



堆体结构对次生硫化铜矿柱浸的影响

尹升华^{1,2}, 王雷鸣^{1,2}, 谢芳芳², 陈 勋^{1,2}, 潘晨阳^{1,2}, 艾纯明³

- (1. 北京科技大学 金属矿山高效开采与安全教育国家重点实验室, 北京 100083;
2. 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083;
3. 辽宁工程技术大学 安全工程与科学学院, 葫芦岛 125105)

摘 要: 堆体结构是影响堆内溶浸液分布均匀性和浸矿效果的关键。为探究不同堆体结构条件下次生硫化铜矿生物浸出规律, 选取粗、细粒径两种矿石颗粒, 开展多种筑堆方式的室内柱浸实验, 为期 60 d, 有效模拟实际堆体的多种结构, 并引入 CT 无损探测技术, 分析不同堆体结构下孔隙特征, 获取了细菌浓度、pH 值、铜浸出率等变化规律, 以及浸矿时间与铜浸出率的关系方程等。结果表明: 不同堆体结构对于矿石浸出效果的影响程度不同, 采用均一大粒径矿石筑堆时, 矿石浸出效果最优; 浸矿 60 d 后, 铜浸出率达 75.9%; 当堆内含细颗粒层且其位于堆下部时, 溶液下渗困难, 矿石浸出效果较差, 铜浸出率仅为 59.5%; 反之, 细粒层位于上部时具有良好的分流作用, 浸矿效果较优。浸矿后期, 在泥质、石英等不反应物的物理沉积, 硫、黄钾铁矾、硫化钙等反应产物化学胶结, 胞外多聚物等生物因素的共同作用下, 铜浸出率逐渐达到峰值。

关键词: 次生硫化铜矿; 堆体结构; 柱浸; 颗粒偏析; CT 技术

文章编号: 1004-0609(2017)-11-2340-09

中图分类号: TD862

文献标志码: A

随着铜矿产资源的日益枯竭, 高效浸取次生硫化铜矿等低品位伴生矿中的有价元素, 成为当前及未来采矿研究的重要方向之一^[1]。其中, 地表堆浸具有经济性、高效性与环境友好性等优点, 被广泛应用于提取难采选矿石及废石中铜、金等有用元素的浸取^[2-3]。然而, 在矿石筑堆中, 由于粗、细矿石颗粒的密度等因素的差异, 易产生矿石粗、细颗粒分层的矿石偏析现象, 进而导致了堆体结构的不均匀性, 甚至大量浸矿盲区的生成, 极大地影响着矿石堆浸效果。近年来, 国内外专家开展了大量研究并取得一定进展。ILANKOON 等^[4]采用室内试验的方法, 分别考察不同滴灌条件、不同入堆矿石粒径配比等条件对于矿石散体内液体分布特性的影响机理。王贻明等^[5]针对铜矿排土场渗透性差的问题, 探究了矿石微细颗粒的沉积作用对渗流特性的影响规律, 并且, 构建了微细颗粒沉积和堆体渗流数学模型。WU 等^[6]着眼于德兴废石堆场的溶液优先流问题, 开展粗细粒径的矿石柱浸实验, 探究了不同区域的喷淋量与浸出量、溶质运移、铜浸出率等因素的变化规律。堆体结构直接影响着溶

液渗流特性, 进而影响矿石浸出效果, 丁勇军等^[7]利用 5 组不同粒径分布分维数的铀矿样进行室内柱浸实验, 考察了铀矿的粒径分布对其浸出效果的影响机制。YIN 等^[8]为探究孔裂隙双重结构存在条件下的溶液毛细流与重力流规律, 使用单一粒径和混合粒径两种筑堆方式, 开展了一系列柱浸试验。MANAFI 等^[9]针对黄铁矿斑岩铜矿等多种类伴生铜矿, 开展摇瓶和柱浸生物浸矿实验。POISSON 等^[10]针对矿山废石堆体不均匀结构, 采用现场实验和模拟两种方法, 初步探究了堆内酸性水分等规律。不难看到, 已有对于堆体结构影响浸矿效果的研究, 主要着眼于筑堆矿石的粒径配比, 亦或是粗、细两层堆体结构等方面^[11-13], 对于堆内存在细粒夹层或采用均一粒径矿石筑堆的条件下, 多种堆体结构对浸矿效果的影响和机理研究较为匮乏。

对此, 本研究中采用粗、细两种粒径的矿石, 通过分层矿石筑堆、均一粒径矿石筑堆的两种方式, 有效地再现了浸堆中的复杂结构。柱浸实验分为 5 组, 共进行 60 d, 探讨了不同堆体结构条件下的溶液 pH

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFC0600704); 国家优秀青年基金资助项目(51722401); 国家自然科学基金资助项目(51734001, 51604138)

收稿日期: 2016-09-27; **修订日期:** 2017-09-07

通信作者: 尹升华, 教授, 博士, 电话: 010-62334680; E-mail: csuysh@126.com

值、细菌浓度、铜浸出率等要素的变化规律及内在机制。研究结果对于改善堆浸筑堆方式、提高浸矿效果具有较好的借鉴意义。

1 实验

1.1 实验矿样

本研究所采用的矿样取自福建某次生硫化铜矿, 铜品位为 0.7%, 矿石中主要的金属矿物包括蓝辉铜矿(4Cu₂S·CuS)、黄铁矿(FeS₂)、辉铜矿(Cu₂S)等; 脉石矿物主要为石英(SiO₂), 质量分数为 81%, 开展矿石化学成分分析, 结果如表 1 所示; 铜物相分析分析, 结果如表 2 所示。

表 1 矿石化学成分分析

Table 1 Composition of ore particle elements (mass fraction, %)

