

· 矿物工程 ·

低电位生物浸出黄铜矿研究*

舒荣波 温建康 阮仁满 张跃红

(北京有色金属研究总院)

摘 要 在酸性溶液中,高浓度 Fe^{2+} 离子的存在有助于溶解氧对黄铜矿的氧化浸出。试验驯化培养具有单一硫氧化性的高效浸矿细菌,运用其对单体硫的高效氧化性能,结合 Fe^{2+} 离子对黄铜矿氧化浸出的促进作用,开展黄铜矿低电位生物浸出研究。研究发现硫氧化菌可有效利用黄铜矿氧化溶解的产物——单体硫,将其氧化为硫酸并补充溶液 H^+ 离子消耗。同时,清除黄铜矿表面氧化溶解产物——单体硫后,有助于离子扩散和黄铜矿的进一步氧化溶解。

关键词 黄铜矿 生物浸出 硫氧化菌

Bioleaching of Chalcopyrite at Low Redox Potential

Shu Rongbo Wen Jiankang Ruan Renman Zhang Yuehong

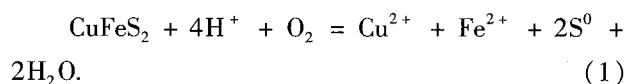
(Beijing General Research Institute of Nonferrous Metals)

Abstract In acidic medium, the presence of high concentration Fe^{2+} ions will facilitate the oxidative leaching of chalcopyrite. A single sulfur-oxidative bacteria was separated and adapted for highly efficient ore leaching and used in the investigation of bioleaching of chalcopyrite at low redox potential by making use of its high oxidation ability for free sulfur and Fe^{2+} iron's role of promoting the oxidative leaching. It is found that sulfur-oxidative bacterial can effectively make use of the product of oxidative dissolution of chalcopyrite-free sulfur to implement the H^+ consumption in the solution by oxidizing it into sulfuric acid. Meanwhile, the removal of the free sulfur from the chalcopyrite will facilitate the ion diffusion and the further oxidative solution of chalcopyrite.

Keywords Chalcopyrite, Bioleaching, Sulfur-oxidative bacteria

湿法冶金工艺已广泛应用于氧化铜矿与次生硫化铜矿的处理,但对于铜资源主体——黄铜矿则存在铜浸出速率慢的问题。为此,湿法冶金工作者开展大量的研究工作以提高黄铜矿中铜浸出速率。研究表明,添加助浸剂是一种有效方式。例如, Ag^+ 离子、表面活性剂、铁粉、活性碳粉等,但都存在生产成本高的问题^[1]。

近年来,有研究者报道:在酸性溶液中高浓度 Fe^{2+} 离子的存在有助于溶解氧对黄铜矿的氧化浸出^[2]:



黄铜矿氧化溶解过程释放 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 离子,形成良性循环,促进黄铜矿的浸出。因此, Fe^{2+} 离子对黄铜矿溶解的促进作用提供了一种黄铜矿湿法处理的可能。但 Fe^{2+} 离子促进黄铜矿溶解过程中酸耗较大,而且反应产物硫覆盖于矿物表面,阻碍金属离

子以及溶解氧的扩散。

为此,运用生物冶金过程中常见的硫氧化菌处理 Fe^{2+} 离子,促进黄铜矿溶解的产物——单体硫。利用硫氧化菌对单体硫的强氧化能力,希望能在以下 2 个方面取得良好效果,进一步强化 Fe^{2+} 离子对黄铜矿溶解的促进作用:一方面清除矿物表面单体硫层;另一方面补充黄铜矿溶解过程的酸耗。

1 试验材料与方法

1.1 矿样准备

试验用矿样来源于云南大红山铜矿,经破碎、磨矿、浮选等流程处理后得到黄铜矿精矿。浮选精矿采用 1 mol/L HClO_4 溶液脱除矿物表面吸附的黄酸盐等浮选药剂,而后用去离子水冲洗干净,25℃ 下充氮缺氧干燥。利用傅立叶变换红外光谱仪分析矿

* “973”国家重点基础研究发展规划课题(编号:2004CB619205)。
舒荣波(1981—),男,北京有色金属研究总院生物冶金国家工程实验室,工程师,100088 北京市新街口外大街 2 号。

物表面可能存在的黄酸盐类浮选药剂,确保清洗效果。清洗干净后的黄铜矿精矿用振动磨矿机细磨到-300目,以供浸矿试验使用。细磨处理后矿样的化学成分、含量以及粒度分析结果见表1、表2。

