

地下采空区存窿矿石细菌浸出室内试验研究^{*}

刘 坚

(北京矿冶研究总院,北京,100044)

摘 要 对寿王坟铜矿采空区存窿矿石进行了室内化学浸出与细菌浸出试验。通过摇瓶与柱浸试验研究了不同浸出剂、矿石品位、矿石粒度与浸出的关系。试验表明,寿王坟铜矿采用细菌浸出回收铜资源是可行的,为进一步进行现场工业试验提供了依据。

关 键 词 细菌浸出;存窿铜矿石;寿王坟铜矿

中图分类号:TD853.37;TD862.1 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2004)06-0025-05

Laboratory Research on Bioleaching of the Stored Ores in Gob

LIU Jian

(Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 100044, China)

Abstract: Laboratory research on chemical leaching and bioleaching of the stored ores in gob from Shouwangfen Copper Mine are conducted. The effect of leaching agent, ore grade and ore size on leaching are studied by shaking bottle and column leaching. Experimental results show the feasibility of bacterial leaching to recover copper in Shouwangfen Copper Mine. This provides a basis for site commercial test.

Key words: bacterial leaching; stored copper ores in gob; Shouwangfen Copper Mine

随着现代工业的迅猛发展,对各种矿物的需求日益增加,需要大幅度地增加金属矿物的开采量。而易于采选加工的富矿日益减少,采矿难度越来越大,且品位越来越低,所以传统的采选冶工艺的成本也在大幅度地上升。这就需要为一些难采与难加工的矿石研究新的采矿及选冶工艺技术,地下溶浸就是其中最为典型的技术。

寿王坟铜矿上部采空区内存留有数百万吨存窿矿石,为了综合利用这部分矿产资源,寿王坟铜矿与北京矿冶研究总院共同进行了地下采空区存窿矿石细菌浸出技术与工业化试验。

本室内试验的目的是通过室内试验为现场工业试验和生产提供合理的技术参数,保证现场试验和

生产的顺利进行。

1 地质概况

1.1 试验采场地质概况

6081 采场属于 9[#]铜矿体的下延部分,赋存于 6 线东至 10 线西,下二以上 8m 至下二以下 34m 处。矿体走向为 N70°W 左右,倾角为 S 倾,倾角为 40°左右;10 线以西向 SW 方向倾状。矿体呈似层状,矿体受围岩层理、构造与接触部分构造控制,矿体复杂,连续性不好,品位不均匀。矿体和矽卡岩中节理和断层发育,岩石不稳固。矿体顶板为灰岩,底板为矽卡岩。矿石类型为:蛇纹石黄铜矿、透辉石黄铜

^{*} 收稿日期 2003-11-28;修回日期 2004-04-11

基金项目:国家有色金属工业局重点科研项目、国家财政部资源补偿费重点资助项目(国财字[1998]486号)

作者简介:刘坚(1967-),男,甘肃兰州市人,高级工程师,大学本科,现从事矿山工程研究。

矿、蛇纹石磁铁黄铜矿、透辉石磁铁黄铜矿。脉石矿物主要有透辉石、蛇纹石、透闪石、绢云母等。矿石的物理性质为：硬度 $f=8\sim 12$ ，比重 $3.0\sim 3.6$ ，水分 3% 以下。

1.2 试样采集

综合考虑寿王坟铜矿采空区存窿矿石现存工业比例、空间分布比重、主要组分品位、氧化率、结合率等因素，力求使采样的各主要参数基本代表存窿矿石的实际情况。在 6081 试验采场下部集液耙道内共布采样点 18 个。

表 1 存窿矿石主要化学成分(%)

分析单位	Cu	Fe	S	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Mn	Au(g/t)	Ag(g/t)
寿王坟铜矿	0.8	16.0	1.9	35.36	15.58	6.55	6.9	0.13	0.6	17.0
中科院	1.28	24.68	5.07	16.84	4.02	0.93	21.34	0.074	1.8	25.0
北京矿冶研究总院	0.63	22.64	4.49	34.65	16.76	3.66	9.78	0.091	0.35	13.0