Cu	Fe	S	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
3	0.1	0.5	0.5	0.01	0	81

表 2 矿石铜物相分析

Table 2 Phase analysis results of copper

Copper phase	Cu quality/g	Mass fraction/%
Free copper oxide	0.04	5.71
Primary copper sulfide	0.06	8.57
Secondary copper sulfide	0.59	84.29
Bound copper oxide	0.01	1.43
Total	0.7	100

对于实验采用的次生硫化铜矿矿石而言, 脉石矿物与矿石矿物之间镶嵌共生, 矿石较为密实, 裂隙不太发育, 矿石颗粒之间含有一定泥质。实验矿样物相检测及筑堆矿石, 如图 1 所示。

1.2 浸矿细菌及其培养基

本研究中采用的嗜酸氧化亚铁硫杆菌为一种革兰氏阴性菌, 具有化能自养、好气、嗜酸、适于中温环境等特性。取自堆浸场的浸出液, 初始细菌浓度为 4×10⁷ 个/mL, 接种浓度为 10%。柱浸实验开始前, 已对浸矿细菌进行了富集培养及四次驯化转代, 细菌的浸矿能力、活性显著增强。此外, 为考察细菌浸矿特性和排除外界 Fe²⁺ 的干扰, 本研究中采用以 9 K 液体培养基为基底的无铁培养基, 具体成分, 如表 3 所示。

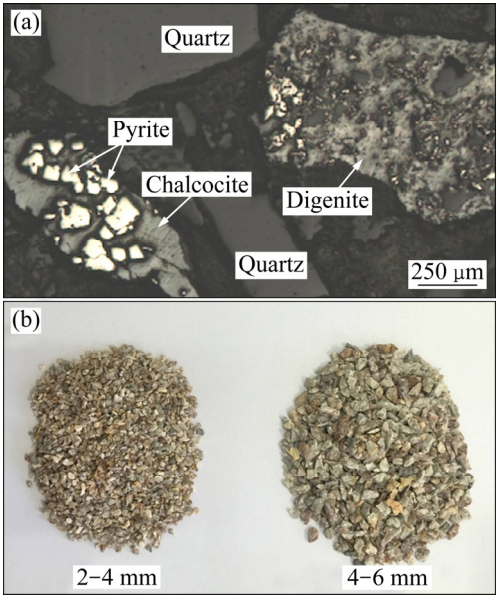


图 1 实验矿样及其矿物分布特征
Fig. 1 Experimental ores and its distribution characteristics of minerals: (a) Microscope image of minerals distributions; (b) Experimental secondary copper sulfide

表 3 液体培养基成分

Table 3 Components of 9K liquid medium (g/L)

(NH ₄) ₂ SO ₄	KCl	K ₂ HPO ₄	MgSO ₄ ·7H ₂ O
3	0.1	0.5	0.5
Ca(NO ₃) ₂	FeSO ₄ ·7H ₂ O	H ₂ O	
0.01	0	1000	

1.3 实验方案

为模拟探究矿石堆内不同深度、不同位置的细颗粒层对矿石浸出效果的影响机制, 在柱体中进行分层筑堆, 开展微生物柱浸实验。为提高堆内氧气含量, 本研究采用间歇喷淋的实验方式, 即: 12 h 喷淋, 12 h 间歇, 喷淋强度为 20 L/(m²·h), 实验室温控制在 (27±2) °C, 柱浸共进行 60 d。本研究选用粗、细两种粒径的次生硫化铜矿矿石进行筑堆, 其中, 细颗粒层来模拟真实堆体中的细粒矿石夹层, 矿石粒径分别为 2 mm< r<4 mm 和 4 mm<r<6 mm, 入堆粒径配比及筑堆方式, 如表 4 所示。

柱体内径 d40 mm, 柱高 120 mm, 下部设置多孔玻璃隔筛和储液空腔。其中, 矿石堆体被划分为 L1~L4 共 4 个部分, 在实验柱 A、柱 B 与柱 C 中, L1~L3 分别被细颗粒填充, 粗、细颗粒的质量比为 3:1; 为提高溶液下向渗透效果, L4 统一设为粗颗粒层。此外, 为保证溶液均匀喷灌在矿石堆体表面、进一步提高溶液

渗流均匀性，本研究中添加实心玻璃球层。堆体的分层结构及实验柱体，如图 2 所示。

表 4 矿石筑堆实验方案

Experimental groups	Coarse ores	Fine ores	Location of fine ones layer
	(4 mm< r < 6 mm)	(2 mm< r < 4 mm)	
Column A	150 g	50 g	L1
Column B	150 g	50 g	L2
Column C	150 g	50 g	L3
Column D	200 g	—	—
Column E	—	200 g	—

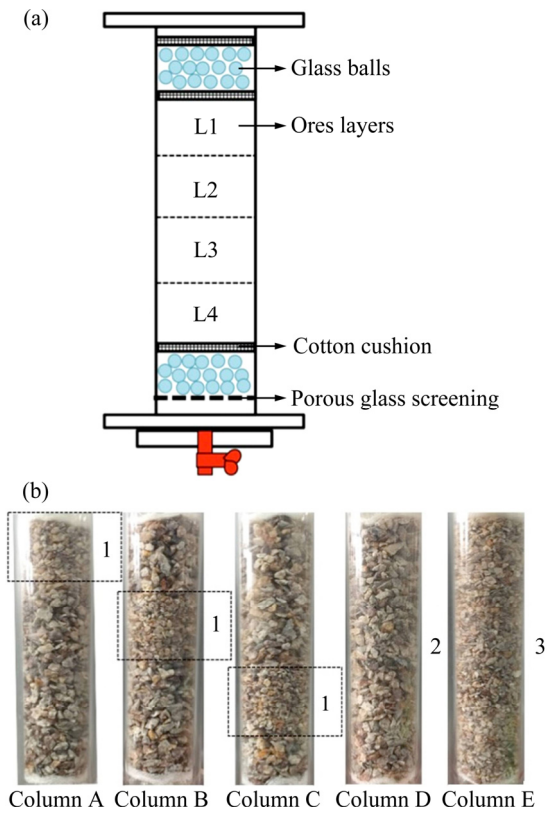


图 2 实验柱分层结构：(a) 分层结构，(b) 单个柱内的矿堆结构

Fig. 2 Layered structures of experimental columns: (a) Layered structure; (b) Ore heap structure inside single column: 1—Fine ores layers; 2—Coarse ores column; 3—Fine ores column

