

doi: 10.13241/j.cnki.pmb.2014.10.013

国内某低品位难选铜矿的生物浸出研究*

喻连香^{1,2} 周 丹² 石丽娟² 王玉光² 曾伟民² 邱冠周²

(1 广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院) 广东 广州 510651; 2 中南大学资源加工与生物工程学院 湖南 长沙 410083)

摘要 目的:微生物湿法冶金技术是一种有效回收难处理常规选矿方法难以处理的复杂矿中金属的方法,本研究旨在利用该工艺处理国内某低品位(0.67%)难选铜矿,提高铜的回收率。**方法:**首先,从某矿山富集得到中温富集物,其次,对该矿石进行生物浸出,同时优化浸出过程工艺参数。**结果:**所富集得到的中温富集物最适生长温度为 30 ℃,最适 pH 值为 1.9。在摇瓶中浸出难选铜矿时,最佳摇床转速为 180 r/min,最优充气强度为 360 mL/min,10 天内难选铜矿中铜的浸出率可以达到 92%。**结论:**该中温富集物具有较好地浸出难选铜矿的能力。

关键词:难选铜矿;生物浸出;中温富集物;钝化物质

中图分类号:Q819 **文献标识码:**A **文章编号:**1673-6273(2014)10-1861-04

Bioleaching of Some Low Grade Refractory Copper Ore*

YU Lian-xiang^{1,2}, ZHOU Dan², SHI Li-juan², WANG Yu-guang², ZENG Wei-min², QIU Guan-zhou²

(1 Guangdong General Research Institute of Industrial Technology(Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals), Guangzhou, Guangdong, 510651, China;

2 School of Mineral Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan, 410083, China)

ABSTRACT Objective: Biohydrometallurgy is an effective way to deal with refractory metal ore which is difficult to be treated by convention flotation method. The copper grade of are refractory copper ore is 0.67%, due to this copper ore is very complex, the conventional method of floating for the copper recycling efficiency is extremely low. **Methods:** In this paper, bioleaching method is used to deal with this difficult copper ore. The microorganism collected from a domestic copper mine was used. It is a kind of medium temperature richment. **Results:** The optimum growth temperature is 30 degrees, the optimum pH value of 1.9. Bioleaching in the shake flask is difficult to choose copper mine, the best table speed is 180 r/min, the optimal aeration intensity of 360 mL/min, the upcoming selected 10 days of copper in the copper leaching rate can reach 92%. **Conclusions:** It is shown that the medium temperature richment has better ability of leaching is difficult to choose copper.

Key words: Refractory copper ore; Bioleaching; Mesophiles; Passivation substances

Chinese Library Classification(CLC): Q819 **Document code:** A

Article ID: 1673-6273(2014)10-1861-04

前言

国内某特大型低品位铜矿体中,矿体上部覆盖有大约 50 万吨难选的低品位难选铜矿石,金属量预计为 2500~3000 吨。由于矿石中铜的赋存状态非常复杂,存在大量的水溶铜,同时有大量的铜分别分散在黄铁矿、褐铁矿及脉石矿物中,且嵌布粒度属细~微细粒不均匀嵌布,仅通过物理选矿很难有效回收矿石中的铜。以往研究结果显示此部分难选铜矿石通过常规的单一浮选方法回收,铜回收率和品位均极低(铜品位不到 10%的情况下,铜回收率不到 30%),选厂曾经把此部分难选矿石与好选矿石一起入选,其严重影响铜选别指标。因此,近几年来选厂把这部分难选铜矿石采出后堆存在采场中,等待以后相关技术成熟了再作处理。

生物冶金是利用浸矿微生物(细菌、古菌和真菌)将矿石中的有价金属离子溶解到浸出液中的一门新型技术,它能够有效地处理各种低品位铜矿石^[1-3]。在当今世界高品位铜矿资源越来越少的情况下,生物冶金显示出了极大的优势。目前全世界已有约 50 个采用生物冶金浸出铜矿石的工业应用实例^[4-6],尤其是针对低品位次生硫化矿和氧化矿,生物冶金的应用实现了广泛推广。本文针对该矿山存在的问题,对该矿山难选铜矿采用生物浸出回收铜,拟利用细菌的作用对低品位难选铜矿石进行浸出,并考察了一些基本浸出参数,为找到一种针对该难选铜矿的高效提铜工艺提供指导。