表 2 原矿铜物相分析结果(%)

试样号	项目	自由氧化铜	次生硫化铜	原生硫化铜	结合铜	总铜
I	含量	0.06	0.038	0.15	0.015	0.263
	占有率	22.81	14.45	57.03	5.71	100.00
II	含量	0.34	0.32	0.27	0.031	0.96
	占有率	35.42	33.33	28.13	3.12	100.00

3 室内浸出方案

室内试验分为摇瓶浸出试验和柱浸试验。其中摇瓶试验包括化学浸出和细菌浸出。

选择部分综合矿样，磨至 200 目，同时用此矿样进行化学浸出和细菌浸出。柱浸矿样按不同的粒级组成配样进行。

试验用的主要设备有 SHZ-82 型水浴振荡器，XSZ-H7 型生物显微镜、UV-1100 分光光度计等。

3.1 摇瓶浸出试验

3.1.1 化学浸出

化学浸出用 150 ml 锥形瓶，加 20 g 矿样，加入溶剂后，放入 SHZ-82 型水浴恒温振荡器中进行振荡，转速 130 r/min，温度 30℃。

选用品位为 0.63% 的矿样进行试验，考察了不同的浸出剂、浸出时间对浸出率的影响，其试验结果见表 3。 万方数据

在采样过程中，按先采地质样、再取小样、后配成大样的原则程序进行。

北京矿冶研究总院对采自试验矿块的矿样 500 kg 进行破碎、缩分、分级，制备综合样。利用部分综合样进行了摇瓶浸出试验和柱浸试验，研究了矿石粒度、喷淋强度等参数对铜的浸出率的影响，确定了工艺参数，为现场工业试验和生产提供了设计依据。

2 矿石化学成分

存窿矿石化学成分见表 1。铜物相分析见表 2。

表 3 不同浸出剂对铜浸出率的影响(%)

试 剂	液计浸出率	渣计浸出率
A(20 g/L H ₂ SO ₄)	44.0	43.9
B(100 g/L H ₂ SO ₄)	44.2	44.0
C(85.3 g/L Fe ₂ (SO ₄) ₃)	46.0	45.9
D(10 g/L Fe ₂ (SO ₄) ₃)	41.0	40.1
E(23 g/L Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 5 g/L H ₂ SO ₄)	45.1	44.3

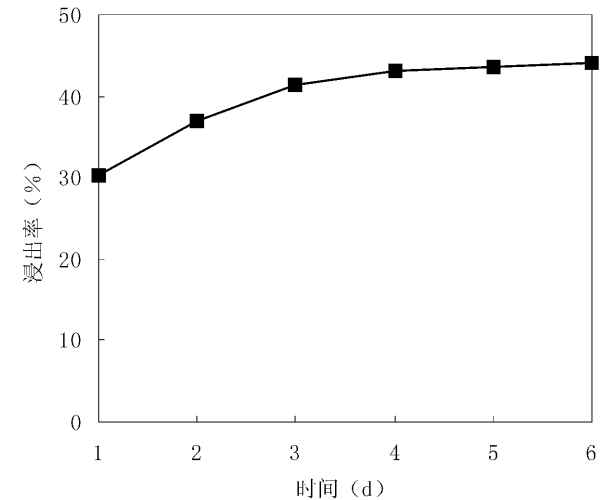


图 1 浸出时间对浸出率的影响

3.1.1.1 不同浸出剂对浸出率的影响

由表 3(浸出时间 6 d)可知，用 A ~ E 溶浸剂浸出时，液计浸出率相差不大，在 41% ~ 46.0% 之间，

其中 C 方案浸出率最高,为 46.0% ,但由于采用该配方溶浸时,浸出液中 Fe^{3+} 的浓度高达 10.58 g/L ,这对于下阶段铜的萃取电积不利。E 配方溶液中的 Fe^{3+} 浓度较高,不利于下步工艺中铜的萃取和电积。D 的浸出率最低为 41%。A 和 B 的浸出率相近,但是 B 方案中,硫酸的用量是 A 的 5 倍,因此选用 A 方案的浸出剂配方较好。