2 结果与讨论

2.1 不同筑堆条件下堆体孔隙结构

矿石堆体结构决定了堆内孔隙结构特征，影响着

溶液优先流的流动轨迹、形成时间等，进而控制着矿石浸出效果。因此，为探究不同堆体结构条件下的孔隙特征，在本研究中，利用 SIEMENS CT 扫描机对各实验柱体进行扫描，获取柱体横截面图。利用 Matlab 软件，获得各实验柱体的纵截面二值化图像，如图 3 所示，其中，黑色部分代表粒间孔隙，白色部分代表矿石颗粒。

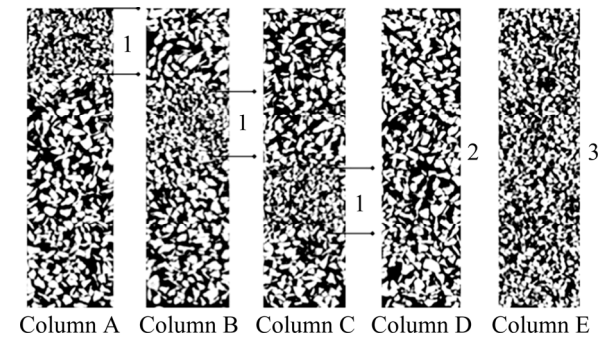


图 3 不同堆体结构下的孔隙结构二值化图像

Fig. 3 Binarized images of pore structure under different heap structures: 1—Fine ores layers; 2—Coarse ores column; 3—Fine ores column

由图 3 可见，堆内矿石间的孔隙呈不均匀分布。为定量研究堆内孔隙率分布规律，在每个柱体中自上而下选取 30 个横截面，各实验组横截面的截取位置相同，利用 Matlab 软件，进行二值化处理并计算孔隙率，如图 4 所示，横轴为孔隙率，纵轴为堆高，堆底标高为 0 mm。

由于堆底细小矿石颗粒的堆积，导致矿堆下部孔隙率均略低于堆体上部孔隙率，在粗颗粒、细颗粒矿石层的交界处时，矿石孔隙率增幅或减幅最大。当采

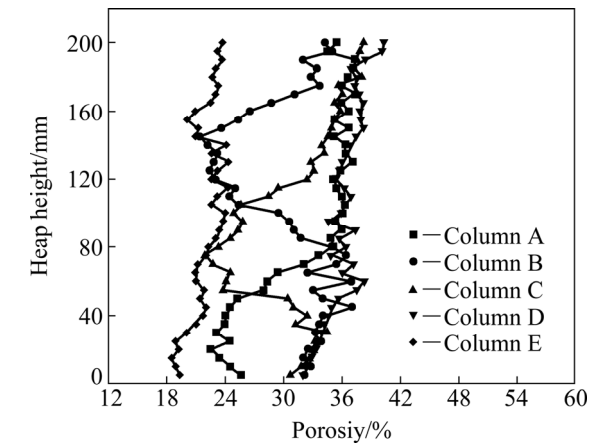


图 4 不同堆体结构下的截面孔隙率分布

Fig. 4 Distribution of section porosity under different heap structures

用均一粒径的矿石筑堆时, 堆内孔隙率波动较小, 细颗粒矿堆的平均孔隙率为 22.9%, 反之, 粗粒矿石间孔隙较为发育, 矿堆平均孔隙率可达 35.8%。当堆内含有细颗粒层时, 细颗粒处的截面孔隙率显著降低, 柱 A、B、C 的平均孔隙率分别为 30.0%、29.5%和 29.3%, 三者的平均孔隙率为 29.6%, 孔隙较不发育。此外, 为探究堆体结构孔隙分布均匀性, 利用分形软件 Fractalbox 2.0, 计算各实验组分形盒维数, 如表 5 所示。由此可见, 当采用均一粒径的矿石筑堆时, 堆体孔隙结构均匀程度较高; 细粒层位于堆体下部时分形盒维数最低, 其值仅为 1.4603, 堆体的孔隙结构最不均匀。综上所述, 不难得到当采用均一粒径矿石筑堆时, 堆内部孔隙更为发育, 溶液分布均匀性较高; 当细颗粒层位于堆体上部时, 其效果类似于有机玻璃柱中的多孔玻璃隔层, 具有良好的分流作用; 当细粒层位于矿堆下部时, 溶液下渗困难, 堆内空气循环较不顺畅。

表 5 浸矿前各实验组的分形盒维数

Table 5 Fractal box dimension of each experimental group before leaching

Column A	Column B	Column C	Column D	Column E
1.4921	1.4828	1.4603	1.5405	1.5308

2.2 不同堆体结构条件下细菌浓度随时间变化规律

硫化矿中的 Fe^{3+} 为强氧化剂, 其氧化分解生成 Fe^{2+} ; 对应地, T.f 菌的生存依赖于不断氧化 Fe^{2+} 并释放 Fe^{3+} , 二者结合实现了硫化矿石中有价元素的浸取, 并完成细菌数量的变化和换代更新。细菌增殖受到培养基成分、环境温度、pH 值等因素的干扰。不同堆体结构条件下的细菌浓度曲线, 如图 5 所示。可见尽管堆体结构不同, 但各实验组可大致分为细菌适应期、指数增长期、稳定增殖期和细菌凋亡期四个阶段。

