

低品位含铜废石生物浸出试验研究

范道焱¹, 伍赠玲^{1,2}, 谢洪珍¹, 王梅君¹

(1. 厦门紫金矿冶技术有限公司, 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 福建 厦门 361101; 2 福州大学紫金矿业学院, 福建 福州 350108)

摘要: 内蒙古某低品位含铜废石平均含铜 0.16%, 其中原生硫化铜占 79.38%, 次生硫化铜占 14.17%。采用生物柱浸-萃取-电积工艺进行铜回收试验研究。对浸出生物种群、矿石粒度、柱浸温度等条件进行试验研究, 试验结果表明: 在矿石粒度 50 mm 以下保持柱浸体系温度为 40℃ 下, 采用 ZJ 微生物菌种进行滴淋浸出 185 d, 浸出率可以达到 27.34%。采用生物柱浸-萃取-电积工艺的综合回收率大于 27.20%。浸出液经萃取-电积获得的阴极铜符合国家标准。

关键词: 含铜废石; 黄铜矿; 生物浸出; 微生物菌种

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.02.024

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 02-0115-06

目前铜矿生物浸出的对象大多是以辉铜矿、铜蓝等易被细菌浸出的铜矿石为主, 而储量最丰富的矿石是以黄铜矿为主的原生铜矿, 其所含的铜储量占世界铜储量的 70% 以上, 所以研究低品位含铜废石的生物浸出技术及应用具有重要的理论价值和实践意义。生物浸出 (Bio-hydrometallurgy)^[1-2], 通常也称生物氧化, 是指利用某些微生物对含有有价金属的矿物进行氧化, 有价金属以离子状态被浸取的过程。目前国内应用生物浸出提铜工艺已投入产业化的有江西德兴铜矿、福建紫金山低品位铜矿、西藏玉龙铜矿以及广东梅州低品位铜矿生物冶金国家高技术工程示范项目等。

1 矿石性质分析

对某矿区采取的岩心样品矿石进行破碎到相应粒度, 混匀缩分制备试验样和分析样, 多元素分析结果见表 1, 铜的物相分析结果见表 2, 工艺矿物学分析结果见表 3。

表 1 样品矿石主要化学元素分析结果 /%

Table 1 Main chemical analysis of ore samples

Cu	S	Mo	Fe	SiO ₂	Mg	As	Al ₂ O ₃	CaO	其他
0.16	1.50	0.012	1.77	70.25	0.32	0.10	17.50	0.87	7.52

表 2 样品矿石 Cu 物相分析结果

Table 2 Analysis results of the sample Cu phase

占比	自由 氧化铜	结合 氧化铜	次生 硫化铜	原生 硫化铜	合计
含量 /%	0.003	0.005	0.023	0.127	0.16
分布率 /%	2.05	3.11	14.47	79.37	100.00

表 3 样品矿石工艺矿物学分析结果

Table 3 Process mineralogy analysis results of the sample ore

矿物	黄铜 矿	砷黝 铜矿	辉铜 矿	铜蓝	黄铁 矿	辉钼 矿	铁氧 化物
含量 /%	0.44	0.033	< 0.01	< 0.01	2.51	0.018	0.58
矿物	碳酸 盐	绢云母	钾长 石	斜长 石	石英	粘土 矿物	其他
含量 /%	1.12	16.22	21.82	12.80	43.17	0.64	0.63

由表 2 可知, 该矿石中铜主要以原生硫化铜的形式存在, 占 79.37%, 其次是次生硫化铜, 占 14.47%, 少量自由氧化铜、结合氧化铜。

由表 3 可知, 该样品中的金属矿物主要有黄

收稿日期: 2017-12-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51504071)

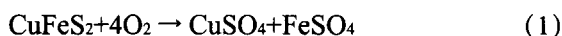
作者简介: 范道焱 (1985-), 男, 工程师, 主要从事冶金技术研究工作。