表1 矿样化学元素分析结果 %

元 素	Cu	Fe	S	SiO ₂	其 它
含 量	32.14	29.94	30.04	5.20	2.68

表2 矿样粒度分析结果

粒度/ μm	45~30	30~25	<25
所占比例/%	10	65	25

1.2 细菌培养

试验用菌种为 *Acidithiobacillus thiooxidans*, 编号为 Retech-NTC-1; 由实验室分离鉴定, 目前保藏于中国典型培养物保藏中心。该菌对单体硫具有很高的氧化活性, 所用培养基成分为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3.0 g/L, KCl 0.1 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g/L, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 g/L, K_2HPO_4 0.5 g/L, S 粉 20.0 g/L, 该细菌最适生长温度为 30℃、可耐受 pH 值范围 3.0~0.5。图1为该细菌的生长期间培养液 pH 值与单体硫氧化速率变化。

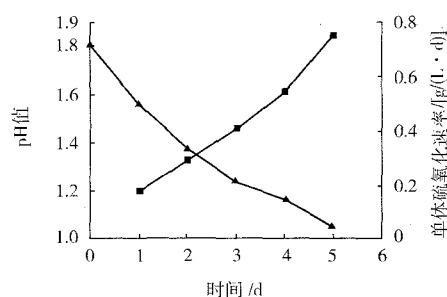


图1 细菌生长期间浸出液 pH 与单体硫氧化速率变化

▲ - pH; ■ - 单体硫氧化速率

1.3 矿物浸出试验

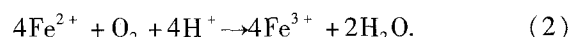
低电位生物浸出小试在摇瓶中进行。在 300 mL 三角锥形瓶中添加 2.0 g 黄铜矿粉末、4.0 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、150 mL *Acidithiobacillus thiooxidans* 菌液; 浸出初期用 H_2SO_4 调节溶液 pH 值于 1.3, 恒定空气浴振动摇床温度 30℃, 转速 175 r/min。定期检测溶液 ORP, 取样分析溶液 Cu 含量并补充水分蒸发量。浸出渣过滤后, 真空干燥, 运用 X-ray 和 SEM 理论对浸出渣成分形貌进行分析。

低电位化学浸出试验与生物浸出试验操作基本相同, 只是将 150 mL *Acidithiobacillus thiooxidans* 菌液替换为 150 mL 去离子水。

2 试验结果与讨论

2.1 化学和生物浸出过程

图2、图3显示出酸性环境下, 高浓度 Fe^{2+} 离子对黄铜矿的氧化溶解的促进作用。 Fe^{2+} 离子有效地加速了反应方程式(1)的进行, Fe^{2+} 在这一过程中起到类似于催化剂的“催化作用”。黄铜矿在氧化溶解过程中不断释放 Cu^{2+} 离子和 Fe^{2+} 离子, 进一步巩固 Fe^{2+} 离子的“催化作用”。然而, 由于溶液中溶解氧的存在, 部分 Fe^{2+} 离子被氧化为 Fe^{3+} 离子, 见反应方程式(2), 改变溶液 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值, 溶液氧化还原电位增加。当溶液电位升高到一定值时, 黄铜矿浸出速率迅速下降。另外, 黄铜矿通过反应方程式(1)生产的产物单体硫覆盖于矿物表面阻碍了 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 离子和溶解氧的扩散; 同时溶液中 Cu^{2+} 离子浓度增加也对黄铜矿溶解产生阻碍作用。



为加速黄铜矿的溶解, 减少或消除黄铜矿溶解过程中的阻碍作用, 在 Fe^{2+} 离子促进黄铜矿氧化溶解的过程中, 保持低电位、低 pH 值(增加 Fe^{2+} 离子稳定性, 降低 Fe^{2+} 氧化速率)、破坏矿物表面产物——单体硫, 是改善黄铜矿浸出的有效途径。从图2可看到, 添加可破坏矿物表面反应产物——单体硫的硫氧化细菌后, 黄铜矿的浸出率有明显提高。

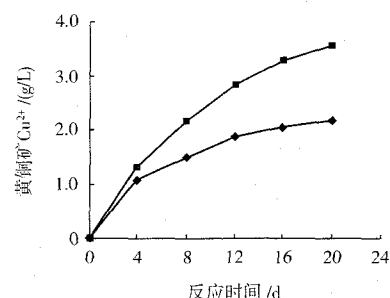


图2 酸性环境下, 高浓度 Fe^{2+} 离子对黄铜矿的氧化溶解作用

◆ - 无菌; ■ - 有菌

温度 30℃, Fe^{2+} 8 g/L

对比低电位条件下黄铜矿化学和生物浸出过程溶液 pH 和 ORP 参数可知(图3): 添加硫氧化菌对溶液 ORP 几乎不产生影响, 即硫氧化菌的存在不加速 Fe^{2+} 的自然氧化反应(2)式。同时, 硫氧化菌的存在将黄铜矿氧化溶解反应产物——单体硫氧化生成硫酸, 补充反应方程式(1)中的 H^+ 离子消耗, 稳定溶液 pH 值, 消除矿物表面硫层阻碍作用, 强化了黄铜矿的浸出。

