

某低品位次生硫化铜矿生物柱浸试验

张兴勋

(紫金矿业集团股份有限公司, 福建 上杭 364200)

摘要: 传统选冶提铜工艺因成本高、经济效益差和资源利用率低等缺点制约其难于处理低品位硫化铜矿, 生物浸出技术是处理低品位硫化铜矿的有效方法, 对提高我国铜资源开发利用率、缓解我国优质铜矿供需矛盾突出和提升铜矿资源的服务保障年限具有重要的意义。本文采用生物提铜萃余液对某低品位次生硫化铜矿柱浸180d, 尾渣铜品位由0.23%降低至0.064%, 铜浸出率为72.17%。

关键词: 低品位; 次生硫化铜矿; 生物浸出; 利用率

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.03.018

中图分类号: TD 952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 03-0111-06

铜是重要的有色金属, 也是国民经济建设中不可缺少的一种战略性矿产资源, 对经济的增长和资源的消费产生极大的促进作用^[1-3]。我国铜资源保障程度低, 对外依存度高达70%以上^[4], 2016年全球铜储量约为7.2亿t金属量, 另有约21亿t查明资源量, 此外, 预计有35亿t潜在资源量, 全球铜储量前三的国家为智利(2.1亿t)、澳大利亚(0.89亿t)和秘鲁(0.81亿t), 占全球总储量的52.8%。中国铜储量约0.28亿t, 仅占全球的3.9%^[5]。从矿产资源消费的基本规律来看, 铜的需求量将会不断攀升, 资源短缺形势的约束还将不断增强。中国铜矿资源以硫化矿为主, 矿山铜产量(182万t)仅占全球的8.8%^[5-6]。我国是全球最大的铜资源消费国, 接近全球的一半^[6]。我国铜资源特点是富矿少、贫矿多。而赋存有占铜资源储量2/3以上的低品位铜硫化铜资源采用传统选冶技术开发, 成本高、能耗大、环保压力大, 资源利用率低, 这

是制约其高效开发利用、改善供需矛盾的瓶颈原因^[7]。采用生物浸出工艺处理低品位硫化铜矿可有效氧化硫化矿, 提取有价金属铜, 具有环境友好、节能减排、降低成本等优势^[4,8]。该工艺已在世界上包括美国、智利、澳大利亚、加拿大、南非和中国等国家取得了成功应用^[9-10], 经过近几十年的发展, 该项技术已相对成熟。目前, 世界上有25%的铜产量是通过生物浸出技术获得^[4,11]。我国铜金属总量近千万吨的低品位次生硫化铜矿资源如能采用生物浸出工艺高效、绿色、经济地开发利用, 对提升铜矿资源的保障年限和铜工业的国际竞争力具有十分重要的意义。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

1.1.1 矿石性质

某低品位次生硫化铜矿床的铜金属储量为240

收稿日期: 2019-06-05; 改回日期: 2019-07-27

作者简介: 张兴勋(1975-), 男, 高级工程师, 主要研究方向为有色金属冶金。

多万吨,铜矿物以蓝辉铜矿/辉铜矿、铜蓝、硫砷铜矿为主,微量等轴硫砷铜矿、斑铜矿、硫铋铜矿、硫锡铁铜矿、黄铜矿;除铜矿物外,金属矿物主要有黄铁矿、褐铁矿,微量的闪锌矿、方铅矿;非金属矿物主要是石英、地开石、明矾石,少量的绢云母等其他矿物。矿物种类及含量、铜在铜矿物中的分配和矿样粒度筛分结果分别见表1、表2和表3。

表1 矿物组成与含量分析结果/%
Table 1 Mineral composition and content analysis results

金属矿物 (5.88%)		脉石矿物 (94.12%)	
矿物名称	含量	矿物名称	含量
蓝辉铜矿/辉铜矿	0.201	石英	72.92
铜蓝	0.078	地开石	8.97
硫砷铜矿	0.051	明矾石	10.39
等轴硫砷铜矿	0.015	金红石	0.15
斑铜矿	0.005	绢云母	1.67
硫铋铜矿	0.001	锆石	0.02
硫锡铁铜矿	0.003		
黄铜矿	0.001		
闪锌矿	0.03		
方铅矿	0.02		
黄铁矿	4.77		
褐铁矿	0.81		