3.1.1.2 浸出时间对浸出率的影响

用 20 g/L 的 H_2SO_4 溶液作为浸出剂,考察浸出时间对铜浸出率的影响情况,结果如图 1。

试验表明,第 1 天浸出率达 30.4% ,第 4 天时达到 43.0% ,以后随着时间的增加,浸出率增加不明显。

3.1.1.3 矿石品位对浸出率的影响

为了考察矿石品位对浸出的影响,选用品位为 1.0% 和 0.63% 的矿样做对比试验。试验结果如图 2 所示。试验表明,品位高的铜的浸出率相应高,品位低的铜的浸出率低。

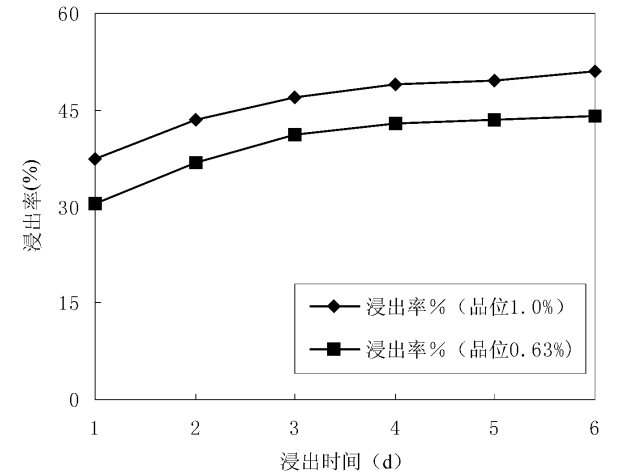


图 2 品位对浸出率的影响

3.1.2 细菌浸出

3.1.2.1 菌种的采集、培养和筛选

在寿王坟铜矿井下,取下一水平、下二水平矿坑水各 1 份。在 100 ml 锥形瓶中加入 Leathen 培养基 20 ml 和 1 g FeSO_4 ,调节 pH 值为 2.0,用蒸汽灭菌器灭菌。分为两组,每组 3 个。给第一组的每个瓶中加入取自下一水平的矿坑水 5 ml,编号 A、B、C ;给第二组的每个瓶中加入取自下二水平的矿坑水 5 ml,编号为 D、E、F。将 6 个瓶放入水浴振荡器中进

行培养,温度 30℃ ,转速 130 r/min。观察细菌的生长情况,选择每组中溶液颜色变化最快,颜色最深的锥形瓶,在瓶中取 1 ml 溶液,接种到装有新培养基的 3 个瓶中,同样培养。通过 9 轮培养,细菌的活性明显增强。最后选择活性最强的由下二矿坑水培养出的细菌作为浸矿用菌种进行驯化试验,其氧化的时间如图 3 所示。

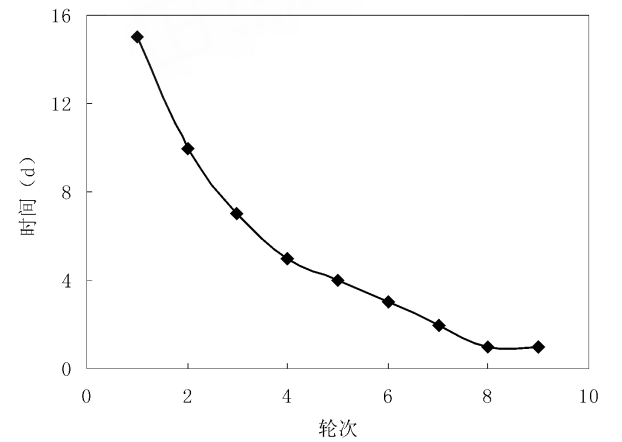


图 3 细菌活性曲线

为了培养细菌对矿石的适应性和对铜离子的耐受性,进行细菌驯化试验。驯化试验选择寿王坟的下二水平菌种和外购菌种同时进行,最后选用耐受力好的菌种作为浸矿用菌种。驯化中发现,下二水平菌种明显优于外购菌种。驯化培养 4 个星期后,用显微镜进行计数,当铜离子浓度为 50 g/L 时,活菌数为 2.5×10^5 个/ml,表明该菌种在含铜的培养基中仍然生活良好,耐铜能力很强。细菌浓度与铜离子浓度的关系见图 4。