铜矿, 少量砷黝铜矿, 微量辉铜矿及铜蓝; 非金属矿物有石英、绢云母、长石等, 耗酸脉石较少, 细菌循环浸出会产生过量的酸和铁的累积。

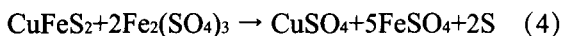
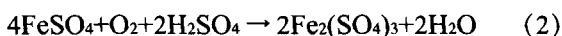
2 试验部分

2.1 黄铜矿生物浸出机理

1964 年, Silverman 和 Ehlich^[3] 提出了两种著名的金属硫化物的生物浸出机制: 直接作用和间接作用。直接作用是指细菌附着于矿物表面与矿物中的硫化矿物直接发生氧化作用, 使矿物中的有价金属元素被溶解出来的过程:



间接作用是指细菌与矿物作用过程中产生的中间产物, 如硫酸高铁、硫酸及其它有机酸、过氧化物等溶解矿石过程中 Fe^{2+} 在细菌作用下又被氧化成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 作为氧化剂将硫化矿氧化分解的过程:



间接作用与直接作用的主要区别在于, 间接作用过程中有 Fe^{3+} 的参与, 细菌不需要与黄铜矿直接接触, 只是促进 Fe^{3+} 的再生。Brierly, Majima、Hirato、Mcdonald 和 Boon 等的研究都认为 Fe^{3+} 是硫化矿浸出的关键因素, 这也很好的论证了细菌浸矿的间接作用观点

联合作用就是指细菌浸矿过程中既有细菌的直接氧化作用, 又有 Fe^{3+} 、 H_2SO_4 等的间接侵蚀作用, 有时以直接作用为主, 有时以间接作用为主, 两种作用的贡献都不可排除。

2.2 细菌培育与驯化

对废石堆场不同矿坑采集的水样 KKS-1、KKS-2 以及厦门紫金矿冶技术有限公司试验室保存的菌种 ZJ-1、ZJ-2 进行细菌数量的测定, 结果见表 4。

表 4 废石堆场矿坑水细菌与 ZJ 菌种浓度对比

Table 4 The contrast between the bacterial concentration of a waste rock and the concentration of ZJ

项目	KKS-1	KKS-2	ZJ-1	ZJ-2
铜浓度 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.058	0.061	<0.001	<0.001
原始 pH 值	3.35	3.46	1.58	1.65
细菌数量 / ($\text{个} \cdot \text{mL}^{-1}$)	<104	<104	107 ~ 108	107 ~ 108

由表 4 可以看出, 废石堆场内部已经有部分矿石开始氧化, 废石堆场矿坑水产生的细菌浓度稀少, 矿坑水 pH 值偏高, 不是最适合浸矿微生物的生长环境, 由此可以推测该矿坑水产生的微生物浸矿效率比较低。

首先吸取 30 mL 的矿坑水样加入到装有 70 mL 的 9K 培养基的锥形瓶中, 置于恒温水浴振荡器中, 在 40℃ 条件下振荡培养。按同样的方法逐次减少接种量进行转移培养。经过 3~5 次反复转移培养后, 再按同样的方法培养并加入溶液质量的 5% 样品粉末矿石进行 3~5 次的适应性驯化, 以增强细菌的生长能力和繁殖能力等^[4-5]。9K 培养基其主要成分和各浓度见表 5。

表 5 9K 培养基配方

Table 5 9k cultivation formula

9K 培养基成分	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	K_2HPO_4	KCl	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
浓度 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	44.2	3	0.5	0.5	0.1	0.01

2.3 生物浸出试验

第一组试验将矿石粒度为 -30 mm、-50 mm 和 -100 mm 的矿石分别加入带有加热保温 (40℃) 的柱体内, 进行矿石粒度对比浸出试验; 第二组试验将矿石 -50 mm 装入生物柱体内, 控制温度分别为 40℃、30℃、常温 (约 20℃), 进行温度对比试验研究; 第三组试验是通过 -50 mm 的柱滴淋不同菌种的菌液以及无菌酸浸加温和无菌常温对矿石浸出率的对比试验。