1 材料与方法

1.1 矿石性质

* 基金项目:广东省教育部科技部企业科技特派员行动计划专项(名称:广东省铜硫铁资源绿色选矿新工艺研究与示范工程,2009B090600062),国家自然科学基金青年科学基金项目(31200382)

作者简介:喻连香(1968-),女,教授,主要研究方向:矿物加工,E-mail: ylxgz2008@126.com

(收稿日期:2013-09-10 接受日期:2013-10-03)

实验所用矿石来自国内某铜矿露采场。原矿经过矿石解离分析仪 (Mineral Liberation Analyser) 分析表明, 该难选矿石中矿物次生变化复杂, 铜矿物以具水溶性的胆矾、铜绿矾为主, 其次为黄铜矿、铜蓝、铁铜蓝, 少量砷黝铜矿, 此外褐铁矿也是铜的主要载体矿物; 铁的硫化物有大量黄铁矿和少量磁黄铁矿, 同时有较多水溶铁—铁矾; 氧化矿物有大量褐铁矿; 脉石矿物数量较少, 主要为石英和绢云母类粘土。原矿多元素分析结果

表 1 原矿多元素化学分析结果

Table 1 Analysis results of multi-elements of crude ore

Elements	Cu	S	Mo	Pb	Zn	CaO	Bi	Sn	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe
Contents (% w/w)	0.67	23	0.001	0.071	0.11	0.23	0.13	0.01	1.07	11.17	45.81

表 2 原矿铜物相分析结果

Table 2 Analysis results of Copper phase of crude ore

Copper phase	Soluble copper and free copper oxide	Combined copper oxide	Secondary copper sulphide	Primary copper sulphide	Total copper
Copper grade/%	0.34	0.12	0.102	0.104	0.667
Distribution percent/%	51.04	18.02	15.32	15.62	100.00

1.2 浸矿微生物优化培养

实验所用中度嗜热富集物从国内某铜矿矿坑水中富集得到。采用的培养基为改良后的 9K 培养基: (NH₄)₂SO₄ 3.0 g/L, Na₂SO₄ 2.1 g/L, MgSO₄·7H₂O 0.5 g/L, K₂HPO₄ 0.05 g/L, KCl 0.1 g/L 和 Ca(NO₃)₂ 0.01 g/L。该富集物在经过约 6 个月的驯化后, 能耐受 16 % 的难选铜矿矿浆浓度, 并生长良好。

1.2.1 微生物最适生长温度的测定 将处于对数生长期的驯化菌株按 5 % 的接种量接种到上述 9K 培养基中(接种后菌体浓度为 2.0×10^6 个/mL - 3.0×10^6 个/mL)。分别置于 19 °C、23 °C、27 °C、30 °C、33 °C 和 38 °C, 180 r/min 转速下振荡培养, 直至细菌进入稳定生长期。用血球计数板计数(下同), 观察不同温度下菌种的生长情况。

1.2.2 微生物最适初始 pH 值的测定 用硫酸调节培养基 pH 值, 分别为: 0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.6、2.8、3.0、3.2 和 3.4。接种 5 % 处于对数生长期的驯化菌, 置于 30 °C, 180 r/min 的摇床中振荡培养 3 天。测定初始 pH 值对驯化菌株生长的影响。

1.3 难选铜矿石的生物浸出

难选铜矿石的生物浸出实验在 3 L 摇瓶中进行, 有效装液体积为 1.2 L。浸出反应初始 pH 值为 2.0, 接种量为 5 %。难选矿石的矿浆浓度为 16 %。摇瓶内蒸发损失的水分通过恒流泵连续流加蒸馏水来补充。生物浸出初期通过加入 1:1 的硫酸来补充耗酸, 当浸出系统的产酸量高于耗酸量时(即当溶液 pH 值长时间低于 2.0 时), 停止加酸。

