,结果见图 2。由图可见随着浸出时间的延长,浸出率稳步提高,对于 A 矿,浸出 25d,浸出率达 25%,对 B 矿,浸出时间 10d,浸出率可达 79%,再延长浸出率提高并不大,可见对于 B 矿,浸出 10d 即可。要提高 A 矿浸出率,需延长浸出时间、或采取加入催化剂等手段。

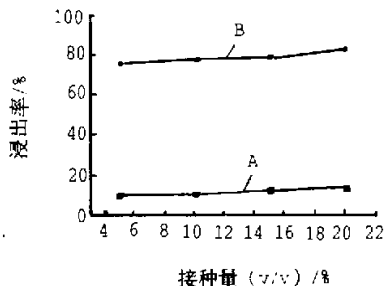


图 1 接种量对浸出率的影响

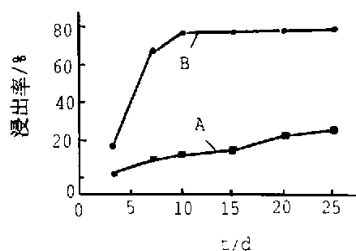


图 2 浸出率与时间的关系

2.3 固体浓度对浸出率的影响

其他条件同上,浸出 25d,考查固体浓度对浸出率的影响,其结果见图 3。由图可知,随着固体浓度的提高,浸出率有所下降,这与浸出动力学有关。但在 5%~20% 间变动时,对浸出率的影响并不很明显。

2.4 浸出过程液体中菌数的变化

浸出过程中测定液体中菌数的变化,当矿量 100g、固体浓度 10%、接种量 10%、初

始 pH=2 时,液体中菌数随时间的变化如图 4,由图 4 可见,A 矿浸出液中菌数随着时间的延长稳步增加。而 B 矿浸出液中,10d 前菌数增长较快,之后菌数不再增长,可见细菌在浸矿过程中的生长与浸出率基本同步,这与细菌对环境的适应及营养的需求和对离子的耐受力有关。

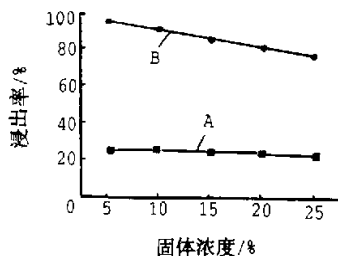


图 3 固体浓度对浸出率的影响

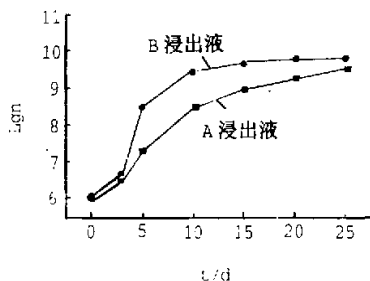


图 4 浸出过程中细菌的生长曲线

2.5 浸出液 pH、电位的变化

定期测定浸出液 pH 值及电位,结果见图 5~6。由图 5、图 6 可见,随着浸出时间的延长,浸出液 pH 值逐渐下降,电位逐步上升。这是由于氧化亚铁硫杆菌是产酸细菌,随着浸出的进行及细菌的生长,矿石中金属离子的浸出,溶液 H^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子增加,故使溶液 pH 下降、电位上升。而电位在浸出前期有所下降,可能是由于浸出前期接种浸出液中 Fe^{3+} 氧化浸出矿中的硫化物, Fe^{3+} 变为 Fe^{2+} 所致^[2]。

2.6 X 射线衍射结果分析

对 A、B 矿样进行了 X 射线衍射分析,其结果表明,两种矿样均以石英和黄铁矿为主。A 样有黄铜矿,此外含有少量其他含硫化物

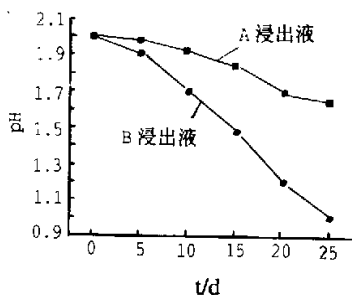


图 5 浸出过程中浸出液 pH 的变化

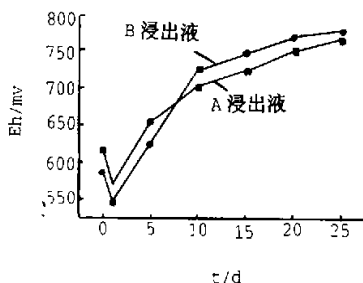


图 6 浸出过程中浸出液电位的变化

物。而 B 样黄铜矿较少,主要以辉铜矿为主。这和元素分析结果是一致的。由分析结果可知,此类矿可用细菌浸出。浸矿结果说明了这点。从衍射结果还可看出,A 矿浸出渣样中黄铁矿及黄铜矿均有减少,说明细菌氧化分解了黄铜矿及黄铁矿。

3 结 论

1. 化学物相、化学多元素分析表明,A 矿中含有黄铜矿、黄铁矿,B 矿中含黄铁矿,铜矿物以辉铜矿为主,二者均可用细菌氧化浸出。由于 A 矿中铜矿物以原生硫化铜为主,而 B 矿中铜矿物以次生硫化铜为主,故 B 矿较 A 矿易浸出。

2. 对大宝山野生细菌资源的调查及培养、筛选、驯化研究认为,驯化 T. f 菌适于浸矿。浸出试验结果表明,当接种量 10%,固体浓度 10%,溶液初始 pH=2.0,菌种采用驯化的氧化亚铁硫杆菌浸矿,B 矿浸出 10d 浸出率可达 79%,A 矿浸出 25d 浸出率可达 25%,此效果达到了国外同等水平^[3]。

3. 随着浸矿过程的进行,浸出液中细菌数量增加,浸出液 pH 值下降、电位上升。

4. X 射线分析研究表明,含铜结晶物质被氧化分解,黄铜矿、黄铁矿及其他铜的结晶物衍射峰明显降低,说明有大量 Cu 和 Fe 被浸出。

[参 考 文 献]

- 1 R. W. Smith, M. Mmisra and J. Dubel, Minerals Eng., 1991, 4(7~11): 1127~1141
- 2 H. Sakaguchi et al., Appl. Environ. Microbiol., 1976, 31: 7~16
- 3 K. K. Dwivedy and A. K. Marhur, Hydrometallurgy, 1995, 38: 99~109

Bacterial Leaching of Dabaoshan Discarded Copper Ore

LI Hong-xi, QIU Guan-zhou, HU Yue-hua

LIU Jian-she, XU Jing

(Central South University of Technology, Changsha, Hunan, China)

Abstract: The wild bacteria resources are investigated. The elementary and phase analysis of Dabaoshan's discarded copper ores are performed. The experiments of extracting copper from Dabaoshan's discarded copper ores and are proceeded with trained strains. The results show that the copper leaching rate of B mine sample is up to 79% after 10 days and the leaching rate of A mine sample is 25% after 25 days, The study on the mechanism of leaching process has verified the oxidation and decomposition effect of bacteria on the copper minerals.

Key words: Bacteria; Discarded copper mineral; Leaching