表2 铜在各铜矿物的分配结果/%
Table 2 Results of copper distribution among copper deposits

矿物名称	矿物含铜	矿物含量	铜分配率
蓝辉铜矿/辉铜矿	78.1	0.201	63.77
铜蓝	66.5	0.078	21.07
硫砷铜矿	48.4	0.051	10.03
等轴硫砷铜矿	49.4	0.015	3.01
斑铜矿	63.3	0.005	1.29
硫铋铜矿	38.45	0.001	0.16
硫锡铁铜矿	43.9	0.003	0.54
黄铜矿	34.6	0.001	0.14
合计		0.355	100.00

表3 低品位铜矿筛析结果/%
Table 3 Sieve analysis results of low-grade copper ore

粒级/mm	产率	Cu	Fe	S	Au*	Ag*
+60	15.86	0.18	2.63	3.25	0.07	2.0
-60+40	18.62	0.24	3.21	3.8	0.09	3.3
-40+20	23.07	0.22	3.13	3.61	0.11	3.5
-20+12.5	9.76	0.23	3.15	3.52	0.11	3.5
-12.5+1	21.56	0.25	3.04	3.43	0.15	3.5
-1	11.12	0.28	3.46	3.79	0.28	5.4
合计	100.00	0.23	3.08	3.56	0.13	3.44

* 单位为 g/t。

从表1、表2可知,铜主要以蓝辉铜矿/辉铜矿形式存在,分布在蓝辉铜矿/辉铜矿中的铜占总铜比例为63.77%,分布在铜蓝中的铜占总铜比例为21.07%,分布在硫砷铜矿中的铜占总铜比例为10.03%,分布在等轴硫砷铜矿、斑铜矿、硫铋铜矿、硫锡铁铜矿和黄铜矿中的铜占总铜比例为5.13%。

从表3结果可知,低品位次生硫化铜矿-60 mm占有率为84.14%, -1 mm占有率为11.12%。另外,除+60 mm粒级的铜品位相对较低外,为0.18%,铜在其他各粒级的品位相差不大,为0.22%~0.28%。

1.1.2 喷淋液微生物种群

喷淋液微生物对次生硫化矿的浸出起到重要的催化氧化作用。试验采用福建某生物提铜工业现场萃余液作为喷淋液,该萃余液的微生物种群及其数量分析结果见表4。

表4 萃余液微生物种群组成及数量/(个·mL⁻¹)
Table 4 Microbial population composition and quantity of raffinate

Universal	Acidithiobacillus	Leptospirillum	Sulfobacillus	Ferroplasma
1.01E+05	5.44E+05	4.04E+06	7.21E+01	0.00E+01

从表4结果可知,喷淋所用萃余液的主要以嗜酸硫杆菌(Acidithiobacillus)和钩端螺旋菌(Leptospirillum)为主,其次是硫化杆菌(Sulfobacillus)和古菌铁原体(Ferroplasma),菌种群类丰富、数量较多,能满足生物氧化需要^[4,12]。

1.2 试验方法

将试验矿样混合均匀,装在Φ300 mm×2500 mm有机玻璃柱中,然后采用紫金山金铜矿湿法厂萃余液,按表5的喷淋制度进行生物柱浸。试验过程中每天取样检测pH、Eh、Cu²⁺、Fe³⁺、TFe、H₂SO₄浓度,同时记录喷淋液、浸出液体积,采用液计方式计算过程中的相关浸出指标。试验完毕,取柱浸尾渣样,分析检测Cu、Fe等相关元素,采用渣计方式计算相关元素的浸出指标情况。

表5 生物柱浸喷淋制度
Table 5 Spray system of biological column leaching

喷淋阶段	时间/d	喷淋休闲制度	喷淋强度/(L·h ⁻¹ ·m ⁻²)
第一阶段	20	连续喷淋	12
第二阶段	70	喷1d停3d	10
第三阶段	90	喷1d停5d	10

