

辉铜矿单矿物的氧化行为研究

武彪, 阮仁满, 温建康, 周桂英

(北京有色金属研究总院 生物冶金国家工程实验室, 北京 100088)

摘要:通过考察不同浸出条件下, 浸出过程中 pH 值、氧化还原电位及浸出率的变化, 结合 X 射线衍射和扫描电镜等检测方法, 研究辉铜矿在硫酸、高铁和细菌浸出过程中的氧化行为。结果表明, Fe^{3+} 和细菌对辉铜矿的氧化行为有明显的促进作用, 同样在 20d 的浸出过程中, 硫酸的最高浸铜率为 42%, 高铁的最高浸铜率为 67%, 而在细菌存在的情况下, 铜的浸出率可达到 90% 左右。

关键词:冶金技术; 辉铜矿; 细菌浸出; 氧化行为; 高铁浸出

中图分类号: TF811; TF111.311; TF803.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0211(2008)03-0058-04

福建省上杭县紫金山铜矿是含砷低品位特大型铜矿, 已探明的铜金属储量为 146.5 万 t, Cu 的平均品位为 0.63%。自 2001 年引入细菌浸出后, 取得了良好的效果, 2002 年建成 1000t/a 电铜的生物冶金提铜试验厂, 现已建成 10000t/a 电铜的生物冶金提铜厂并已投产。

目前国内对硫化矿的生物浸出的研究相对较少, 国外对次生硫化矿的生物浸出已经实现了大规模的工业化。从目前国内外应用来看, 仍然存在浸出速率比较慢、周期过长等问题。由于生物浸出的规模较大, 影响因素比较多, 在工业应用中存在的许多问题尚不是很清楚。基于“973”国家重点基础研究项目实施过程, 对次生硫化铜矿—辉铜矿的浸出展开了研究, 对不同条件下化学浸出和细菌浸出做了比较, 系统考察了辉铜矿浸出的影响因素, 为紫金山铜矿生物堆浸过程中, 浸出条件的进一步优化提供理论依据。

1 实验方法

1.1 试验原料

试验所用单矿物是由福建紫金山铜矿现场挑选的富矿块浮选得到的, 主要成分如表 1 所示。所选的单矿物经过球磨机, 全部磨到 $-43\mu\text{m}$, 然后用硫

酸溶液洗涤 2~3 次, 再用清水冲洗几次, 以保持矿物表面不受污染。

表 1 辉铜矿化学成分

Table 1 Chemical composition of chalcocite

成分	Cu	Fe	S	其他
含量/%	72.51	4.64	20.55	2.3

1.2 细菌的培养

所采用的菌种来源于福建紫金铜矿浸出液, 主要是氧化亚铁螺旋菌和氧化亚铁硫杆菌。把所采集到的菌液放入 9K 培养基 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ 3.0g/L}, \text{K}_2\text{HPO}_4 \text{ 0.5g/L}, \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ 0.5g/L}, \text{KCl} \text{ 0.1g/L}, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ 0.013g/L}]$ 中培养, 接种量 10%, 温度为 30°C , 摇床转速 170r/min, 在恒温下 24h 不间断振荡。一周后接种两次, 逐步加入铜矿物, 驯化出耐受性更强的细菌。用亚铁的氧化率来判断细菌的氧化能力, 由图 1 可知, 此菌活性较强, 在 3d 左右 Fe^{2+} 基本上被完全氧化。

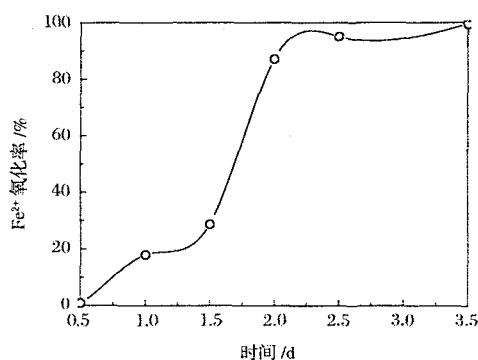


图 1 在菌液中 Fe^{2+} 氧化速率随时间的变化

Fig. 1 Ferrous oxidizing rate-time relationship with bacterial culture

收稿日期: 2006-09-15

基金项目:“973”国家重点基础研究发展规划课题(2004CB619205); “973”国家重点基础研究发展规划课题(2004CB619206); “十五”国家科技攻关课题(2004BA615A-14)