为了优化难选矿石的生物浸出, 研究了不同摇床转速、充气强度对铜浸出率的影响。在研究摇床转速对铜浸出率的影响时, 充气强度为 360 mL/min, 而不同的搅拌速度为: 140、160、180 和 200 r/min。在研究充气强度对铜浸出率的影响时, 选取最佳铜浸出率下的摇床速度, 不同的充气强度为: 120、240、

见表 1, 主要有用元素为铜、硫和铁, 本文主要采用生物浸出法回收其中的铜元素。原矿物相分析结果见表 2。该矿石中水溶铜和自由氧化铜分布率为 51.04 %, 占总铜的一半, 此部分铜通过浮选难以回收。原生硫化铜及次生硫化铜各占总铜的 15 % 左右, 结合氧化铜占总铜约 18 %。生物浸出过程中该矿石的磨矿细度为 -0.074 mm 占 80 %。

360、480 和 600 mL/min。

通过上述研究, 在最优摇床转速和充气强度条件下, 研究了黄铜矿生物浸出过程中基本浸出参数, 如铜浸出率、铁浸出情况、pH 值变化等。其中铜、铅、总铁离子浓度每两天测一次, 测量手段为 ICP-OES; 亚铁离子浓度同样每两天测一次, 测量方法为重铬酸钾滴定法; 溶液中的 pH 值通过 pH S-3C 酸度计每天测量一次。浸出液中的菌种浓度通过计数板在光学显微镜 (Olympus CX31) 下每天测量一次。

2 结果与讨论

2.1 温度对浸矿微生物生长的影响

图 1 为不同温度下驯化后浸矿微生物的生长情况。当温度为 30 °C 时, 培养 3 天后细菌进入稳定生长期, 菌体浓度达到 8.2×10^7 个/mL; 27 °C 和 33 °C 时, 菌体浓度相对 30 °C 时有较大程度的降低; 23 °C 和 38 °C 时, 菌体浓度都在 10^7 个/mL 以下, 而且该菌进入生长稳定期的时间分别延迟到 6 天和 4 天, 表明菌的生长受到抑制。因此, 该菌最适生长温度为 30 °C, 是一种中温富集物。

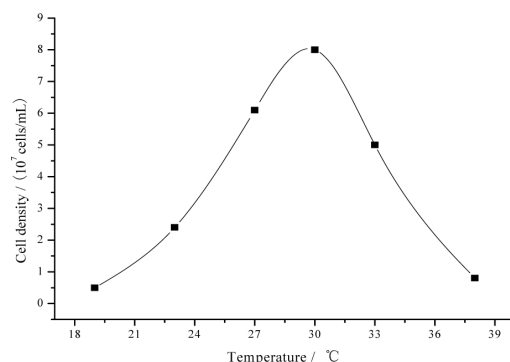


图 1 不同温度下稳定生长期的细菌菌体浓度

Fig.1 The cell densities in the stable phase under different temperatures

2.2 初始 pH 值对浸矿微生物生长的影响

如图 2 所示,当 pH 值为 1.9 时,浸矿微生物菌体浓度约为 8.7×10^7 个/mL,呈现最佳生长状态;当 pH 值高于 3.0 时,该菌基本上无生长,甚至死亡,表明相对较高的 pH 值会抑制该菌的生长;当 pH 值低于 1.4 时,该菌仍具有一定的生长活性,菌体浓度为 $0.6-2.8 \times 10^7$ 个/mL,表明其嗜酸性较强。文献报道:生物浸出硫化矿末期,由于浸出液中 Fe^{3+} 的还原和 S^0 的氧化,产生大量的酸,导致溶液最终的浸出液 pH 值能降到 1.3 左右,此时只有嗜酸性强的微生物才能存活下来^[7-8]。由此可见,该浸矿微生物的高度嗜酸性为其有效浸出难选铜矿提供了可能。

