

低品位原生硫化铜矿微生物浸出工艺研究进展

高曙光, 张卫民, 严思静

(东华理工大学 土木与环境工程学院, 江西 抚州 344000)

摘要:介绍了低品位原生硫化铜矿微生物浸出工艺中的几种浸出方式和影响因素, 并对浸出工艺的发展现状提出了一些见解, 指出采用微生物浸出低品位原生硫化铜矿石的可行性和加强其应用研究的必要性。

关键词:低品位原生硫化铜矿; 微生物浸出; 影响因素

中图分类号:TF18 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2008)02-0067-05

近 10 a 来, 金属硫化矿的微生物浸出技术已成为研究热点。它除了污染少、工作条件温和、流程短、成本低、投资少等优点外, 还具有矿石适应性广、有价金属易提取等特点, 尤其对用传统技术难处理的复杂矿石(如多种化合状态的单金属矿和多金属复合矿)、低品位表外矿、废矿等具有独特的优势。

现代工业对铜的需求日益增长, 而世界范围内高品位和易开采铜矿资源却逐年减少, 人类在重视富矿资源开发利用的同时, 也更加重视低品位铜矿资源的开发利用及环境保护。微生物浸铜技术是回收利用低品位铜矿资源、解决铜矿山环境污染的首选技术, 已在低品位次生硫化铜矿和氧化铜矿回收中得到广泛应用。但对于低品位原生硫化铜矿, 因浸出周期长、浸出率低, 仅在少数几个国家有工业化应用, 如美国、日本、保加利亚等。在国内, 已开采的铜矿中有 85% 属于硫化铜, 硫化矿开采的同时产生了大量表外矿和废石, 其中含铜通常在 0.05%~0.3% 之间^[1], 从这部分资源中回收铜有重要意义。本文主要从浸出方式的选择和浸出工艺的影响因素方面综述国内外低品位原生硫化铜矿浸出工艺的研究进展。

1 浸出方式的选择

依据生产规模的不同, 微生物浸出可采用不同的方式。一般在实验室条件下采用摇瓶浸出法、气升渗滤器浸出法和柱浸法, 而工业化生产常采用堆

浸法, 槽浸法、搅拌浸出法和就地浸出法^[2-3]。

1.1 摇瓶浸出法

摇瓶浸出是实验室中最常用的一种浸出方式。将一定粒度范围内的低品位原生硫化铜矿石直接放入培养微生物的摇瓶中进行浸出。此类试验一般利用恒温气浴或水浴振荡器, 采用一次一因素或正交实验方法对铜矿石微生物浸出的适应性、浸出机理以及最佳浸出工艺参数等进行条件试验研究。如, 勤于民^[4]通过摇瓶浸出试验证明了氧化亚铁硫杆菌经过驯化后能迅速适应浸出环境, 提高铜、锌的浸出率, 浸出 35 d 后, 铜浸出率达到 91% 以上, 浸出时间明显缩短。李宏煦, 等^[5]应用驯化的氧化亚铁硫杆菌对大宝山废铜矿石进行铜浸出试验, 结果表明, 次生硫化矿(辉铜矿)浸出 10 d, 铜浸出率可达 79%; 原生硫化矿(黄铜矿)浸出 25 d, 铜浸出率达 25%; 氧化亚铁硫杆菌浸出铜的机理在于其氧化分解了矿石中的黄铁矿、黄铜矿、辉铜矿及其他硫的化合物。柳建设, 等^[6]采用正交实验法考察了矿石粒度、矿浆浓度、接种量对大冶露天矿石和井下矿石的摇瓶浸出过程的影响, 结果表明, 矿石粒度对露天矿石和井下矿石的酸耗影响大, 对井下矿石的浸出率影响高度显著; 矿浆浓度对酸耗影响大, 对浸出率的影响则不显著; 在接种初期, 细菌接种量对酸耗与浸出率都有影响, 2 d 后接种量的影响消失。