具体而言: 细菌适应期(0~0.5 d), 细菌浓度短暂下降, 如柱 A 细菌浓度由 $4.0 \times 10^7 \text{ mL}^{-1}$ 降至 $2.4 \times 10^7 \text{ mL}^{-1}$ 。指数增长期(0.5~15 d), 溶液中的总铁量下降, Fe^{2+} 被大量消耗, 细菌增殖速率最快^[14], 细菌浓度逐渐达到峰值, 各组细菌浓度峰值由大到小依次为柱 D、柱 B、柱 A、柱 E 和柱 C。其中, 柱 D 细菌浓度最高, 为 $2.7 \times 10^8 \text{ mL}^{-1}$, 柱 C 细菌浓度最低, 为 $0.7 \times 10^8 \text{ mL}^{-1}$ 。稳定增殖期(15~30 d), 细菌浓度保持稳定, 以柱 D 为例, 细菌浓度大致为 $2.5 \times 10^8 \text{ mL}^{-1}$, 该阶段内细菌浓度较高, 细菌凋亡期(30~60 d), 各实验组的增殖环境不断恶化导致细菌死亡, 浸矿效率降低, 铜浸

出率达到峰值。

对比各组实验可见, 当采用均一粒径矿石筑堆时, 堆内孔隙率大, 氧气含量高, 矿石与溶液接触更加充分, 细菌增殖迅速, 并且当入堆矿石粒径较大时, 浸矿效果更佳; 在堆内含有细颗粒层条件下, 特别是当细颗粒层位于堆体底部时, 出现了大量浸矿盲区, 该区域内溶液处于非饱和状态, 溶液扩散主要依靠溶液的横向毛细作用^[15], 细菌浓度低, 铜浸出率和浸矿速率较低。

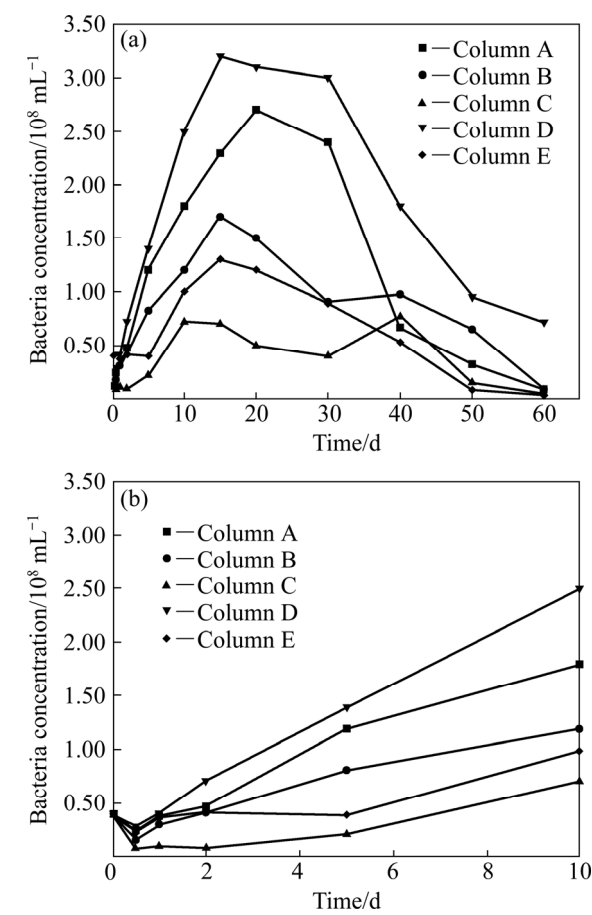


图 5 细菌浓度随浸矿时间的变化规律

Fig. 5 Changing curves of bacteria concentration with leaching time: (a) 0~60 d; (b) 0~10 d

2.3 不同堆体结构条件下 pH 值随时间变化规律

图 6 所示为不同堆体结构条件下各实验组的 pH 值变化规律。在浸矿过程中, 各实验组中的溶液 pH 值呈现先迅速上升而后迅速下降, 最后趋于稳定的规律, 并且, 由于入堆矿石机堆体结构的不同, 各实验组呈现出一定的差距。具体而言, pH 值分为上升期(0~10 d)、骤减期(10~20 d)和稳定期(20~60 d)。

浸矿初期, 在 pH 值较低的环境下, 矿物表面细

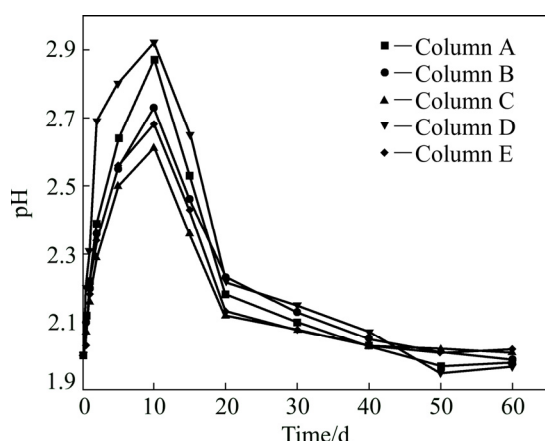
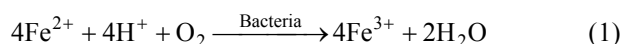