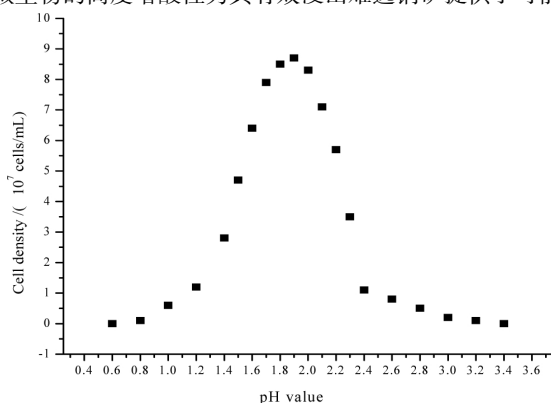


图 2 不同初始 pH 值下细菌的生长情况

Fig.2 The cell densities under different initial pH values

2.3 搅拌速度对难选铜矿生物浸出的影响

图 3 显示了摇瓶中不同转速对难选铜矿生物浸出的影响。当搅拌速度为 180 r/min 时,10 天内铜的浸出率最大,浸出铜离子浓度为 0.9 g/L。当搅拌速度低于 180 r/min,随着搅拌速度的降低,铜的浸出浓度有所下降,分别为 0.81 g/L (160 r/min) 和 0.74 (140 r/min)。这主要是因为搅拌速度的下降不利于浸矿系统之间的物质传递,从而降低了铜的浸出率。

然而当过量地增加搅拌速度时,会带来较大的剪切力,不利于浸矿微生物的生长和繁殖,从而同样会降低铜的浸出率^[9,10]。如当搅拌速度增加到 200 r/min,铜的浸出率相对搅拌速度为 180 r/min 时有了一定的下降,浸出铜离子浓度为 0.83 g/L。

以上结果表明本实验中搅拌反应器中黄铜矿生物浸出的最优搅拌速度为 180 r/min。

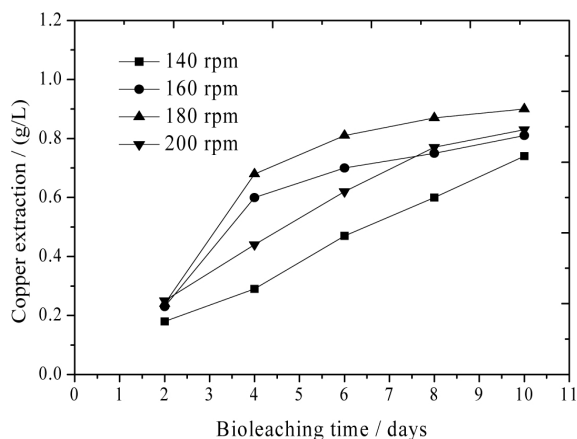


图 3 不同摇床转速(r/min)对中温富集物浸出难选铜矿的影响

Fig.3 The effects of shake rate (r/min) on the bioleaching by thermophiles in the shake flask

2.4 充气强度对难选铜矿生物浸出的影响

生物冶金中的大部分浸矿微生物都是好氧微生物,它们通过氧化硫化矿中亚铁和(或)各种还原性硫化物,并以氧气为最终电子受体获得生长繁殖所需的能量。因此,氧气对浸矿微生物的生长有着重要的影响。另外,大部分浸矿微生物是化能自养型微生物。这类微生物都主要以 CO_2 为碳源来合成自身生长需要的有机物。因此,充足的 O_2 和 CO_2 是微生物有效浸出黄铜矿的必要条件。在本实验中,通过给摇瓶底部充气的方法能够较大地提高浸出液中的 O_2 和 CO_2 的含量,从而促进浸矿微生物生长,最终提高铜的浸出速率和浸出率^[10-12]。

在搅拌速度为 180 r/min 下,研究了不同充气强度对中温富集物浸出难选铜矿的影响。如图 4 所示,当充气速度为 120 和 240 mL/min 时,铜浸出速率较慢,尤其是生物浸出前期,铜的浸出速率必须经过一段较长的时间才能较快的增长,这可能是由于前期浸矿微生物生长缓慢,只有经过一段时间的迟滞期,等细胞浓度较高时,铜的浸出速率才会增加。当充气强度增加到 360 和 480 mL/min 时,铜的浸出速率和浸出率都有了较大的提高,10 天内浸出铜离子浓度分别为 0.9 g/L 和 0.87 g/L。然而当充气强度继续增加至 600 mL/min 时,铜的浸出率反而出现较大的下降。这可能是因为较高的充气强度会增加浸出系统的剪切力,从而不利于微生物的生长。