(1) 柱浸准备, 首先在浸出柱底部铺一层耐酸的厚纱布, 再在纱布上铺上鹅卵石, 然后装入相应粒度的矿石。装矿时尽量均匀, 避免各种粒度矿石产生自然分级及偏析, 影响矿层渗滤性或

产生沟流以及矿石的浸出。矿石装至顶部应尽量使其平整，再在矿层表面铺上纱布，以利于浸取剂均匀分配。

(2) 酸洗布液，装好后先用 pH 值为 1.8 的硫酸溶液进行预处理，将矿石充分润湿并中和矿石中的碳酸盐等碱性矿物，滴淋速度为 $10 \sim 12 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ ，酸洗预处理过程中柱下浸出液若 pH 值大于 1.8 后用 50% 质量浓度的硫酸调节浸出液 pH 值到 1.5，直到柱下浸出液 pH 值稳定在 1.5 ~ 1.8，开始接入培养好的菌液。

(3) 柱浸过程控制，定期监测 pH 值、Eh 和检测铜、铁离子的浓度。当 Cu^{2+} 浓度大于 1 g/L 时进行柱下浸出液开路处理，并添加无铁 9 K 培养基。

(4) 细菌活性检测，在柱浸过程中通过定期检测浸出溶液中细菌的浓度（个/mL）来判断柱浸内部附着在矿石表面的细菌活性。

(5) 在柱浸结束后停止滴淋菌液，再用 pH 值为 1.8 的硫酸溶液洗柱 24 h，再用自来水洗柱，直到柱下浸出液 $\text{pH} > 6$ ，尾渣烘干，制备分析样品。

3 结果与讨论

3.1 浸矿菌种的选择

浸矿微生物一般为化能自养菌^[6-7]，它通过氧化无机物获得能量，消耗氧气，并吸收无机营养盐，同时固定空气中的 CO_2 而生长，许多嗜酸化能自养微生物可以氧化硫化矿并浸出金属离子，浸矿的主要行为是通过氧化 Fe^{2+} 及元素硫等一系列作用来氧化硫化矿。

将 KKS-1、KKS-2、ZJ-1、ZJ-2 进行 10% 转接扩培添加 9 K 培养基，置于 40°C 恒温水浴振荡器中培养，每间隔 8 h 监测其细菌数量的变化，结果见图 1。

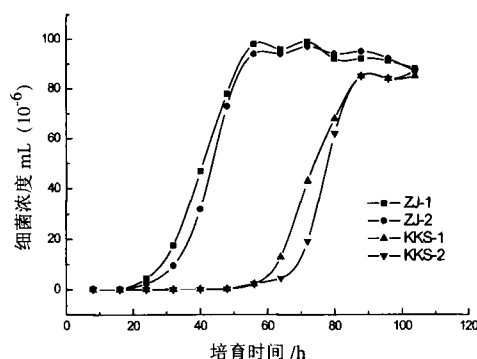


图 1 细菌数量与培养时间关系

Fig. 1 The number of bacteria is associated with the cultivation of time Relationship between The number of bacteria and the cultivation time

由图 1 可以看出在同等转接量的情况下，ZJ-1、ZJ-2 的细菌数量在 50 h 左右就增长到 108 个/mL，而 KKS-1、KKS-2 则要 90 h 左右才能增长到 108 个/mL。在细菌在生长过程中，主要以氧化亚铁硫杆菌不断的氧化 9 K 培养基中的二价铁离子来提供能量，细菌在繁殖过程中经过诱导期、缓慢生长期、指数生长期和稳定生长期，细菌数由 104 个/mL 数量级增长到 108 个/mL 数量级。在时间上说明 KKS 细菌的繁殖能力较差。