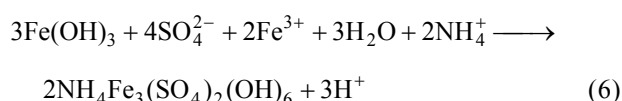
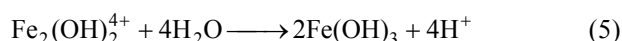
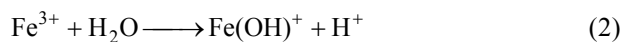
图6 溶液 pH 值随浸矿时间的变化曲线

Fig. 6 Changing curves of pH value inside solution with leaching time

菌吸附铁离子受酸度影响十分明显, 表现为细菌浓度过低, 细菌长期处于适应期。并且, 为模拟真实堆体情况, 入堆矿石未经酸液淋洗, 因此溶液中 H^+ 被堆内碱性脉石矿物大量消耗, 导致各实验组溶液 pH 值呈现不同程度的上升。此外, 细菌在代谢过程中会消耗大量的 H^+ , 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 如式(1)所示。



浸矿中后期, 细菌的强氧化作用和较高溶液的 pH 值促进了硫代硫酸盐等矿物的形成^[16], 随着 pH 值的增高, 氧化还原电位的升高, 矿石的浸出速率变慢, 并且发生了一系列的水解反应, 促进淡黄色黄钾铁矾的生成^[17], 黄钾铁矾附着于矿石颗粒表面形成抗酸壳体, 反应消耗了大量的氧化剂 Fe^{3+} , 生成了大量的 H^+ , 使得溶液的酸性增强, pH 值降低, 主要化学反应^[18]如式(2)~(6)所示:



2.4 不同堆体结构条件下铜浸出率随时间变化规律

铜浸出率是考量矿石中铜元素浸出效果的最重要因素。在本研究中, 每隔一定时间, 对溶浸液中的铜

离子浓度进行检测, 利用式(7)计算铜浸出率。

$$\eta = \frac{\lambda_i \rho_i + \sum \lambda_j \rho_{j-1}}{m} \times 100\% \quad (7)$$

式中: η 为铜浸出率, %; ρ_i 为第 i 次检测得到的溶液铜离子浓度, mg/L; λ_i 为单个实验组的溶液量, $\lambda_i=0.5$ L; ρ_{i-1} 为第 $i-1$ 次检测得到的溶液铜离子浓度, mg/L; λ_j 为每次检测消耗的溶液量, $\lambda_j=0.002$ L; m 为矿石中铜的总质量, $m=10 \text{ g} \times 0.7\%$, 即 0.07 g。绘制铜浸出率随浸矿时间的变化曲线, 如图 7 所示。

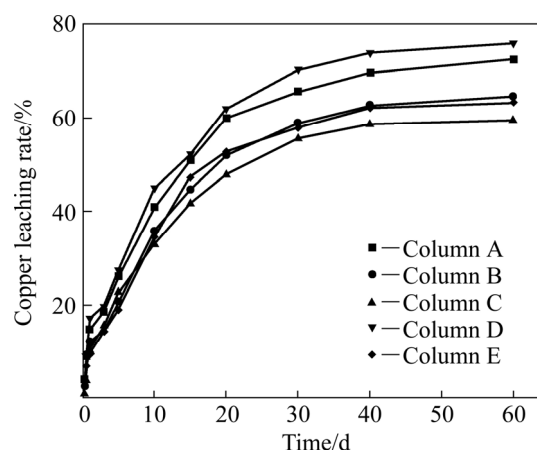
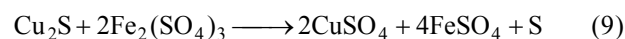
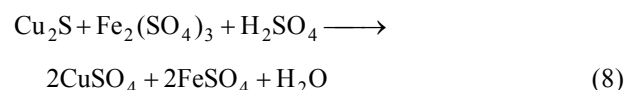


图7 铜浸出率随浸矿时间的变化曲线

Fig. 7 Changing curves of copper leaching rate with leaching time

由图 7 可见, 在不同堆体结构条件下, 铜浸出率曲线呈现先上升后趋于稳定的趋势, 依据各组堆体结构的差异, 铜浸出率峰值及变化幅度各有不同。具体而言: 当浸矿 60 d, 采用均一粒径矿石筑堆实验组的铜浸出率最高, 达 75.9%; 反之, 细颗粒层位于堆体底部时铜浸出率最低, 仅为 59.5%。可以看到, 采用均一的细粒径矿石筑堆时, 矿石浸出效果并不理想, 浸矿 60 d, 铜浸出率仅为 63.2%。因此, 入堆颗粒细碎程度并不与浸矿效率成正比, 过细易导致碎矿能耗提高^[19]。

首先, 对各实验组中铜浸出的一般规律进行研究。由铜物相分析结果可知, 矿石中的铜的存在形式以辉铜矿为主, 现有研究表明: 浸矿细菌浸出辉铜矿主要是间接催化作用, 反应中的氧化剂以 $Fe_2(SO_4)_3$ 为主, 在浸矿后期除了生成黄钾铁矾外, 溶液中产生少量铜蓝^[20], 如式(8)~(10)所示。





由式(9)可见,在生物浸出过程中出现了黄铜矿溶解的中间产物,即:不溶于酸的单质硫;此外,溶液中存在 Ca^{2+} ,易形成微溶的 CaSO_4 沉淀。因而,随着溶液下渗,石英、泥质等未反应物和难溶物向下迁移^[21],首先堵塞孔喉处,阻断了相邻孔隙之间的连接通道,进而产生较多的浸矿盲区,不利于浸矿反应的进行。此外,细菌将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 时使得电位升高,恶化了胞外聚合物层(EPS)的扩散性能^[22],严重的阻碍了矿石中铜的浸出,因此,导致各实验组产生钝化是众多因素共同作用的结果。