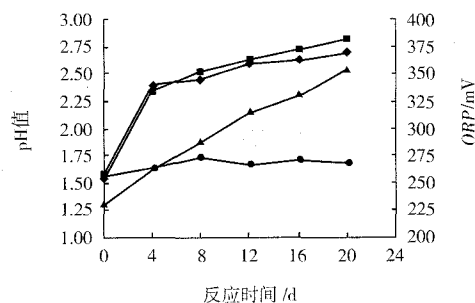
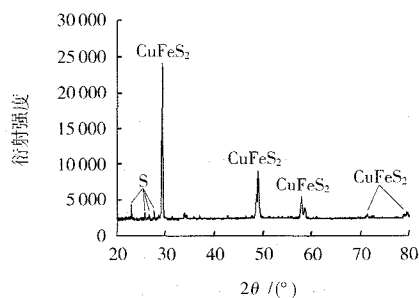


图3 酸性环境下,黄铜矿浸出溶液 pH 值和 ORP 的关系

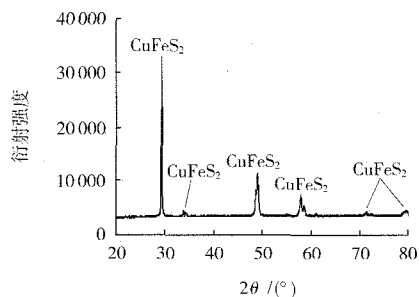
▲ - 无菌 pH 值; ● - 有菌 pH 值;
◆ - 无菌 ORP; ■ - 有菌 ORP
温度 30 ℃, Fe^{2+} 8 g/L

2.2 浸出渣 X-ray 和 SEM 检测

从反应方程式(1)可知,黄铜矿溶解生成单体硫,图4(a)黄铜矿低电位化学浸出渣 X-ray 图谱显示有显著的单体硫物相存在;而图4(b)黄铜矿低电位生物浸出渣 X-ray 图谱显示无显著的单体硫物相存在。这表明硫氧化细菌能有效利用黄铜矿溶解产物——单体硫,防止酸性条件下高浓度 Fe^{2+} 促进黄铜矿溶解过程硫累积。



(a) 低电位化学浸出

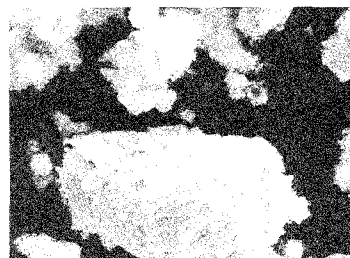


(b) 低电位生物浸出

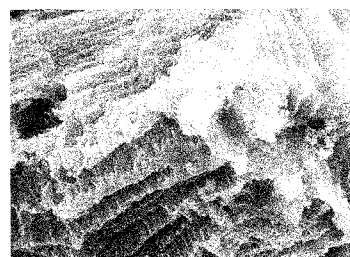
图4 黄铜矿低电位生物和化学浸出渣 X-ray 图谱

图5清晰展示了低电位条件下黄铜矿化学或生物浸出渣的矿物形貌。

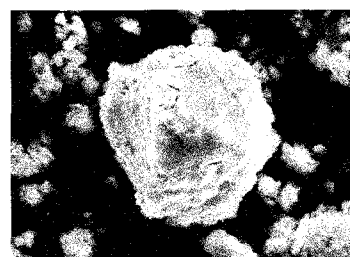
从图5可看到,化学浸出渣有明显的侵蚀痕迹,棱角分明;能谱微区分析也显示矿物表面有单体硫的存在。相对而言,生物浸出渣则没有明显的侵蚀



(a) 化学浸出渣



(b) 化学浸出渣



(c) 生物浸出渣



(d) 生物浸出渣

图5 黄铜矿低电位生物和化学浸出渣 SEM 图谱

痕迹,矿物表面光滑平整,细微分析发现矿物表面黏附有部分结晶颗粒,能谱分析表明该结晶相可能是黄铁矾类物质;对大颗粒和微粒的面扫描显示,矿物表层没有硫元素含量偏高的情况。

综上所述,浸出渣的 X-ray 和 SEM 分析进一步证实了硫氧化细菌的高效硫氧化性能,该细菌可有效利用黄铜矿溶解产物——单体硫。

3 结论

(1)酸性条件下高浓度 Fe^{2+} 离子的存在可有效维持溶液相对低的氧化还原电位,维持有利于云南大红山一类黄铜矿溶解的还原性环境,加速溶解氧和 H^+ 离子对黄铜矿的氧化溶解作用。

(下转第 77 页)



(a)



(b)