1.2 柱浸法

柱浸是实验室研究中模拟堆浸的手段之一。

先将矿石破碎至一定粒度或将矿粉制成具有一定强度的矿粒,装入柱中,然后从柱顶喷淋含有细菌的浸出剂,从柱底汇集浸出液。此类试验一般是在完成摇瓶试验之后、半工业或工业试验之前进行。通过柱浸试验确定入堆矿石的粒度、细菌接种量、浸出剂喷液方式等最优工艺条件。熊英,等^[7]对湖北某硫化铜矿进行了微生物浸出-溶剂萃取-结晶硫酸铜试验研究,用含有氧化亚铁硫杆菌的硫酸溶液柱浸80 d,铜的浸出率为85.2%。

室内摇瓶浸出和柱浸是对低品位原生硫化铜矿微生物浸出工业和半工业试验的可行性研究,所获得的工艺参数是堆浸工艺的重要设计依据。江国文^[8]对东乡铜矿井下-75 m中段4线残矿矿石进行摇瓶浸出和柱浸试验,结果表明,细菌对 Fe^{2+} 的氧化效果相当显著,对硫化矿浸出非常有利;矿石块度的控制对浸出影响显著,在保证渗透性前提下,矿石块度越小越好。吉兆宁,等^[9-14]针对寿王坟铜矿的空区存窿矿石进行了室内摇瓶浸出和柱浸试验。摇瓶试验中,采用细菌浸出比采用酸浸效果要好,铜浸出率高出26%,达72%;柱浸中,铜浸出率在62.2%~68.5%之间,酸耗约为13 kg/t,以硫酸质量浓度20 g/L的溶液作浸出剂,铜浸出率与矿石的粒度成反比,建议生产中应加强对矿石块度的控制。刘媛媛^[15-16]针对铜矿峪低品位矿石进行了室内摇瓶和柱浸试验,结果表明,细菌培养条件为:pH在1.6~2.0之间,温度25~30℃,细菌浓度 $10^6 \sim 10^9$ 个/mL,接种量5%~10%。*T. f*菌对铜离子的耐受性较强,1~2 g/L的 Cu^{2+} 对细菌的生长基本没有影响; Fe^{3+} 对硫化铜矿的氧化浸出作用非常明显,溶液中 Fe^{3+} 质量浓度达2~3 g/L时,铜浸出率可提高10%以上,而且浸出速率显著提高。

此外,微生物浸出室内试验还可采用槽浸法和搅拌浸出法。荆秀艳,等^[17-18]以永平硫化铜矿石为研究对象,通过有菌与无菌对比试验,研究了微生物槽浸过程中主要技术参数($\rho(\text{Fe}^{3+})$ 、 $\rho(\text{Fe}^{2+})$ 、pH、Eh、 $\rho(\text{Cu})$)的变化规律,并评价了永平铜矿微生物槽浸的可行性,提出了最佳介质pH在1.6~1.8之间、二价铁质量浓度为4 g/L可以满足细菌生长需要并可防止铁矾的生成。张绍才^[19]针对安庆铜矿低品位铜精砂(辉铜矿和黄铜矿)进行了室内细菌搅拌浸出试验,确定了细菌浸出条件为pH在1.6~2.0范围内,温度25~30

℃,空气流量 $0.06 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{min})$,氧化时间8~10 h,细菌接种量5%~10%,并指出*T. f*菌对铜金属离子毒性的耐受性较强,1~2 g/L的 Cu^{2+} 对细菌的生长基本没有影响; Fe^{3+} 的存在对硫化铜矿的氧化浸出具有重要作用,当溶液中 Fe^{3+} 的质量浓度达2~3 g/L时,铜的浸出率可以提高10%以上,而且浸出速率显著提高,与刘媛媛等人的研究结果一致。