作者简介:武彪(1979-), 男, 甘肃会宁县人, 硕士, 主要从事生物湿法冶金等方面的研究。

1.3 试验过程

试验温度为 30℃,摇床转速 170r/min,矿浆浓度 5%。硫酸浸出试验,初始 pH 分别为 0.6,1.0,1.3,1.7,2.0。硫酸高铁浸出试验,pH 为 1.3,每 8h 调一次 pH 值,直到基本稳定在 1.3 左右时加入 Fe^{3+} 溶液, Fe^{3+} 浓度分别为 0.5,1.0,5.0,10.0,12.0g/L。此 Fe^{3+} 溶液是在菌液中加入 FeSO_4 氧化,然后经过活性炭过滤得到,检测后溶液中 Fe^{3+} 浓度为 23.97g/L, Fe^{2+} 浓度为 0.02g/L。细菌浸出试验,接种浓度 10%,先加入硫酸浸出 3d,等到 pH 值基本稳定在 1.7 左右时,加入细菌和不同浓度的硫酸亚铁溶液。

2 试验结果与分析

2.1 硫酸浸出试验

无细菌时硫酸浸出的试验过程中,铜的浸出率不断提高,变化趋势逐步趋于平缓,如图 2 所示。浸渣 X 衍射分析表明,辉铜矿都变成了铜蓝,如图 3 所示。在酸性条件下, H^+ 能够夺取矿物表面的电子,从而辉铜矿晶格受到破坏,部分铜溶解。辉铜矿第一个铜容易失去,随之转变为铜蓝,相对而言铜蓝比较稳定,受到 H^+ 攻击后晶格不容易破坏,浸出速率较慢。

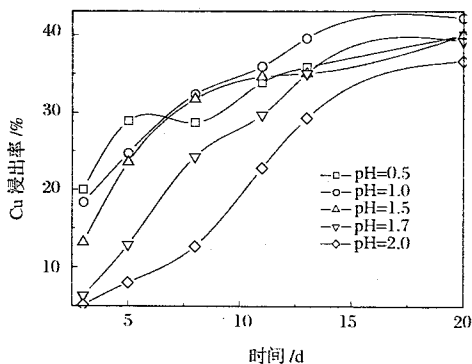


图 2 辉铜矿硫酸浸出曲线

Fig.2 Chalcocite leaching curve with sulphuric acid

2.2 高铁浸出试验

不同 Fe^{3+} 浓度条件下的浸出试验结果如图 4 所示。随着高铁浓度的增大,浸出率也提高,但铁离子浓度过高的时候,形成的铁矾比较多,在一定程度上阻碍 Fe^3 跟辉铜矿的作用,影响了浸出率。由于 Fe^{3+} 比 H^+ 夺取电子的能力更强一些^[6],高铁明显的促进了辉铜矿的溶解,相同条件下浸出率提高了 10 个百分点以上。在浸出初期,氧化还原电位迅速降低。因为浸出条件是有氧环境, Fe^{2+} 被氧化成高

价铁离子,此时 Fe^{2+} 的氧化速度比 Fe^{3+} 的反应速度快,所以电位又逐渐升高,如图 5 所示。从图 6 可以看出,与酸浸相比,在浸渣物相中多了单质硫,这也是 Fe^3 作用的结果,如反应式(1)所示,在低 pH 值时, Fe^3 的氧化作用比分子氧的强,促进了硫的进一步氧化。

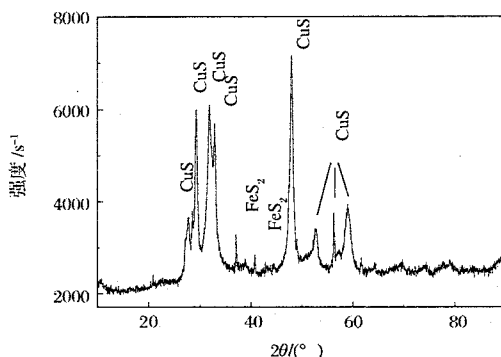
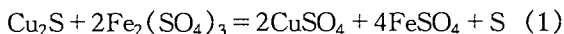