3.1.2.2 细菌浸出

采用不同的细菌浸出剂配方,考察矿石的浸出情况及细菌的生长情况。浸出初期需补酸使溶液 pH 保持为 2,后期则不需补酸。试验条件为:在振荡器中进行,温度 30℃ ,转速 130 r/min,酸耗 13 g/kg 矿。试验设计及结果见表 4。

试验表明,试验 1、2、3 浸出剂配方中,1 和 2 铜的浸出率相差不多,均明显高于不加细菌的 3 配方,细菌浸出比化学浸出提高浸出率 26%。浸出开始时细菌的数量对铜的浸出总效果影响不大,如试验 1 和 2。细菌浸出的酸耗为 13 g/kg 矿石。

3.1.3 摇瓶浸出试验小结

通过化学试验和细菌浸出试验表明：

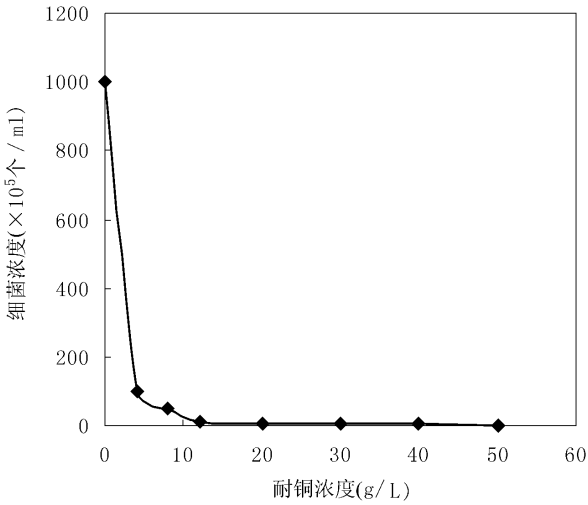


图4 细菌浓度与铜浓度关系

表4 细菌浸出试验结果

编 号	矿量 (g)	浸出剂 (培养液 100ml)	浸出时 间(d)	液计铜浸 出率(%)
1	20	含菌 1.4×10^7 个/ml pH 值 2	42	71.5
2	20	含菌 3.6×10^7 个/ml pH 值 2	42	72.0
3	20	pH 值 2	42	46.0

(1)化学浸出所采用的 5 种浸出剂配方 ,对铜的浸出率相差不大 ,均较低 ,从整个工艺流程角度和耗酸方面来看 ,推荐选用 20 g/L 的硫酸溶液作为浸出剂 ,浸出 6 d 时铜的浸出率约为 44% ；

(2)采用细菌浸出可提高铜的浸出率约 26% ,达 72%。在细菌浸出中 ,初始细菌的数量对铜总的浸出率影响不是很明显。

(3)为了加快铜的浸出速度 ,可先用酸浸 ,然后再用细菌浸出。

3.2 柱浸试验

柱浸试验的目的是为了确定矿石粒度与铜浸出率的关系 ,为工业生产提供设计依据。

通过摇瓶试验 ,确定以硫酸加细菌作为浸出剂 ,进行矿样的柱浸试验。将矿样按粒度分级 ,分别装入 I、II、III 三个不同的浸出柱中 ,采用间歇方式喷淋矿样 ,定期从浸出液中取样分析铜、铁的浓度 ,确定相应的液计浸出率。喷淋强度均为 11 L/(m² ·

h) ,喷淋液组成为 (1)含 H₂SO₄ 20 g/L 的溶液 , (2)pH2 ,加细菌 5% ;总喷淋时间均为 135 d。柱浸试验的设计及结果分别见表 5、表 6。

表5 柱浸试验条件设计

试验条件	I 柱	II 柱	III 柱
矿样粒度(mm)	1 ~ 15	15 ~ 30	15 ~ 40
矿样重量(kg)	2	8	8

表6 不同粒级的铜浸出率(%)