2 试验结果与分析

2.1 氧化还原电位

将低品位铜矿柱浸试验每次喷淋液和浸出液的氧化还原电位作随浸出时间变化的曲线,见图1。

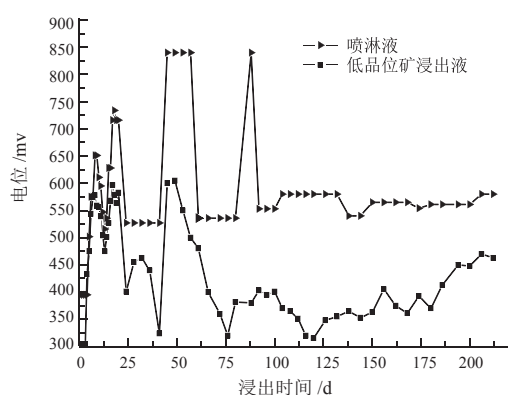


图1 氧化还原电位随时间变化曲线
Fig.1 Curve of REDOX potential over time

从图1可知,前期喷淋液氧化还原电位波动较大,其主体趋势是随时间延长而逐渐升高,最高达740 mV,80 d后,喷淋液氧化还原电位变化相对趋于稳定,在540 ~ 580 mV范围内。受喷淋液的影响,前期浸出液的氧化还原电位波动幅度也较大,而后随浸出时间延长,浸出液的氧化还原电位波动幅度相对减小。另外,整喷淋周期,浸出液的氧化还原电位较低,80 d左右后显得尤为突出,绝大多数都均在450 mV以下。

2.2 pH值与酸度

将入堆低品位铜矿柱浸试验每次喷淋液和浸出液的pH值、硫酸浓度作随浸出时间变化的曲线,见图2、3。

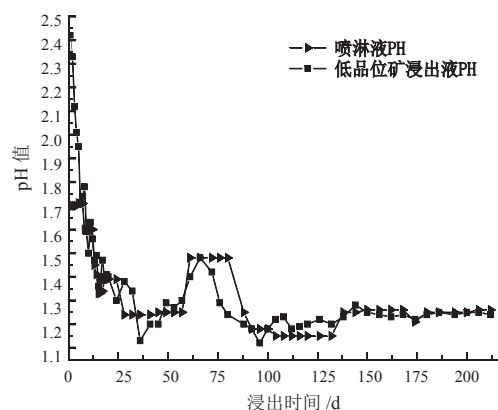


图2 pH值随时间变化曲线
Fig.2 pH curve over time

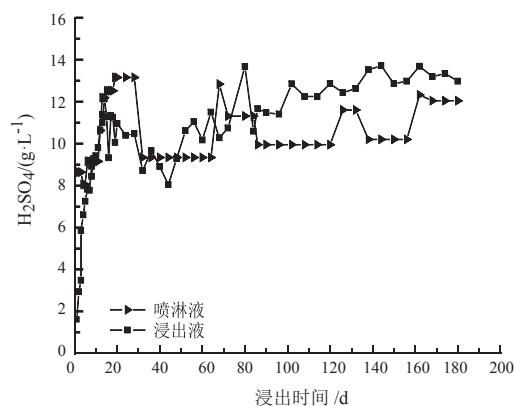


图3 H₂SO₄浓度随时间变化曲线
Fig.3 curve of H₂SO₄ concentration over time

从图2、图3可知,前10多天,浸出液的pH值明显较喷淋液pH值高,或浸出液的硫酸浓度明显较喷淋液硫酸浓度高,这是由于矿石中存在耗酸物质所致,从喷1停3阶段中后期起,浸出液的硫酸浓度稳定较喷淋液硫酸浓度高,此时,表明矿石中的硫化矿物已开始被氧化。