图 3 辉铜矿酸浸浸渣 X 射线衍射图谱

Fig.3 XRD pattern of chalcocite leaching residue with sulphuric acid

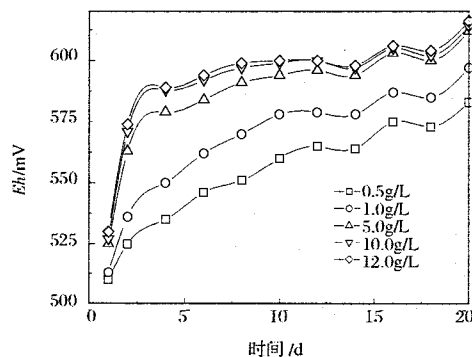


图 4 辉铜矿硫酸高铁浸出曲线

Fig.4 Chalcocite leaching curve with ferric sulfate

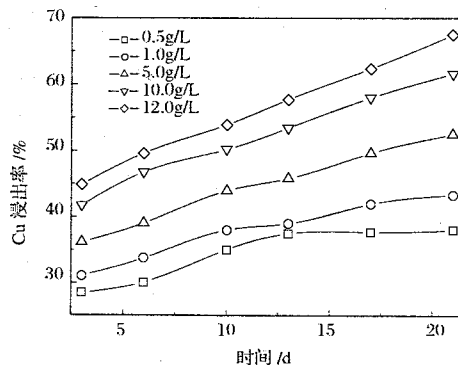


图 5 辉铜矿硫酸高铁浸出电位图

Fig.5 Redox versus time during chalcocite leaching with ferric sulfate

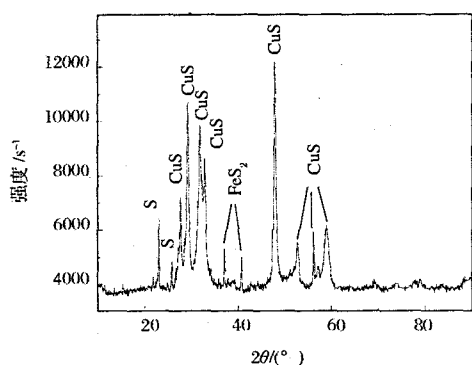
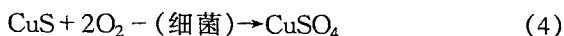
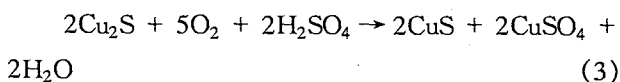
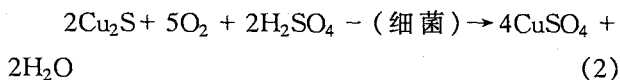


图 6 辉铜矿硫酸高铁浸渣 X 射线衍射图谱

Fig.6 XRD pattern of chalcocite leaching residue with ferric sulfate

2.3 细菌浸出实验

在细菌存在的条件下,铜的浸出率大幅度的提高,文献报道^[7],辉铜矿的浸出主要以间接浸出为主,细菌主要是起催化作用,把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,使溶液始终保持高电位。由于有氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌的存在,一部分硫被氧化成硫酸根离子,所以在浸出后期 pH 值有所降低。具体的反应机理如反应式(2)~式(4)。反应(2)是由反应(3)和反应(4)两步完成的。



在图 7 和图 8 中可以看出,开始阶段辉铜矿浸出速率比较慢,但是随着浸出反应的进行, Fe^{3+} 浓度逐渐升高,体系中氧化还原电位逐渐升高,浸出速率加快,在浸出后期电位趋于平缓。

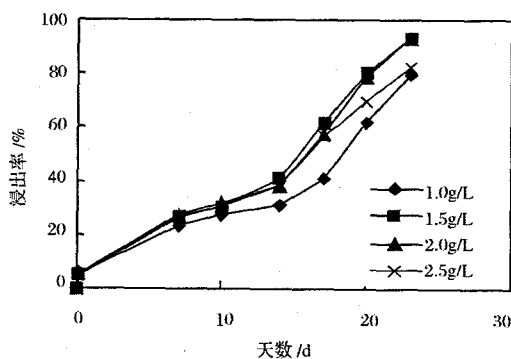
图 7 不同 Fe^{2+} 浓度下辉铜矿的细菌浸出

Fig.7 Bioreaching of chalcocite in various ferric concentration

从试验结果可知,氧化还原电位超过 700mV

时,铜的浸出速度明显加快。如图 9 所示,氧化还原电位与浸出率的增长趋势基本相同,表明在浸出过程中氧化还原电位是影响浸出速率的关键因素。从分子轨道理论和价键理论来讲,辉铜矿的溶解时遵循多硫机理,是通过 Fe^{3+} 和 H^+ 攻击来溶解的^[6],主要的产物是元素硫和多硫化合物。经过 X 衍射分析,浸渣中有大量的单体硫存在,剩余的铜以铜蓝的形式存在,同时还伴有黄钾铁矾生成,如图 10 所示。