1.3 堆浸法

低品位原生硫化铜矿微生物堆浸工艺已在江西德兴铜矿得到成功应用^[20-21]。德兴铜矿每年有2 500万t低品位表外矿石送废石场,现已堆存几十亿吨废石,废石铜品位0.1%~0.3%,其中原生硫化铜矿占85%以上,金属矿物以黄铜矿为主,金属铜质量达200万t以上。德兴铜矿与北京有色冶金设计研究总院合作,采用微生物堆浸工艺,建成了设计能力为年产2 000 t电铜的生物堆浸-萃取-电积试验厂,1997年开始生产,当年产出A级铜。德兴铜矿原设计堆浸矿石品位0.15%,实际堆浸矿石平均品位0.12%左右。废石场分层堆积,层高30 m,采用循环喷淋布液方式,流量控制在 $7 \sim 8 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$,浸矿微生物数量可保持在10~100个/mL之间,其活力足以维持较好的浸出效果。以废石场自然产生的酸性水作为浸出剂,自上而下向矿堆深部渗透,借助微生物的氧化作用,循环3次以后浸出液中铜离子质量浓度可达1 g/L左右,pH值保持在2.5左右,为理想的湿法提铜合格液。福建上杭紫金山铜矿对低品位高硫次生硫化铜矿石进行了微生物堆浸半工业^[22]和工业试验^[23]。其中半工业试验矿石粒度为小于30 mm和小于50 mm,铜品位分别为1.133%和0.508%,浸出周期均为270 d,浸出率分别为80.58%和68.90%。工业试验结果表明,生物堆浸效果良好,不同矿堆累计浸出时间1 000 h,浸出率在40%~60%之间,浸出半年,浸出率达80%以上。次生硫化铜矿石的生物堆浸具有2个阶段,第1阶段浸出速率较快,第2阶段浸出速率较慢。随着浸出的进行,浸出液pH连续下降,溶液电位逐步升高。微生物的存在加速了堆中 Fe^{2+} 的氧化,使溶液电位上升,同时氧化中间过程的产物元素硫,从而加速硫化矿的氧化溶解。周全雄^[24]对景谷民乐低品位硫化铜矿(次生辉铜矿)进行细菌堆浸半工业试验研究,结果表明,选

育的菌种对铜矿石具有很好的适应性,浸矿活性较好;并确定了碎矿粒度、酸化制度、淋浸制度、溶液电位、pH、温度、细菌浓度等主要工艺参数和条件,浸出 10 个月,铜浸出率为 37%,酸耗 3.04 t/t,年浸出率 40% 以上,验证了民乐硫化铜矿采用细菌堆浸-萃取-电积工艺是可行的。

此外,对低品位原生硫化铜矿石也可采用有微生物参与的地下溶浸。东乡铜矿曾与长沙矿山研究院、江西铜业公司科研所合作进行了微生物地下溶浸工艺试验研究^[25]。在对东乡铜矿井下-75 m 中段 4 线残矿(铜矿石品位为 0.181%,硫化矿占 60.77%,且以原生矿为主)进行摇瓶试验、柱浸试验基础上进行了地下就地浸出试验,铜浸出率达到 22.8%,在构造复杂的矿床中矿堆受液率达 90.4%, $m(\text{Fe})/m(\text{Cu})$ 为 9.79,吨铜耗酸 2.297 t。

从工业化程度来看,我国对低品位原生硫化铜矿石的微生物浸出研究还存在一些问题,其应用研究还需要进一步加强。

2 微生物浸出工艺的影响因素

2.1 浸矿菌种的选育

浸矿细菌生长速度慢,只有大肠杆菌的 10^{-4} 分之一,且在实际浸矿体系中,表面活性剂、重金属离子、卤素离子等超过一定浓度时,都会抑制细菌的生长,甚至造成菌体死亡。因此,人们希望从目的矿石或矿坑水中分离菌种,通过驯化、诱变育种或遗传工程等方法选育出适应矿石环境的高活性、高效益浸矿细菌。张卫民,等^[26]以永平铜矿为研究对象,通过逐步模拟矿石环境,对浸矿细菌进行矿石培养基与人工培养基配比的转代驯化培养。研究表明, $\text{S}_2^{2-} + 9\text{K}$ 和 $\text{S}_2^{2-} + 9\text{K} + \text{S}$ 2 个样品的细菌经过 4 次驯化后,溶液中 Fe^{2+} 的转化速率明显提高,铁的沉淀率明显降低,而 pH 逐渐下降。从调酸次数、幅度及 pH 下降程度角度分析,含矿石的 9K+S 培养基更有利于驯化硫杆菌,而从 Fe^{2+} 的转化速率及铁沉淀率角度考虑,含矿石的 9K 培养基更有利于驯化铁杆菌。

2.2 营养源

外加氮源是必要的,其对细菌浸出影响很大。根据矿石的元素组成来确定是否加入其他无机盐及加入量,如由于大多矿石中含磷酸盐较多,所以可不加或少加;含有铁矿物的矿石可不加二价铁;