图 10 ITO 样品 54# 的 TEM 照片

(3)产品的 XRD 图谱中并没有 SnO_2 相的出现,ITO 粉体衍射谱为单一 In_2O_3 的衍射峰,呈显著的单相特征,表明 Sn^{4+} 代替了 In^{3+} 的位置而生成了具有立方结构的 In_2O_3 固溶体。

(4)在粒度小于 100 nm 且晶体较完整时,可用 XRD 分析经 Scherrer 公式计算平均粒径,其结果与 TEM 和 SEM 的分析结果基本一致。

参 考 文 献

- [1] 王树林,夏冬林. ITO 薄膜的制备工艺及进展[J]. 玻璃与搪瓷,2004,32(5):51-54.
- [2] 袁著有,许启明,赵 鹏,等. ITO 薄膜特性及发展方向[J]. 西安建筑科技大学学报:自然科学版,2004,36(1):109-112.
- [3] 吕志伟,陈志飞,姚吉升. 纳米 ITO 粉体的制备及其性能表征[J]. 矿冶工程,2004,24(3):71-72.
- [4] Nimai Chand Pramanik, Sukhen Das, Prasanta Kumar Biswas. The effect of Sn(IV) on transformation of co-precipitated hydrated

[J]. Materials Letters, 2002,56: 671-679.

- [5] 陈世柱,尹志民,黄伯云,等. 用喷雾燃烧法制备 ITO 纳米级粉末的研究[J]. 有色金属,2000,52(2):88-90.
- [6] 宋伟明,周惠良,胡奇林,等. 锡锡氧化物纳米晶的溶胶凝胶法合成[J]. 宁夏大学学报:自然科学版,2000,21(4):339-341.
- [7] Nakashima, Koichi, Saito, et al. Process for preparation of indium oxide-tin oxide powder: United States, 5417816[P]. 1995-05-23.
- [8] Wamoto Tetsushi, Ogawa Nobuhiro. Oxide powder, sintered body, process for preparation thereof and target composed thereof; Japanese, 0386932 A1[P]. 1990-12-09.
- [9] Sujatha Devi P, Chatterjee M, Ganguli D. Indium tin oxide nanoparticles through an emulsion technique[J]. Materials Letters, 2002,55: 205-210.
- [10] 于汉芹. ITO 超细粉末的研制[J]. 有色矿冶,2000,16(1):35-38.
- [11] 段学臣,陈振华,周 立,等. 超细氧化铟-氧化锡(ITO)复合粉末的研制与结构特性[J]. 稀有金属,1998,22(5):396-399.
- [12] 张维佳,王天民,吴小文,等. 纳米 ITO 粉末制备工艺优化设计[J]. 稀有金属材料与工程,2005,9(34):1353-1356.
- [13] 毛黎明,李历历,段学臣. 两种不同分散剂对 ITO 纳米粉末粒度和团聚的影响[J]. 稀有金属与硬质合金,2005,33(1):(5-7).
- [14] 周洪庆,吕军华,沈晓冬. ITO 纳米粉制备及表面修饰研究[J]. 南京工业大学学报,2004,26(4):28-30.
- [15] 朱协彬,段学臣. 在纳米 ITO 粉末共沉淀法制备过程中 pH 值的影响[J]. 稀有金属与硬质合金,2006,34(2):8-11.
- [16] Tang Sanchuan, Yao Jisheng, Chen Jian, et al. Preparation of indium tin oxide (ITO) with a single phase structure [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003,137: 82-85.
- [17] Ki Young Kima, Seung Bin Park. Preparation and property control of nano-sized indium tin oxide particle [J]. Materials Chemistry and Physics, 2004,86:210-221.
- [18] Song Ja Eun, Lee Don Keun, Kim Hyun Woo, et al. Preparation and characterization of monodispersed indium tin oxide nanoparticles [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2005, 257-258: 539-542.
- [19] 赵燕熹,何宝林,强世伟,等. 锡锡氧化物(ITO)纳米颗粒的制备及表征[J]. 无机化学学报,2006,22(6):1033-1037.

(收稿日期 2008-07-25)

(上接第 45 页)

(2) 硫酸化细菌的存在,不氧化 Fe^{2+} 离子,也不强化 Fe^{2+} 离子的自然氧化过程。

(3) 可充分利用黄铜矿氧化溶解产物——单体硫,补充浸出过程酸耗,维持低 pH 环境,破坏可能形成的硫层,促进黄铜矿溶解过程离子扩散。

参 考 文 献

- [1] Naoki Hiroyoshi, Hajime Miki, Tsuyoshi Hirajima, et al. A model for ferrous-promoted chalcopyrite leaching[J]. Hydrometallurgy, 2000,57:31-38.
- [2] Naoki Hiroyoshi, Masahiko Hirota, Tsuyoshi Hirajima, et al. A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching [J]. Hydrometallurgy, 1997,47:37-45.

(收稿日期 2008-07-25)