浸出时间(d)	I 柱	II 柱	III 柱	备注
1	4.1	3.8	3.6	喷淋液 1
4	7.5	7.1	6.9	喷淋液 1
7	15.2	14.5	14.1	喷淋液 2
10	23.1	21.2	20.9	喷淋液 2
14	31.2	30.5	30.1	喷淋液 2
28	37.4	36.5	35.8	喷淋液 2
56	46.3	45.3	43.1	喷淋液 2
84	54.5	53.4	51.2	喷淋液 2
112	64.0	60.5	57.6	喷淋液 2
135	68.5	64.7	62.2	喷淋液 2

从表 6 可知：

(1)矿石的粒度与浸出率有着较为明显的关系 ,铜的浸出率与矿石的粒度成反比 ,即矿石粒度越大 ,浸出率越低；

(2)浸出开始时 ,浸出速度较快 ,当浸出时间超过 80 d 后 ,各柱的浸出率都达 50% 以上。随后 ,随着浸出时间的增加 ,其浸出率亦随之增加 ,但增长较为缓慢；

(3)细菌能明显提高铜的浸出率 ,细菌浸出时产生酸 ,故而能使浸矿时的酸耗降低。

4 结 论

通过对寿王坟铜矿的矿样进行的室内摇瓶试验和柱浸试验表明：

(1)对于寿王坟铜矿的矿石而言 ,不同的浸出剂配方 ,从技术和工艺及经济成本诸方面综合考虑 ,推荐以含硫酸 20 g/L 的溶液作为浸出剂；

(2)化学浸出铜的浸出率较低 ,加入细菌后 ,提高浸出率约在 26% 左右 ,细菌浸出时产生酸 ,可使浸出工作的酸耗降低 ,酸耗约为 13 kg/t 矿石；

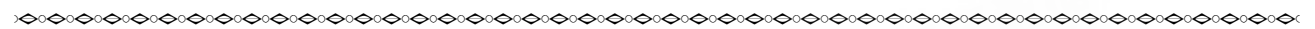
(3)先用酸浸矿石 1 周 ,然后再进行细菌浸出；

(4)柱浸试验表明,矿石的粒级组成对铜的浸出率影响较大,即随着粒度的增大,铜的浸出率明显降低,生产中应加强对矿石块度的控制;

(5)柱浸试验时,3个浸柱的铜浸出率在62.2%~68.5%之间。说明该矿存窿矿石细菌浸出可浸性总体较好。

参考文献:

[1] 北京矿冶研究总院,寿王坟铜矿.寿王坟铜矿空区存窿矿石就地细菌浸出技术研究及工业化[R].2001.2.
[2] 崔景林.寿王坟铜矿空区存窿矿石就地细菌浸出技术研究[J].有色金属(矿山部分)2002.1:10~13.
[3] 浸矿技术编委会.浸矿技术[M].北京:原子能出版社,1994.



我国高岭土应用现状

我国是世界上最早发现和利用高岭土的国家,也是世界最主要的高岭土生产国,产量占世界总产量的78%。目前我国高岭土矿点有700多处,对200处矿点探明储量为30亿吨,矿点较为分散;其中煤系高岭土16.7亿吨,非煤系高岭土14.32亿吨。2000年,中国高岭土的总产量突破300万吨,其中水洗、精选和煅烧高岭土的产量只有70万吨左右。

高岭土主要由小于2 μm的微小片状、管状、叠片状等高岭石簇矿物(高岭石、地开石、珍珠石、埃洛石等)组成,其主要矿物成分是高岭石和多水高岭石,除高岭石簇矿物外,还有蒙脱石、伊利石、叶蜡石、石英和长石等其它矿物伴生。高岭土的化学成分中含有大量的Al₂O₃、SiO₂和少量的Fe₂O₃、TiO₂以及微量的K₂O、Na₂O、CaO和MgO等。自然产出的高岭土矿石,根据其质量、可塑性和砂质(石英、长石、云母等矿物粒径>50 μm)的含量,可划分为煤系高岭土、软质高岭土和砂质高岭土三种类型。根据加工的方式可划分为煅烧高岭土、水洗高岭土两种类型。一般来说,国内的煤系高岭土(硬质高岭土)比较适合开发为煅烧高岭土,主要应用于各种用途的填料方面。煅烧高岭土由于白度较高,在造纸方面也有应用,且多为生产高档铜版纸,价格昂贵(4000元/吨左右)。但由于煅烧土主要是增加白度,一般不单独使用,在造纸中用量较水洗土为少。非含煤高岭土(软质高岭土和砂质高岭土)主要应用于造纸涂料和陶瓷行业方面。