三价铁的浓度不宜很高,以不产生沉淀为宜,必要时还得除铁。实验室摇瓶浸出和柱浸试验一般都是用 9K、Colmer、Leathen 或 Wakesman 培养基对氧化铁硫杆菌或氧化硫硫杆菌进行培养。对于低品位原生硫化铜矿石的微生物浸出,因为其所含的铁矿物少,在对微生物生长不产生毒害作用和经济效益许可的范围内,需要补加一定量的二价铁。

2.3 pH

介质 pH 主要受细菌存活和繁殖条件的制约,每一种细菌均有一定的存活 pH 范围和最佳 pH 值。细菌的氧化能力、繁殖能力与 pH 的关系规律并不完全一致。溶液中的铁在一定的 pH 范围内会生成铁矾,铁矾的生成对浸出极为不利。低品位原生硫化铜矿的微生物浸出,细菌生长的最佳 pH 在 2.0~2.5 之间,而铜浸出过程 pH 宜低于 2.0,最好是 1.5 左右。张卫民,等^[18]在对永平硫化铜矿石进行槽浸试验中发现,介质的 pH 值和二价铁浓度越低,铁沉淀量就越少,但会影响菌种的发育,最佳 pH 为 1.6~1.8,二价铁质量浓度为 4 g/L。

2.4 通气情况

对于以 CO_2 为唯一碳源,并依靠硫化物、S、及 Fe^{2+} 氧化反应取得能源的好氧细菌,持续供给 O_2 和 CO_2 是保证它们不断生长繁殖和保持活性的必需条件。除了机械搅拌溶液或加速溶液渗滤循环强化供氧之外,一般还往溶液中补充通入空气。补充空气可使铁的氧化速度提高,但过度充气也会影响细菌活性。通入空气除保证供氧之外,还补充了 CO_2 ,满足了细菌对碳的需求。Dew, David William 等人^[27]在“受热矿浆中的硫化铜矿控氧生物浸出”研究中,用高温菌种在通氧条件下浸出含铜硫化矿精矿,仅需 2.8 d 即可浸出 60.5% 的铜。

2.5 温度

温度对细菌浸出的影响有:1)影响以生物酶作催化剂的生物化学反应速度;2)影响溶质扩散进矿物晶格里的速度;3)影响细菌的新陈代谢速度。氧化铁硫杆菌与矿物作用的温度介于 0~55 $^{\circ}\text{C}$ 之间。在 0~10 $^{\circ}\text{C}$ 时,铁的氧化速度很慢;最适宜的温度是 25~55 $^{\circ}\text{C}$ 。巫奎东,等^[28]研究了紫金山铜矿微生物堆浸过程中气温对细菌浸铜过程的影响,结果表明,天气晴朗,气温上升,堆内温度

上升,铜的浸出率即升高。

2.6 矿石的性质

矿石粒度、化学成分以及矿浆浓度等都对细菌与矿物的作用有影响。通常,矿石粒度越细,接触面越大,就越有利于细菌与矿石接触,对于提高浸出率有利。可是矿石粒度越细,矿堆堆积的就越紧,矿堆内空气的流通和浸出液的渗滤都会受到影响;对于含泥矿石来说,粒度过小,泥质成分还容易堵塞孔隙,降低矿堆的渗透性。因此,应该选择最佳的矿石粒度。矿石的化学成分,如汞、砷、铅等的溶解也会影响细菌的生长、繁殖甚至存活。有目的地将不同成分的矿石混和或除去某些组分,对提高铜浸出率十分有利。搅拌浸出时,矿浆浓度对浸出速率有明显影响,在一般的槽浸作业中,采用的矿浆浓度为18%~20%。崔景林^[11]的实验结果表明,矿石的粒度组成对铜的浸出率影响较大,即随着粒度的增大,铜浸出率明显降低。生产中应加强对矿石块度的控制。