对于不同的堆体结构而言:1)当堆内含有细颗粒矿石层时,由于堆体上部溶液分布较为均匀,易导致上部细粒矿石不断被溶蚀,溶液侵蚀矿石的效果显著,细颗粒层内部孔道直径不断增大。上部细粒层的存在起到了溶液分流的作用,使得溶液通过细粒层后更加均匀地下渗,有效地提高的矿石浸出效率;相反地,当细颗粒层位于矿堆下部时,溶液难以均匀地下渗至堆底,溶液抵达细粒层之前便已形成优先流^[23],当溶液抵达粗细颗粒交界面处,由于矿石颗粒间的孔隙直径骤减,使得溶液下向渗透困难,导致横向层间流和下向分流现象的出现;2)采用均一粒径筑堆条件下,当矿石粒径偏大,铜浸出率达峰值时间较晚且值较高;

反之较小。由于矿石粒径与矿石表面能成反比,故当入堆矿石粒径较小时,矿石表面能较大,矿粉粒径表层化学键难以被破坏,矿石颗粒间的吸附力大;并且,黄钾铁矾等不溶物出现更早,钝化现象更加明显^[24-25]。因此,铜浸出率峰值出现较早且峰值较低;反之较高。

2.5 不同堆体结构条件下浸矿时间与铜浸出率关系模型

为定量描述不同堆体结构条件下铜浸出率与浸矿时间之间的函数关系,利用 Origin 软件,对铜浸出率与浸矿时间的关系进行拟合。经对比后,选取基本的拟合模型,如式(11)所示:

$$y = y_0 + A_1 \left(1 - e^{-\frac{x}{t_1}} \right) + A_2 \left(1 - e^{-\frac{x}{t_2}} \right) \quad (11)$$

式中: y 为铜浸出率; x 为浸矿时间。此外, y_0 , A_1 , A_2 , t_1 和 t_2 为待求参数。各组铜浸出拟合方程中的参数,如表 6 所列。

将表 3 中的各方程参数带入式(11)中,获得各实验组的拟合方程,采用拟合优度 R^2 对方程的拟合程度进行评价,各实验组的拟合方程及 R^2 ,如表 7 所列。

由此可见,各实验组的拟合程度较高,平均拟合

表 6 各组铜浸出率曲线的拟合参数

Table 6 Fitting parameters of experimental curves

Experimental group	y_0	A_1	t_1	A_2	t_2
Column A	-0.65185	10.4215	0.42967	64.14367	14.56963
Column B	4.04184	-2.80728	7.854E7	63.68022	14.16645
Column C	-1.17982	9.87662	0.79484	53.11101	15.32308
Column D	-0.80823	66.96747	14.90516	11.98593	0.45433
Column E	2.94751	18.61633	12.92727	42.94717	12.92581

表 7 各组铜浸出率拟合方程

Table 7 Fitting equations of copper leaching rate

Experimental group	Fitting equation	Goodness of fit (R^2)
Column A	$y = -0.65185 + 10.4215(1 - e^{-\frac{x}{0.42967}}) + 64.14367(1 - e^{-\frac{x}{14.56963}})$	0.99652
Column B	$y = 4.04184 - 2.80728E6(1 - e^{-\frac{x}{7.854E7}}) + 63.68022(1 - e^{-\frac{x}{14.16645}})$	0.98652
Column C	$y = -1.17982 + 9.87662(1 - e^{-\frac{x}{0.79484}}) + 53.11101(1 - e^{-\frac{x}{15.32308}})$	0.99625
Column D	$y = -0.80823 + 66.96747(1 - e^{-\frac{x}{14.90516}}) + 11.98593(1 - e^{-\frac{x}{0.23811}})$	0.99527
Column E	$y = 2.94751 + 18.61633(1 - e^{-\frac{x}{12.92727}}) + 42.94717(1 - e^{-\frac{x}{12.92581}})$	0.98933

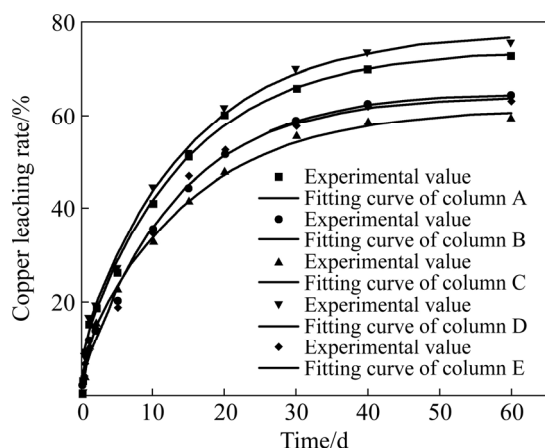


图 8 不同堆体结构条件下浸矿时间与铜浸出率的关系拟合曲线

Fig. 8 Relationship fitting curves of leaching time and copper leaching rate with different heap structures

优度达 0.99278, 即: 在本实验条件下, 选取的数学模型可以较好地模拟浸矿时间与铜浸出率之间的对应关系。将表 7 中的关系方程及实验数据点, 绘制于同一幅图上, 如图 8 所示。可见所获的拟合曲线十分平滑, 且与实验数据点重合, 拟合效果较优。

3 结论

1) 在地表堆浸过程中, 矿石筑堆方式决定着堆体结构, 进而控制着堆内孔隙结构和溶液分布, 易导致堆内盲区的出现等, 不同堆体结构对于溶液 pH 值、细菌浓度、铜浸出率等的影响是重要且各不相同的。