据估计,我国2003年高岭土的市场需求为300万吨(生产能力340万吨),其中约80%~85%用于陶瓷,5%造纸,3%橡胶,2%涂料。大批量的陶瓷高岭土大多为粗加工材料,但也有些高质量的用于精细瓷器生产的高岭土。煅烧高岭土生产集中在内蒙和山西,水洗高岭土集中在广东、福建和江苏省。我国生产的高岭土约有77%供应国内市场,25%供出口。我国出口大多为销往亚洲国家的陶瓷粘土。在进口方面,造纸涂布用煅烧高岭土是主要进口产品,目前年市场需求约为31~35万吨,在3~5年间可望上升到50万吨。

我国的煅烧高岭土市场发育非常快,年增速超过10%,年需求超过200万吨。为充分利用这一市场增长的优势,Engelhard公司最近收购了山西的一家年产20000吨的企业, 万方数据

一边向中国出口非煅烧造纸涂布高岭土,一边在当地生产煅烧高岭土。

我国煅烧高岭土主要应用于(1)造纸工业。造纸用煅烧高岭土仍将以进口产品为主,造纸涂布用高岭土的市场需求量已达到35万吨,而国内只能生产25万吨,一般是用来满足中低档纸品的要求。从2000年开始,我国从国外每年进口造纸涂布用高岭土10万吨。(2)涂料工业。据专家分析预测,涂料行业的需求增势仍将继续扩大,煅烧高岭土的市场需求也将得到拉动。据预测,今明两年高档煅烧高岭土部分取代钛白粉的现状不会改变。涂料对煅烧高岭土的消费需求领域变化会随着涂料生产重心的变化而变化。(3)塑料工业农膜。我国目前国内农膜耗用量已达70万吨,农膜覆盖面积在1400万hm²以上。2010年,全国园艺设施面积将增加到253万hm²左右,占适宜推广面积的50%以上,耐候功能膜的年需求量将增加到30万吨左右,约占棚膜年销量的40%,棚膜的年需求量保持在70万吨左右的水平上,地膜覆盖栽培面积将扩大到2000万hm²,推广普及率达到41.3%,地膜的年耗用量将增加到78万吨左右。(4)电缆。生产高绝缘性能电缆无疑需要超量加入电性能改良剂。高岭土作为唯一能制成电性能改良剂的产品,自然前景看好,趋势很好。在要求电缆绝缘性能较高的塑料电缆及绝缘材料中,需填充改性煅烧高岭土。(5)橡胶工业。我国橡胶工业中使用的补强剂是炭黑,浅色橡胶中使用的是白炭黑。以高岭土制作的硅铝炭黑,随着研究和开发的不断提高,在功能上尤其是在价格上,将具有极大的竞争优势。国产炭黑:4300元/吨,国产白炭黑:7200元/吨。目前我国优质白炭黑产品仍从德国、日本、美国进口。充分发挥硅铝炭黑的价格优势是今后几年的主要竞争手段。碳酸钙产品的价格较煅烧高岭土更加具有竞争力,但是由于碳酸钙本身不能完全取代煅烧高岭土,中低档煅烧高岭土的生存空间不容乐观。(6)其它。搪瓷用粘土主要还依赖进口,供应国是美国、德国、日本,国内约有10000t/a的市场。催化剂用高岭土,国内已有较多的研究。粘浓度大于68%,白度大于88%,粒度、磨耗符合要求的高岭土产品,国内市场供不应求。

韩秀山 供稿