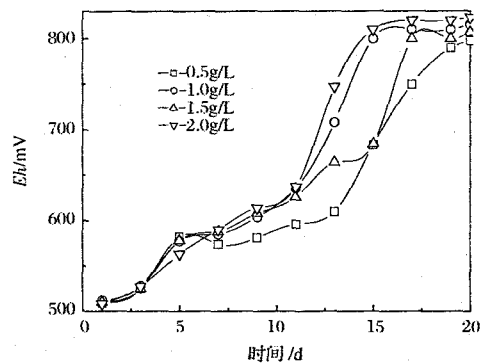


图 8 辉铜矿细菌浸出电位图

Fig.8 Redox versus time during chalcocite bioleaching

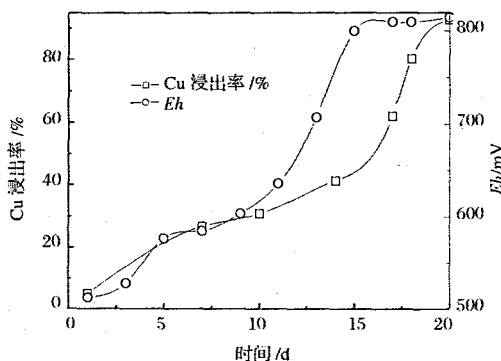
图 9 Fe^{2+} 浓度为 1.5g/L 时氧化还原电位与浸出率的对比

Fig.9 Redox versus bioleaching rate at 1.5g/L ferrous

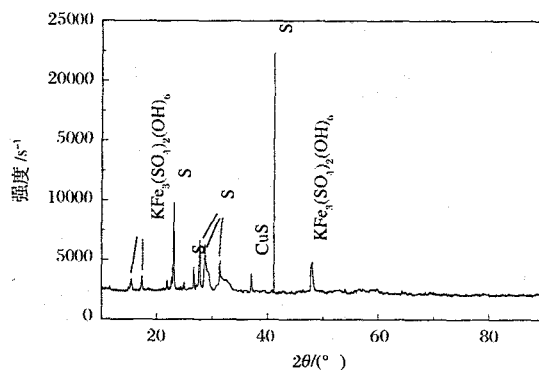


图 10 辉铜矿细菌浸出浸渣 X 射线衍射图谱

Fig.10 XRD pattern of chalcocite bioleaching residue

3 结论

辉铜矿在硫酸溶液中浸出速度比较慢,20d 内浸出率 40% 左右,溶液中氧化还原电位比较低。用

高铁溶液浸出时,浸出率提高 10 个百分点左右,说明 Fe^3 对矿物表面的攻击尤为重要。在加入细菌时效果更加明显,使大量的 Fe^{2+} 氧化成为 Fe^{3+} ,溶液始终保持高电位,在 20d 浸出率达 90% 左右。

参考文献:

- [1] 北京有色金属研究总院. 福建上杭县紫金山铜矿细菌浸出研究报告[K]. 北京: 北京有色金属研究总院, 1999: 5-20.
- [2] 杨显万, 沈庆峰, 郭玉霞. 微生物湿法冶金. 北京: 冶金工业出版社. 2003: 133-162.
- [3] Helmut Tributsch. Direct versus indirect bioleaching [J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(2): 177-185.
- [4] Leathy M J, Davidson M R, Schwarz M P. A model for heap bioleaching of chalcocite with heat balance: Bacterial temperature dependence [J]. Minerals Engineering, 2005, 18(10): 1239-1252.
- [5] Boon M, Heijnen J J. Gas-liquid mass transfer phenomena in bio-oxidation experiments of sulphide minerals: A critical review of literature data [J]. Hydrometallurgy, 1998, 48(4): 187-204.
- [6] Wolfgang Sand, Tilman Gehrke. (Bio)leaching of bacterial leaching - direct vs. indirect bioleaching [J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(3): 159-175.
- [7] Helmut Tributsch. Direct versus indirect bioleaching [J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(4): 177-185.
- [8] 裘荣庆. 微生物冶金的应用和现状[J]. 国外金属矿选矿, 1994, (8): 46-49
- [9] 柳建设, 邱冠周, 王淀佐. 硫化矿物细菌浸出机理探讨[J]. 湿法冶金, 1997, 63(3): 1-3.

Study on Oxidation of Chalcocite

WU Biao, RUAN Ren-man, WEN Jian-kang, ZHOU Gui-ying

(National Engineering Lab of Biohydrometallurgy, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract

The oxidation of chalcocite in the process of sulphuric acid leaching, ferric leaching and bioleaching is investigated by changes measuring of pH, redox potential and leaching rate in various conditions and the XRD and SEM analysis. It is shown by the experimental results that the oxidation of chalcocite is obviously accelerated by ferric and bacteria, the highest copper leaching rate is 42% and 67% in acid and ferric solution, respectively, within 20 days, but the bioleaching rate reaches to 90%.

Keywords: metallurgical technology; chalcocite; bioleaching; oxidation behavior; ferric leaching