2) 对于均一粒径矿石筑堆, 当筑堆颗粒粒径偏小时($2\text{ mm} < r < 4\text{ mm}$), 浸矿效果较差, 溶液下渗困难; 反之: 当筑堆颗粒粒径偏大时($4\text{ mm} < r < 6\text{ mm}$), 浸矿效果较优。

3) 对于粗、细两种粒径矿石分层筑堆, 当细颗粒层位于矿堆上部时, 具有溶液分流作用, 浸矿效果好; 相反, 当细颗粒层位于矿堆下部时, 泥质、石英等不反应物, 以及硫、黄钾铁矾等反应产物严重阻碍了溶液下渗, 易导致大量盲区产生, 浸矿效果较差。

4) 获得了不同筑堆条件下的浸矿时间-铜浸出率之间的关系方程, 拟合程度高, 平均拟合优度(R^2)达 0.99278, 对于同类研究具有较好的参考价值。

5) 基于研究结果, 认为在实际筑堆过程中, 避免将颗粒较细的矿石尽量堆筑于整个堆体底部, 或采用分区域集中筑堆, 提高喷淋强度等方式, 强化浸出细

粒矿石, 尽可能提高有色金属的回收率。

REFERENCES

- [1] 赖绍师, 覃文庆, 杨聪仁, 王 军, 张雁生, 张博, 常自勇, 匡浩华. 低品位硫化铜矿的细菌浸出[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(6): 1473-1479.
LAI Shao-shi, QIN Wen-qing, YANG Cong-ren, WANG Jun, ZHANG Yan-sheng, ZHANG Bo, CHANG Zi-yong, KUANG Hao-hua. Bioleaching of low grade copper sulfide ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2011, 21(6): 1473-1479.
- [2] WATLING H R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides—A review[J]. Hydrometallurgy, 2006, 84(1): 81-108.
- [3] 吴爱祥, 王洪江, 杨保华, 尹升华. 溶浸采矿技术的进展与展望[J]. 采矿技术, 2006, 6(3): 39-48.
WU Ai-xiang, WANG Hong-jiang, YANG Bao-hua, YIN Sheng-hua. Progress and prospects of solution mining technology[J]. Mining Technology, 2006, 6(3): 39-48.
- [4] 王贻明, 吴爱祥, 左 恒, 杨保华. 微粒渗滤沉积作用对铜矿排土场渗流特性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(12): 2074-2078.
WANG Yi-Ming, WU Ai-xiang, ZUO Heng, YANG Bao-hua. Effect of particles sedimentation during leaching on seepage characteristic of copper dumps[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(12): 2074-2078.
- [5] WU A X, YIN S H, YANG B H, WANG J, QIU G Z. Study on preferential flow in dump leaching of low-grade ores[J]. Hydrometallurgy, 2007, 87(3): 124-132.
- [6] ILANKOON I M S K, NEETHLING S J. Liquid spread mechanisms in packed beds and heaps. The separation of length and time scales due to particle porosity[J]. Minerals Engineering, 2016, 86: 130-139.
- [7] 叶勇军, 丁德馨, 李广悦, 扶海鹰, 宋键斌, 胡 南. 不同粒径分布维数铀矿石的浸出规律[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(10): 2921-2927.
YE Yong-jun, DING De-xin, LI Guang-xin, FU Hai-ying, SONG Jian-bin, HU Nan. Leaching behavior of uranium ore with different fractal dimensions of particle size distribution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(10): 2921-2927.
- [8] YIN S H, WANG L M, XUN C, WU A X. Effect of ore size and heap porosity on capillary process inside leaching heap[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(3): 835-841.
- [9] MANAFI Z, ABDOLLAHI H, TUOVINEN O H. Shake flask and column bioleaching of a pyritic porphyry copper sulphide ore[J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 119(2013): 16-20.