2.7 有害物质的控制

日光中的紫外线有强烈杀菌作用,故应在尽量避光的条件下浸出。 F^- 、 CN^- 、乙基黄药阴离子及丁铵黑药阴离子都影响二价铁离子的细菌氧化,应加以限制。在浸出液再生过程中设法除去过多的有害金属离子对提高铜的仅出效果有益。紫金山铜矿^[28]细菌堆浸过程中,对细菌活性影响较大的有害物质主要来自萃取余液的有机相。当喷淋液和浸出液中有机相质量浓度超过20 mg/L时,对细菌活性存在显著影响;其次是从矿石中氧化溶解出来的砷,但由于原矿中的砷(质量分数<0.09%)主要是以砷黝铜矿形式存在,这种矿物的细菌浸出速度很慢,属较难浸出矿物,所以砷在浸出液中的浓度极低,而细菌经过驯化后已耐受一定浓度的砷,所以砷对细菌的毒害作用较小。

3 结束语

加强微生物浸出工艺研究对开发利用低品位铜矿资源、加强保护环境等有着重要作用。总体上来说,对低品位原生硫化铜矿石采用微生物浸出工艺是可行的,但从工业化程度来看,还存在一些问题,其应用研究还需要进一步加强。

参考文献:

[1] 刘大星.湿法提铜技术的发展及对铜工业的影响[J].铜业

工程,2000(3):1-6.

- [2] 李浩然,冯雅丽.微生物冶金的新进展[J].冶金信息导刊,1999(3):29-33.
- [3] 曹异生.国际湿法炼铜最新进展[J].世界有色金属,1995(4):10-17.
- [4] 勤于民.微生物浸出法回收硫酸渣中铜、锌的研究[J].化工矿物与加工,2005,(12):5-6.
- [5] 李宏煦,刘晓荣,邱冠周,等.驯化氧化亚铁硫杆菌浸出废铜矿中铜的研究[J].矿冶工程,2001,21(1):40-42.
- [6] 柳建设,夏海波,王海东.低品位硫化铜矿细菌浸出[J].中国有色金属学报,2004,14(2):286-290.
- [7] 熊英,胡建平,林滨兰,等.硫化铜矿微生物浸出-溶剂萃取-结晶硫酸铜[J].湿法冶金,2002,21(1):28-31.
- [8] 江国文.溶浸法回收残矿的工艺试验研究[J].有色金属矿产与勘查,1997,6(4):247-253.
- [9] 吉兆宁,余斌,刘坚,等.寿王坟铜矿矿石室内可浸性试验研究[J].矿冶,2001,10(4):6-10.
- [10] 王玉山,王燕.采空区存窿铜矿室内可浸性试验研究[J].黄金,2002,23(7):11-14.
- [11] 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,2002,54(1):10-13.
- [12] 刘坚.寿王坟铜矿存窿硫化矿微生物浸出研究[J].有色金属,2003,55(S1):89-91.
- [13] 余斌,张绍才,李政,等.双马矿床低品位铜矿原地微生物浸出方案研究[J].有色矿冶,2003,19(2):13-152.
- [14] 刘坚.地下采空区存窿矿石细菌浸出室内试验研究[J].矿产保护与利用,2004(6):25-29.
- [15] 刘媛媛.铜矿峪低品位铜矿细菌浸铜研究[J].有色金属,2004,56(1):51-55.
- [16] 刘媛媛.铜矿峪低品位矿石地下生物浸出可行性研究[J].矿冶,2004,13(1):26-29.
- [17] 荆秀艳,张卫民,邱木清,等.永平铜矿石微生物槽浸初步实验研究[J].华东地质学院学报,2003,26(1):28-31.
- [18] 张卫民,荆秀艳,杨红斌,等.微生物槽浸中铁的沉淀研究[J].有色金属:冶炼部分,2003(4):5-8.
- [19] 张绍才.铜都铜业安铜低品位铜精砂细菌搅拌浸出研究[J].国外金属矿选矿,2006(2):34-37.
- [20] 任万古.德兴铜矿酸性废水处理实践[J].采矿技术,2002,2(2):57-59.
- [21] 查克兵.德兴铜矿堆浸生产影响因素的分析与探讨[J].采矿技术,2003,3(3):4-5.
- [22] 胡根华.浅谈紫金山铜矿细菌堆浸-萃取工艺设计[J].有色冶金设计与研究,2002,23(2):10-12.
- [23] 李宏煦,陈景河,阮仁满,等.福建紫金矿业股份有限公司硫化铜矿生物堆浸过程[J].有色金属,2004,56(4):66-69.
- [24] 周全雄.景谷民乐硫化铜矿细菌堆浸半工业试验研究[J].云南冶金,2003,32(6):16-19.
- [25] 江国文.溶浸法回收残矿的工艺试验研究[J].有色金属矿产与勘查[J].1997,6(4):247-253.
- [26] 张卫民,荆秀艳,邱木清,等.永平铜矿浸矿细菌驯化培养