通过将 KKS-1、KKS-2、ZJ-1、ZJ-2 进行 10% 转接同时加入 5% 的矿粉（P80 74 μm ），置于 40°C 恒温振荡器中培养，每隔 1 d 监测其还原氧化电位，结果见图 2。

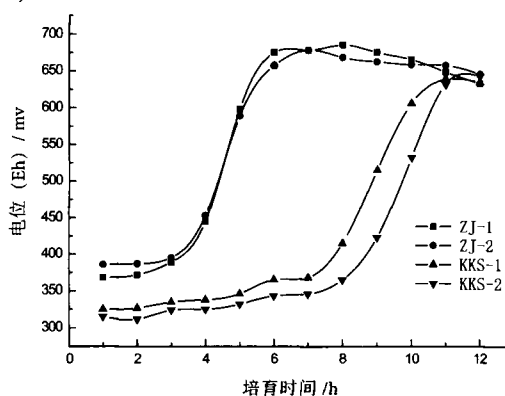


图 2 细菌浸矿电位与时间关系

Fig. 2 Relationship between bacterial leaching potentials and time

由图 2 可以看出 ZJ-1、ZJ-2 在 6 天左右还原氧化电位上升到 600mV 以上, 而 KKS-1、KKS-2 经过 11 天左右电位才升到 600 mV 以上, 所以综合细菌数量的增长和浸矿电位的上升快慢可以判断, KKS 产生的微生物氧化 Fe^{2+} 和硫元素的能力劣于 ZJ 保存的微生物菌种, 所以目前的 KKS 微生物菌种还不适合用于该低品位含铜废石的生物浸出。

综上对 ZJ 和 KKS 的微生物菌种对比试验分析来看, ZJ 菌种的繁殖能力和对该含铜废石的浸矿效果都优于 KKS 菌种, 所以在柱浸试验中主要采用 ZJ-1 菌种进行浸出试验, 同时也进行 KKS-1 菌种的浸矿对比。

3.2 黄铜矿生物浸出的影响因素

黄铜矿在生物柱浸过程中铜的浸出速率受到多种因素的影响, 这些因素包括矿石粒度、柱浸内温度、菌液的氧化还原电位和 pH 值、微生物种类以及一些金属离子等。本文主要从矿石粒度、柱浸内温度、微生物种类对黄铜矿浸出速率的影响进行研究。

3.2.1 矿石粒度对生物浸出的影响

综合考虑破碎成本和矿石浸出率的关系, 以及试验室条件限制等各方面原因我们对该含铜废石进行 30 mm、50 mm、100 mm 粒度以下的生物柱浸试验。

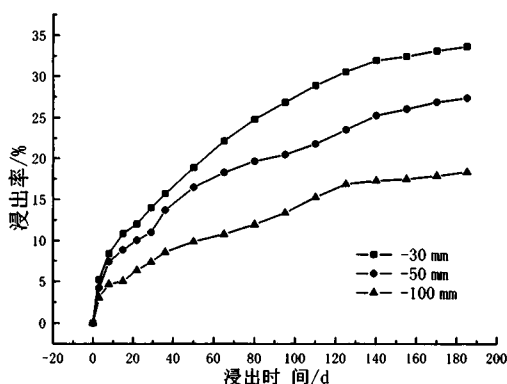


图 3 不同矿石粒度的浸出率与浸出时间的关系

Fig. 3 Relationship between leaching rate of different ore granularity and leaching time

由图 3 可以看出, 该矿石粒度在 -30 mm 下浸出 185 d, 浸出率可以达到 33.64%, -50 mm、-100 mm 浸出 185d 浸出率分别只有 27.34% 和 18.31%。其