2.3 铜离子浓度

将低品位铜矿柱浸试验每天喷淋液和浸出液的铜离子浓度分别作随时间变化的曲线,见图4。

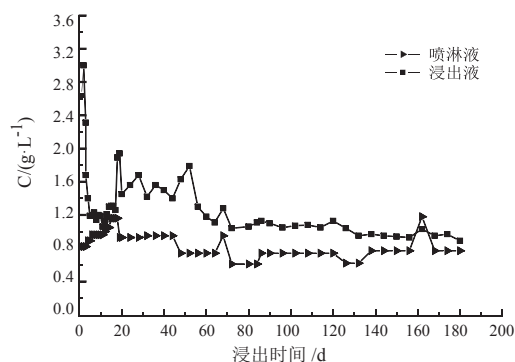


图 4 铜离子浓度随时间变化曲线

Fig. 4 Curve of copper ion concentration over time

从图 4 可知, 喷淋液铜离子浓度较高, 绝大多数时间铜离子浓度均在 700 mg/L 以上, 铜离子浓度高时, 可达 1.12 g/L 左右。连续喷淋阶段, 前三天铜离子浓度较高, 铜离子浓度均在 2.3 g/L 以上, 而后浸出液的铜离子浓度随着浸出时间的延长逐渐降低; 从喷 1 停 3 阶段中后期起, 浸出液的铜离子浓度随浸出时间延长而逐渐降低。

2.4 铁离子浓度

现将低品位入堆矿石喷淋液和浸出液的总铁浓度分别随时间变化的曲线, 见图 5。

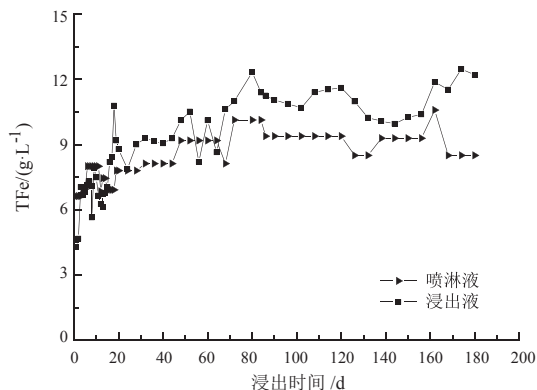


图 5 总铁浓度随时间变化曲线

Fig. 5 Curve of total iron concentration over time

从图 5 可知, 喷淋液的总铁浓度较高, 绝大多数时间总铁浓度均在 8 g/L 以上, 总铁浓度高时, 可达 11 g/L 左右。连续喷淋阶段, 浸出液的总铁浓度基本均较喷淋液低, 尤其是喷淋前三天更为显著, 其总铁浓度降至 3 g/L 以下, 主要是因为浸出前期矿石中耗酸物质较多, 消耗掉喷淋液中的

酸所至; 喷 1 停 3 阶段中后期起, 浸出液的总铁浓度稳定较喷淋液总铁浓度高, 这主要是矿石中的硫化矿物已开始被氧化所致。

2.5 液计铜铁浸出率及产酸量

每次取喷淋液、浸出液进行铜、铁和硫酸浓度分析, 计算液计铜、铁浸出率和产酸量, 液计铜、铁累计浸出率, 以及产酸量随时间变化曲线见图 6。

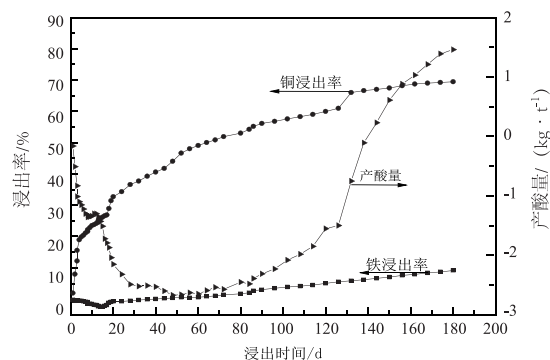


图 6 铜铁浸出率及产酸量随时间变化曲线

Fig. 6 Curve of copper and iron leaching rate and acid yield over time

由图 6 结果可知, 低品位次生硫化铜矿第一阶段连续喷淋 20 d, 铜浸出率随浸出时间延长快速上升, 铜浸出率达 34.43%; 第二阶段按喷 1 停 3 制度喷淋 70 d, 铜的浸出速率也相对较快, 该阶段铜浸出率增加了 24.68%; 第三阶段按喷 1 停 5 制度喷淋 90 d, 铜的浸出速率也相对较慢, 该阶段铜浸出率增加了 13.99%。整周期液计铜浸出率为 69.45%。喷淋前期铁浸出率为负值, 是由于矿石中含有一定量的碱性脉石耗酸, 使溶液 pH 值升高引起铁反沉所至, 而后随浸出时间延长, 铁浸出率逐渐升高, 整周期液计铁浸出率为 9.16%。同理, 喷淋中后期起, 因矿石中硫化物开始被氧化生成硫酸, 随浸出时间延长, 产酸量也逐渐增多, 整周期液计产酸量为 1.46 kg/t 矿。