因此,搅拌反应器中黄铜矿生物浸出过程中的最佳充气强度为 360 和 480 mL/min。考虑到 480 mL/min 的充气强度会增加更多的电力成本,因此在后续的搅拌生物浸出试验中,最合适的充气强度为 360 mL/min。

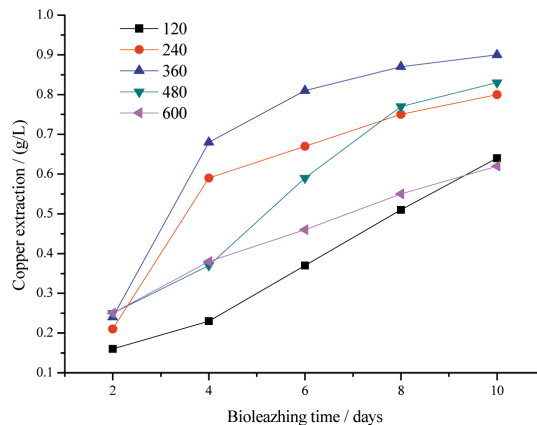


图 4 充气强度 (mL/min) 对中温富集物难选铜矿的影响

Fig.4 The effects of aeration quantity (mL/min) on the bioleaching by thermophiles in the shake flask

2.5 中温富集物浸出低品位难选铜矿的研究

当初始 pH 值为 1.9, 生长温度为 30 °C, 摇床转速为 180 r/min, 充气强度为 360 mL/min 时,研究了中温富集物浸出难选铜矿的浸出参数。如图 5 所示,整个过程中铜的浸出量保持增长,前 4 天,铜的浸出浓度增长较快,浸出铜达 0.55 g/L;在 4-8 天之间,铜的浸出相对较慢,第 8 天后,最终浸出铜的浓度为 0.95 g/L,浸出率为 92 %。

Fe^{2+} 的浸出浓度在前 7 天不断增长,8-11 天增长较为缓慢,最后为 4.9 g/L。该矿石中铁的成分较高,并且大部分以黄铁矿和砷黄铁矿形式存在,该类含铁矿石在酸性条件下较易溶

解,因此生物浸出液中铁的浓度较高^[13]。

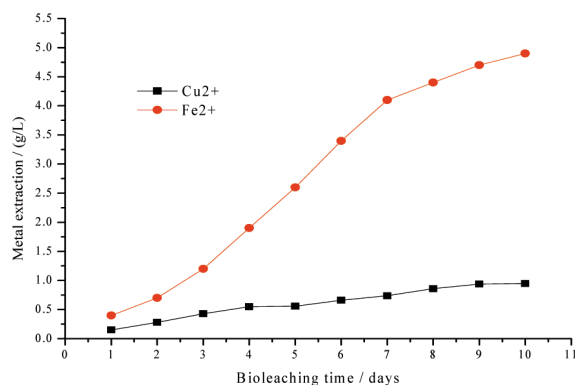


图5 难选铜矿生物浸出过程中的 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 的浓度变化

Fig.5 Variations of Cu^{2+} and Fe^{2+} concentrations during bioleaching of copper ore

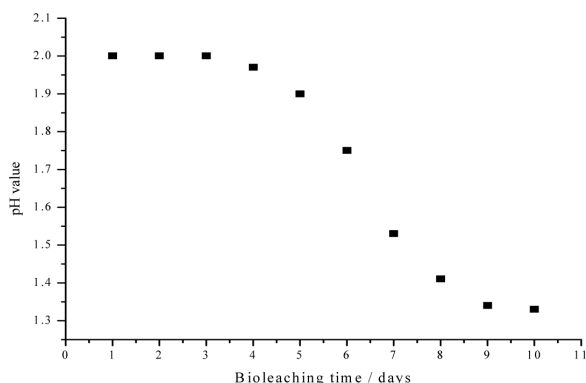


图6 中温富集物浸出难选铜矿过程中的 pH 值变化

Fig.6 Variation of pH values during bioleaching of copper ore

浸矿前 7 天, Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 的浸出速率较快, 是中温富集物浸出难选铜矿的主要阶段。随着反应的进行, 覆盖于黄铜矿表面的单质硫、黄钾铁矾和黄胺铁矾等沉淀物质阻碍了细菌的浸出^[14,15], 所以 8 天后 Cu^{2+} 的细菌浸出速率较慢。