主要原因有以下几点: (1) 矿石破碎粒度越细, 铜矿物单体解离和暴露的程度也越大, 浸取液与目标矿物接触的可能性越大, 铜矿物的溶解速率也越快; (2) 矿石破碎粒度越细, 增大了矿石的比表面积, 细菌吸附在矿石表面的数量越多。一方面促进了铜的浸出, 另一方面为细菌生长繁殖提供了所需的矿物质, 使细菌加速繁殖生长。因此在不影响矿石渗透的情况下 (该废石含泥量小, 脉石主要为石英, 渗透性好) 矿石粒度越细越有利于提高铜的浸出速率。

3.2.2 温度对生物浸出的影响

黄铜矿作为一种原生硫化铜矿物, 铜矿的晶格能高达 17500 kJ, 而较为容易被生物浸出的辉铜矿的晶格能只有 2935kJ^[8], 黄铜矿在生物浸出反应过程中需要很大能量去破坏铜矿物自身的晶格结构才能浸出铜。此外, 在黄铜矿的生物浸出过程中还容易发生钝化现象^[9-10], 即在浸出一段时间后黄铜矿的浸出反应非常缓慢, 铜被溶出的也非常的少。

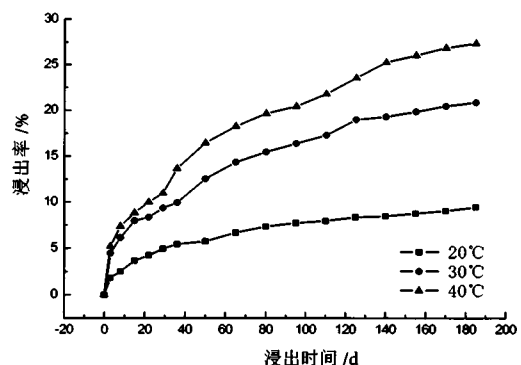


图 4 不同温度下铜浸出率和浸出时间的关系

Fig. 4 Relationship between copper leaching ratio and leaching time in different temperature

由图 4 在中可以看出, 在 -50 mm 粒度下经过 185 d 的浸出, 温度越高浸出效率越快, 40°C 下浸出率为 27.34%, 而 30°C 和常温 (20°C) 分别只有 20.81% 和 9.45%, 这是因为在此温度范围内温度越高黄铜矿的反应速率越快, 并且在较高的温度下可以有效的减缓或抑制黄铜矿的钝化, 使其不易生成阻碍反应继续进行的钝化层。

3.2.3 微生物菌种对生物浸出的影响

从矿石性质分析中可以知道该矿石属于低铜硫比、耗酸物质少, 浸出过程中将产生过量的硫酸, 溶液的 pH 值会随时间而降低。由于该废石堆矿坑水 pH 值在 3.4 左右, 产生的微生物菌种并不完全

适合在低 pH 值环境下进行生长繁殖；而 ZJ 菌种是从紫金山堆浸液（pH 值 1.3~1.8）经过不断驯化后保存下来的，已经适应较低 pH 值环境下的生长。浸矿对比结果见图 5。

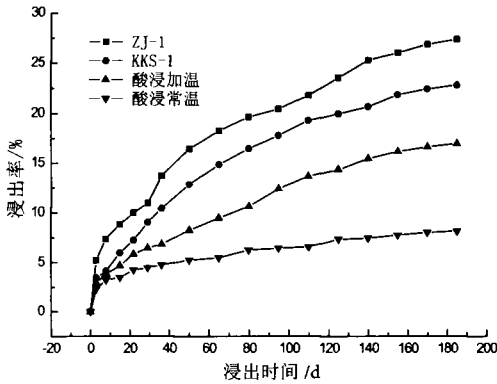


图 5 不同菌种的铜浸出率与浸出时间的关系
Fig .5 Relationship between the copper leaching rate of different species and the time of leaching