- 研究[J]. 有色金属:冶炼部分,2004(5):5-8. [P],2001-03, 44.
- [27] Dew David Willam, Basson Petrus, Miller Deborah Max- [28] 巫奎东,赵永鑫,邹来昌. 紫金山铜矿微生物浸出工艺研究
ine. Bioleaching of Copper Sulfide Ores in Heated Slurry [J]. 采矿技术, 2005, 5(4):28-30.
With Controlled Oxygen Feed. WO 20001018269 A115

Research Progress on Bioleaching of Low-grade Primary Copper Sulfide

GAO Shu-guang, ZHANG Wei-min, YAN Si-jing

(Department of Civil and Environmental Engineering, East China Institute of Technology,
Fuzhou, Jiangxi 344000)

Abstract: The bioleaching processes of low-grade primary copper and influence factors were introduced. And some opinions were proposed about development status of bioleaching of low-grade primary copper sulfide. It is pointed out that bioleaching of low-grade primary copper sulfide is feasible, and its application research is also significant.

Key words: low-grade primary copper sulfide; bioleaching; influence factor

从锌厂残渣中回收锗和其他有价金属

M. Kul 和 Y. Topkaya 研究了从 Çinkur 锌厂铜饼中回收锗。来自 Çinkur 锌厂的铜饼的物理学、化学和矿物学特点表明, 0.07% 的锗包含在占 84% 的粒径小于 147 μm 的颗粒中。铜饼中也含有 15.33% Cu, 15.63% Zn, 1.66% Cd, 1.33% Ni, 0.64% Co, 0.35% Fe, 2.62% Pb, 12.6% As, 0.18% Sb 和 3.42% SiO_2 。矿物学分析结果表明, 铜饼基质中主要含金属态和氧化态的铜, 砷, 锌, 镉等。在实验室进行了硫酸浸出试验。在 60~85 $^{\circ}\text{C}$, 硫酸浓度 150 g/L, 液固体积质量比 8/1 条件下浸出 1 h, 锗回收率可达 92.7%, 其他有价金属几乎完全浸出。确定的锗最佳浸出条件为: 浸出时间 0.5 h, 液固体积质量比 8/1, 硫酸质量浓度 100 g/L, 温度 40~60 $^{\circ}\text{C}$ 。在此条件下, 锗的浸出回收率为 78%, 而其他金属如钴、铁、铜、镉和砷溶解很少。通过单宁酸沉淀, 锗能够与其他金属完全分离。

[武翠莲 译自《Hydrometallurgy》, 2008, 92(3-4):87-94]

用旋转圆盘电极反应器从硫代硫酸铵浸出液中选择学电积银

Alejandro R. Alonso 等在控制电位条件下, 用旋转圆盘电极反应器, 对含有 0.2 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.05 mol/L CuSO_4 , 0.025 mol/L EDTA, 0.6 mol/L NH_3 , 1×10^{-3} mol/L AgNO_3 的人工模拟溶液进行了系统的电化学研究, 目的是确定选择性电积银时的最小化干扰条件。试验发现, $1.0 \times 10^{-3}\%$ 的金的存在可强化金-银合金的沉淀, 而对铜离子的沉淀影响很小。将此结果与以前用硫化物精矿的浸出液的试验结果相比较, 确定了母液中其他杂质的存在对选择性电积银的影响。平均电流效率 80%, 电积物中含 90% 的银, 5% 的铜和铅, 少量的铁和锌。另外, 电积后的溶液返回浸出, 获得了与用新鲜溶液相似的浸出结果, 表明电解分离工艺没有明显改变溶液的组成。

[武翠莲 译自《Hydrometallurgy》, 2008, 92(3-4):115-123]