该难选矿石生物浸出初期以耗酸为主, 必须添加适量的硫酸调节 pH 值接近于 2.0。如图 6 所示, 当浸出时间过了 6 天后, 由于 ZW-1 菌对单质硫的氧化和三价铁的化学水解(水解成 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})^{3+}$ 等物质)而产生酸^[15], 导致浸矿液的 pH 值下降, 最终浸矿液中的 pH 值为 1.33。

采用中温富集物浸出难选铜矿, 浸矿前期 Cu^{2+} 的浸出速率很快, 浸矿后期由于黄铜矿表面钝化膜的形成, 阻碍了细菌的浸出。10 天后铜可以达到 92%, 表现出了较好的效果, 有一定的应用潜力。

3 结论

从国内某铜矿山收集到一种中温富集物, 它的最适生长温度为 30 ℃, 最适 pH 值为 1.9, 6 天内该富集物可以达到最高菌

种浓度, 约为 8.7×10^7 个/mL。在摇瓶中浸出难选铜矿时, 最佳摇床转速为 180 r/min, 最优充气强度为 360 mL/min, 10 天内难选铜矿中铜的浸出率可以达到 92%, 表明该中温富集物具有较好地浸出难选铜矿的能力, 有一定的应用前景。

参考文献(References)

- [1] Dutrizac J. E. The kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric ion media [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1978, 9B: 431-439
- [2] Gomez C., Roman E., Blazquez M. L., et al. SEM and AES studies of chalcopyrite bioleaching in the presence of catalytic ions [J]. Minerals Engineering, 1997, 10(8): 825-835
- [3] Gomez E., Blazquez M. L., Ballester A., et al. Study of SEM and EDS of chalcopyrite bioleaching using a new thermophilic bacteria [J]. Minerals Engineering, 1996, 9(9): 985-999
- [4] Rawlings, D. E. Heavy metal mining using microbes [J]. Annual review of microbiology, 2002, 56(2): 65-91
- [5] Brierley J. A., Brierley C. L. Present and future commercial applications of biohydro-metallurgy [J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(3): 233-239
- [6] Watling H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides-A review [J]. Hydrometallurgy, 2006, 84(7): 81-108
- [7] Zeng W. M., Qiu G. Z., Zhou H. B., et al. Characterization of extracellular polymeric substances extracted during the bioleaching of chalcopyrite concentrate [J]. Hydrometallurgy, 2010, 100 (3-4): 177-180
- [8] Silverman M. P., Ehrlich H. L. Microbial formation and degradation of minerals [J]. Advances in Applied Microbiology, 1964, 6(3): 153-206
- [9] Tributsch H. Direct versus indirect bioleaching [J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(11): 177-185
- [10] Crundwell F. K. How do bacteria interact with minerals? [J]. Hydrometallurgy, 2003, 71(10): 75-81
- [11] 柳建设. 硫化矿生物提取及腐蚀电化学研究[D]. 中南大学博士论文, 2004, 2-3
Liu Jian-she. bioleaching of sulphide ore and the corrosion electrochemistry research [D]. Doctor thesis of Central South University, 2004, 2-3
- [12] Sampson M. I., Phillips C. V., Blake R. C. I. Influence of the attachment of acidophilic bacteria during the oxidation of mineral surface [J]. Minerals Engineering, 2000, 13(4): 373-389
- [13] Golovacheva R. S. Attachment of *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* cells to the surface of sulphideminerals [J]. Mikrobiologiya, 1979, 48 (3): 528-533
- [14] Takakuwa S., Fujimori T., Iwasaki H. Some properties of cell-sulfur adhesion in *Thiobacillus thiooxidans* [J]. Journal of General Applied Microbiology, 1979, 25: 21-29
- [15] Devasia P., Natarajan K. A., Sathyanarayana D. N. Surface chemistry of *Thiobacillus ferrooxidans* relevant to adhesion on mineral surface [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1993, 59(12): 451-455