由图 5 可以看出在同等条件下，浸出 185 d，滴淋 ZJ 菌液可以浸出 27.34%，而滴淋 KKS 菌液浸出率只有 22.81%，而未添加菌液加温到 40℃ 的浸出率为 16.95%，未加温直接酸浸的浸出率只有 8.15%。说明了在该矿石浸出过程中细菌加快了浸出速度，有效的提高了矿石的浸出率，同时也验证了温度对黄铜矿生物浸出具有促进作用。

3.3 生物浸出液萃取 - 电积试验

生物浸出液采用二级萃取、一级反萃、反萃富铜液电积，结果见表 6，阴极铜质量分析见表 7。

表 6 萃取 - 反萃试验结果
Table 6 Extractive and anti-extractive results

名称	Cu 的质量浓度 / (g·L ⁻¹)				Cu 萃取率 %
	萃取原液	萃余液	载铜有机相	反萃液	
萃取	1.08	0.03	1.05		97.2
反萃	载铜有机相	空载有机相		反萃液	Cu 反萃率 %
	1.87	0.14		32.6	92.5

表 7 阴极铜品质分析结果 /%
Table 7 Cathode copper quality analysis

元素	Cu	Fe	P	Ni	Pb	As	Bi	S	Zn	Sb
产铜	99.98	0.002	0.0005	0.001	0.001	0.001	0.0001	0.002	0.001	0.001
标准	≥ 99.95	≤ 0.0025	≤ 0.001	≤ 0.002	≤ 0.002	≤ 0.0015	≤ 0.0005	≤ 0.0025	≤ 0.002	≤ 0.0015

由表 6 和表 7 可以得出该低品位含铜废石生物浸出液采用萃取 - 电积过程中铜的萃取率可以达到 97.5%，反萃率可以达到 92.5%，阴极铜质量符合国家标准。萃余液循环利用，浸出液最终回收率将大于 99.5%，根据 -50 mm 生物浸出 185 d 可以浸出 27.34% 得出采用生物柱浸 - 萃取 - 电积工艺的综合回收率大于 27.20%。

4 结 语

(1) 内蒙古某低品位含铜废石中铜品位平均为 0.16%，其中原生硫化铜占 79.38%，大部分铜矿石为黄铜矿，少量砷黝铜矿，微量辉铜矿及铜蓝。

(2) 内蒙古某含铜废石堆场矿坑水产生的微生物菌种活性较弱、繁殖能力较差，不适宜直接用于该含铜废石的生物浸铜试验。

(3) 通过对该含铜废石进行的柱浸试验可以得出：黄铜矿的浸出速率受到多种因素的影响，其中温度、矿石粒度和微生物菌种在该低品位铜矿石生物柱浸中影响非常大；在 -50 mm，保持堆内温度不低于 40℃ 时采用 ZJ 微生物菌种作为浸取剂可以在 185 d 内获得 27.34% 的浸出率，生物柱浸 - 萃取 - 电积工艺的铜综合回收率大于 27.20%，阴极铜质量符合国家标准。

参考文献：

[1] 袁明华, 李德, 普仓凤. 低品位硫化铜矿的细菌冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.

[2] 杨显万, 邱定藩. 湿法冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.

[3] Silverman M P, Ehrlich H L. Microbial formation and degradation of minerals[J], Advances in Applied Microbiology, 1964(6): 153-206.

[4] 黎维中, 彭晓华. 德兴铜矿废石堆浸方法优化研究与实践 [J]. 湿法冶金, 1999, 1(69): 29-32.

[5] 温健康, 阮仁满. 含砷低品位硫化铜矿生物柱浸试验 [J]. 北京科技大学学报, 2008, 2(30): 120-125.

[6] 刘文彦. Alicyclobacillus spp. 应用于黄铜矿生物浸出的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2014.

[7] 潘颖丹. 黄铜矿细菌浸出机理研究及其过程控制 [D]. 东北大学, 2012.

[8] Habashi F. Chalcopyrite. Its Chemistry and Metallurgy[J]. 1987. 21(5): 78-79.