- [10] POISSON J, CHOUTEAU M, AUBERTIN M, CAMPOS D. Geophysical experiments to image the shallow internal structure and the moisture distribution of a mine waste rock pile[J]. *Journal of Applied Geophysics*, 2009, 67(2): 179–192.
- [11] 姚高辉, 吴爱祥, 薛振林, 王贻明. 基于分层分级特性的氧化铜矿柱浸渗流行为分析[J]. *矿业研究与开发*, 2014, 34(6): 29–32.
- YAO Gao-hui, WU Ai-xiang, XUE Zhen-lin, WANG Yi-ming. Seepage behavior analysis on column leaching of copper oxide ore based on its hierarchical layered characteristics[J]. *Mining Research and Development*, 2014, 34(6): 29–32.
- [12] PETERSEN J. Heap leaching as a key technology for recovery of values from low-grade ores — A brief overview[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 165(1): 206–212.
- [13] 尹升华, 吴爱祥, 胡凯建, 王洪江. 堆浸过程中溶质运移机制及影响因素[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, 42(4): 242–248.
- YIN Sheng-hua, WU Ai-xiang, HU Kai-jian, WANG Hong-jiang. Solute transportation mechanism of heap leaching and its influencing factors[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2011, 42(4): 242–248.
- [14] 李宏煦, 苍大强, 陈景河, 邱冠周. 生物因素对次生硫化铜矿堆浸过程动力学的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(2): 331–335.
- LI Hong-xi, CANG Da-qiang, CHEN Jing-he, QIU Guan-zhou. Effect of biological factors on heap bioleaching kinetics of secondary copper sulfide[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(2): 331–335.
- [15] 吴爱祥, 李希雯, 尹升华, 艾纯明. 矿堆非饱和渗流中的界面作用[J]. *北京科技大学学报*, 2013, 35(7): 844–849.
- WU Ai-xiang, LI Xi-wen, YIN Sheng-hua, AI Chun-ming. Interface effects of unsaturated seepage in dump leaching[J]. *Journal of University of Science and Technology*, 2013, 35(7): 844–849.
- [16] 刘泉声, 崔先泽, 张程远. 多孔介质中悬浮颗粒迁移-沉积特性研究进展[J]. *岩石力学与工程学报*, 2015, 34(12): 2410–2427.
- LIU Quan-sheng, CUI Xian-ze, ZHANG Cheng-yuan. Research advances in the characterization of transportation and deposition of suspended particles in porous media[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2015, 34(12): 2410–2427.
- [17] XINGYU LIU, RONGBO S, BOWEI C, WU B, WEN J K. Bacterial community structure change during pyrite bioleaching process: effect of pH and aeration[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 95(3): 267–272.
- [18] 温建康, 姚国成, 陈勃伟, 武彪, 刘学, 黄松涛. 溶液 pH 值对浸矿微生物活性及浸出速率的影响研究[J]. *稀有金属*, 2009, 33(1): 80–83.
- WEN Jian-kang, YAO Guo-cheng, CHEN Bo-wei, WU Biao, LIU Xue, HUANG Song-tao. Effect of pH on activities of mineral bioleaching microorganisms and bioleaching rate[J]. *Rare Metal*, 2009, 33(1): 80–83.
- [19] 李宏煦, 苍大强, 邱冠周, 吴爱祥. 溶液电位及堆结构影响次生硫化铜矿生物堆浸的动力学[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2006, 37(6): 1087–1093.
- LI Hong-xu, CANG Da-qiang, QIU Guan-zhou, WU Ai-xiang. Kinetics of secondary copper sulfide heap bioleaching concerning potential and heap constitution[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2006, 37(6): 1087–1093.
- [20] 梁长利, 夏金兰, 杨益, 聂珍媛, 邱冠周. 黄铜矿生物浸出过程的硫形态转化研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(1): 265–273.
- LIANG Chang-li, XIA Jin-lan, YANG Yi, NIE Zhen-yuan, QIU Guan-zhou. Progress in sulfur speciation transformation during chalcopyrite bioleaching[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(1): 265–273.
- [21] 尹升华, 王雷鸣, 陈勋. 矿石粒径对次生硫化铜矿浸出规律的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2015, 46(8): 2771–2777.
- YIN Sheng-hua, WANG Lei-ming, CHEN Xun. Effect of particle sizes on leaching regularities of secondary copper sulfide[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2015, 46(8): 2771–2777.
- [22] YU R L, ZHONG D L, MIAO L, WU F D, QIU G Z, GU G H. Relationship and effect of redox potential, jarosites and extracellular polymeric substances in bioleaching chalcopyrite by acidithiobacillus ferrooxidans[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(7): 1634–1640.
- [23] WU A X, YIN S H, QIN W Q, LIU J S, QIU G Z. The effect of preferential flow on extraction and surface morphology of copper sulphides during heap leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 95(1/2): 76–81.
- [24] SASAKI K, NAKAMUTA Y, HIRAJIAMA T, TOUVINEN. Raman characterization of secondary minerals formed during chalcopyrite leaching with *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 95(1): 153–158.
- [25] 尹升华, 王雷鸣, 潘晨阳, 陈勋, 谢芳芳. 细粒层存在条件下矿岩散体内的溶液流动特性. *中国有色金属学报*, 2017, 27(3): 574–581.
- YIN Sheng-hua, WANG Lei-ming, PAN Chen-yang, CHEN Xun, XIE Fang-fang. Fluid flowing characteristics in ore granular with fine interlayers existed. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(3): 574–581.

Effect of heap structure on column leaching of secondary copper sulfide

YIN Sheng-hua^{1,2}, WANG Lei-ming^{1,2}, XIE Fang-fang², CHEN Xun^{1,2}, PAN Chen-yang², AI Chun-ming³

(1. Key Laboratory of Ministry of Education for High-Efficient Mining and Safety of Metal,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

3. College of Safety Science and Engineering, Liaoning Technical University, Huludao 125105, China)

Abstract: Heap structure is the key effect of solution distribution inside heaps and copper leaching effect. To research the bioleaching law of secondary copper sulfide under different conditions of heap structure, this study selects coarse and fine particles and carry out indoor column leaching experiments with couple of dumping modes continued for 60 days, effectively simulating the couples structure in real heaps, analyzing the pore structure under different heap structures based on CT technology, researching the changing law of bacteria concentration, pH value, copper leaching rate with leaching time, and obtaining the relationship equation between leaching time and copper leaching rate. The results show that the effect of different heap structure on ore leaching is different, and it tends to be the best by using the uniform particle size ores, the copper leaching rate reaches 75.9% after being leached for 60 days, the solution is hard to infiltration vertically and leaching effect is poor when fine interlayers located in the lower portion of heaps, the copper leaching rate reaches 59.5%. On the contrary, the upper layer of fine particles plays a good diversion effect and leaching rate tends to be higher. In the later part of ore leaching, copper leaching rate reaches the peak under the effect of the physical deposition of muddy, quartz and other non-reactants, the chemical agglomeration of sulfur, jarosite and other reaction production layer, and the biological factors like extracellular polymeric substances (EPS) and so on.

Key words: secondary copper sulfide; heap structure; column leaching; particle segregation; computed tomography technology

Foundation item: Project(2016YFC0600704) supported by the State Key Research Development Program of China; Projects(51722401) supported by the National Natural Science Foundation of China for Excellent Youth; Projects(51734001, 51604138) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-09-27; **Accepted date:** 2017-09-07

Corresponding author: WANG Lei-ming; Tel: +86-10-62334680; E-mail: ustb_wlm@126.com

(编辑 何学锋)