2.6 渣计金属浸出率及尾渣分析

柱浸试验结束时, 取样混匀制备尾渣综合样, 分析铜、铁品位, 计算渣计金属浸出率, 结果见表 6。

表6 柱浸180天渣计金属浸出结果/%
Table 6 Metal leaching results of column leaching slag after 180 days

入柱原矿品位		柱浸尾渣品位		浸出率	
Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
0.23	3.08	0.064	2.81	72.17	8.77

由表6可知,经过180d的生物柱浸,柱浸尾渣铜品位降低至0.064%、渣计铜的浸出率为72.17%,高于液计铜的浸出率。柱浸尾渣铁品位降至2.81%,渣计铁的浸出率为8.77%,但由于试验过程中,浸出液取样频次多、每次浸出液计量及分析均存在一定误差。渣计在柱浸结束,对尾渣样品进行多次破碎、缩分后,取综合样进行分析,因此,认为渣计金属浸出的结果更符合真实的浸出率情况。

2.7 尾渣铜矿物特征分析

结合显微镜观察、MLA测试以及化学分析数据,获得尾渣样的铜矿物相对含量及铜在各矿物中的分配,结果见表7。

表7 尾渣铜矿物特征分析结果/%
Table 7 Copper ore characteristics analysis results of the tailings

矿物名称	矿物含量	在铜矿物中占比	矿物含铜量	铜分配率
蓝辉铜矿/辉铜矿	0.001	1.01	78.3	1.26
铜蓝	0.068	68.69	68.9	75.50
硫砷铜矿	0.014	14.14	48.4	10.92
砷黝铜矿	0.009	9.09	51.7	7.50
等轴硫砷铜矿	0.003	3.03	48.4	2.34
硫铋铜矿	0.001	1.01	38.6	0.62
硫锡铁铜矿	0.001	1.01	44.1	0.71
黄铜矿	0.002	2.02	35.6	1.15
合计	0.099	100.00	0.062	100.00

由表7可知,低品位次生硫化铜矿经180d生物柱浸,尾渣的铜主要分布在铜蓝中,占总铜比例为75.70%,分布在硫砷铜矿中的铜占总铜比例为10.92%,分布在砷黝铜矿中的铜占总铜比例为7.50%,分布在蓝辉铜矿/辉铜矿、等轴硫砷铜矿、硫铋铜矿、硫锡铁铜矿和黄铜矿中的铜占总铜比例为6.08%。

3 结 论

(1) 采用硫酸浓度8~13 g/L、总铁浓度7~10 g/L,且含有微生物以嗜酸硫杆菌(*Acidithiobacillus*)和钩端螺旋菌(*Leptospirillum*)为主的提铜萃余液,对粒度-60 mm 84.14%的某低品位次生硫化铜矿柱浸180 d,铜、铁浸出率和产酸量分别为72.17%、8.77%和1.46 kg/t矿。

(2) 柱浸尾渣中的铜矿物主要以铜蓝形式存在,其次为硫砷铜矿和砷黝铜矿,尾渣铜蓝中的铜占总铜比例为75.70%,硫砷铜矿中的铜占总铜比例为10.92%,砷黝铜矿中的铜占总铜比例为7.50%,铜蓝未充分氧化浸出制约了低品位次生硫化铜矿生物浸出铜浸出率的进一步提高。

(3) 本次试验结果可为该低品位次生硫化铜矿下步生物堆浸扩大试验或生物堆浸半工业试验提供基础数据。

参考文献:

- [1] 招国栋,伍衡山,刘清,等.浅论低品位铜矿的浸出技术及其发展趋势[J].西部探矿工程,2004(2):65-66.
- [2] 沈新春,崔振红,周源.低品位铜矿微生物浸出技术综述[J].现代矿业,2010(2):19-21.
- [3] 谭希发,沈贤德,张兴勋等.低品位次生硫化铜矿高效回收铜的方法[P].中国专利,201610126622.8,2013-03-07.
- [4] 伍赠玲,赖晓康,张鹏,等.低品位次生硫化铜矿生物堆浸工艺优化研究[J].有色金属,冶炼部分,2018(1):1-5.
- [5] 刘冲昊,范凤岩,柳群义.“一带一路”地区铜资源供需

格局趋势分析[J]. 矿产保护与利用, 2018(2):44-51.