[9] Tshilombo A F. Mechanism and kinetics of chalcopyrite passivation and depassivation during ferric and microbial leaching[D]. University of British Columbia, 2004.

[10] Hackl R P, Dreisinger D B, Peters E, et al. Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media[J]. Hydrometallurgy, 1995, 39(1): 25-38.

(下转 97 页)

(3) 碱度为 0.9, $\omega(\text{FeO})$ 为 15% 的高炉渣在铜冷却壁表面冷却过程中存在元素偏析现象, 表面比较光滑的部位容易聚集 Al 元素和 Si 元素。表面比较粗糙的部位比较容易聚集 F 元素和 Fe 元素。

参考文献:

- [1] 黄希祜, 钢铁冶金原理 [M]. 3 版. 北京: 冶金工业出版社, 2005. 211.
- [2] 魏丽, 我国高炉使用铜冷却壁 10 年来的回顾 [J]. 炼铁, 2012, 31 (3): 13-15.
- [3] 刘景瑞, 为航宇, 胡文强, 等. 邯钢 5 号高炉稳定渣皮生产实践 [J]. 炼铁, 2011, 30 (6): 23-24.
- [4] 刘云彩, 高炉渣皮脱落分析 [J]. 中国冶金, 2014, 24(12): 32-35.
- [5] 张建良, 王志宇, 焦克新, 等. 高炉炉缸耐火材料抗渣侵蚀性及挂渣性 [J]. 钢铁, 2015, 50 (11): 27-31.
- [6] 张芳, 安胜利, 罗果萍, 等. 高炉初渣及中间渣软熔性质的研究 [J]. 钢铁钒钛, 2014, 35 (5): 98-102.
- [7] 张士举, 胥有利, 谢金洋, 等. 高炉渣主要组分对其熔化特性及黏度的影响 [J]. 有色金属工程, 2016, 6(6): 50-54.

Experimental Research on the Stability of Blast Furnace Slag Skull by Ferrous Oxide and Basicity

Guo Jiang, Li Rong, Niu Haiyun

(Jiyuan Vocational and Technical College Department of Metallurgical and Chemical Engineering, Jiyuan, Henan, China)

Abstract: In view of the phenomenon that the stability of hot surface slag of copper cooling stove of blast furnace is decreased and shedding, the soft melting property and fluidity of blast furnace slag in Jinan Iron and Steel Co. The results show that the stability of BF slag becomes worse with the increase of while the basicity is 1; the weakly acidic BF slag is most unstable while is 15%; the viscosity change of BF slag on the temperature is not obvious and the stability of BF slag is the best while R is 10/1.1.

Keywords: Ferrous oxide ; Basicity ;BF;Slag skull;Stability

////////////////////////////////////
(上接 119 页)

Study on the Low-grade Copper Waste Ore with Biological Leaching Process

Fan Daoyan¹, Wu Zengling^{1,2}, Xie Hongzhen¹, Wang Meijun¹

(1.Xiamen Zijin Mining and metallurgy technology, Co., Ltd., State key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low grade refractory gold ores, Xiamen, Fujian, China; 2.College of Zijin Mining, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian, China)

Abstract: A low-grade copper bearing waste rock in Inner Mongolia contains 0.16% copper on average, among which primary copper sulfide and secondary copper sulfide are 79.38%, 14.17% respectively . Biological column leaching - extraction - electrodeposition process was used to recover copper. Experimental research on leaching population, ore granularity, column leaching temperature was carried on. The results showed that the copper leaching rate can reach 27.34% by using ZJ domesticated bacteria for leaching for 185 days under optimized conditions as: particle size of the ore of 50mm, leaching temperature of 40 °C . And the comprehensive recovery rate of copper is more than 27.20% by using bioleaching-extraction-electrodeposition process. The cathode copper obtained by extraction electrodeposition from leaching solution coincidences the national standard of cathode copper.

Keywords: Waste rock containing copper; Chalcopyrite; Biological leaching; Microbial species