Liu C H, Fan F Y, Liu Q Y. Trend Analysis of Supply and Demand Pattern of Copper Resources in "One Belt and One Road" Area [J]. Mineral Protection and Utilization, 2018 (2) : 44-51.

[6] 冯安生, 李文军, 吕振福, 等. 我国铜矿资源开发利用“三率”调查与评价[J]. 矿产保护与利用, 2016 (5):11-15.

Feng A S, Li W J, Lu Z F, et al. Investigation and Evaluation of "Three Rates" of Development and Utilization of Copper Resources in China [J]. Mineral Protection and Utilization, 2016 (5) : 11-15.

[7] 王成彦. 低品位铜湿法冶炼的现状与发展趋势[J]. 新疆地质, 2001(4):281-287.

Wang C Y. Current Situation and Development Trend of Low-grade Copper Hydrometallurgy [J]. Xinjiang Geology, 2001 (4) : 281-287.

[8] 汪青梅, 邱木清. 微生物浸矿技术在处理低品位铜矿中的应用现状[J]. 湿法冶金, 2005(1):5-8.

Wang Q M, Qiu M Q. Application Status of Microbial Leaching Technology in the Treatment of Low-grade Copper Ore [J]. Hydrometallurgy, 2005 (1): 5-8.

[9] 李小燕, 张卫民, 谷士飞. 微生物浸出技术在处理低品

位原生硫化铜矿中的应用及研究进展[J]. 湿法冶金, 2006(2): 61-64.

Li X Y, Zhang W M, Gu S F. Application and Research Progress of Microbial Leaching Technology in the Treatment of Low-grade Primary Copper Sulfide [J]. Hydrometallurgy, 2006 (2): 61-64.

[10] 尹升华, 吴爱祥, 王洪江, 等. 微生物浸出低品位矿石技术现状与发展趋势[J]. 矿业研究与开发, 2010(1): 46-49.

Yin S H, Wu A X, Wang H J, et al. Status and Development Trend of Microbial Leaching of Low-grade Ore [J]. Mining Research and Development, 2010(1): 46-49.

[11] 吴爱祥, 王洪江, 杨保华, 等. 溶浸采矿技术的进展与展望[J]. 采矿技术, 2006,6(3):39-48.

Wu A X, Wang H J, Yang B H, et al. Progress and Prospect of Leaching Mining Technology [J]. Mining Technology, 2006,6 (3) : 39-48.

[12] 温建康, 马骏, 汪菊香, 等. 3种硫化矿生物浸出细菌种群演替差异性研究[J]. 稀有金属, 2015(7): 643-650.

Wen J K, Ma J, Wang J X, et al. Study on the Population Succession Differences of Bileachate Bacteria from Three Sulfide Ores [J]. Rare Metals, 2015 (7): 643-650.

Experiment of Biological Column Leaching of a Low-grade Secondary Copper Sulfide Ore

Zhang Xingxun

(Zijin Mining Group Co., Ltd., Shanghang, Fujian, China)

Abstract: The traditional smelting process of copper is difficult to deal with the low-grade sulfide copper ore because of the shortcomings of high cost, poor economic benefit and low resource utilization. Biological leaching technology is an effective method for processing low grade sulfide copper ore, which can improve China's copper resources development and utilization, and resolve the highlight contradiction between supply and demand of high quality copper, also has important significance can improve service life of copper resource. In this paper, we use biological copper extraction to deal with a low-grade secondary copper sulfide ore, after column leaching 180 days, the copper grade of tailings was reduced from 0.23% to 0.064%, and the copper leaching rate was 72.17%.

Keywords: Low grade; Secondary copper sulfide ore; Bioleaching; Utilization