

文章编号: 1004-0609(2004)02-0286-05

低品位硫化铜矿细菌浸出^①

柳建设, 夏海波, 王海东

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用正交实验方法, 考察了矿石粒度、矿浆含量、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: 粒度对露天矿和井下矿的酸耗影响大, 对井下矿的浸出率影响高度显著; 矿浆含量对酸耗影响大, 对浸出率则不显著; 在接种的初期, 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; 井下矿浸出的最优工艺条件为: 粒度 < 0.154 mm, 矿浆含量 10%, 接种量 10%; 露天矿浸出的最优工艺条件为: 粒度 < 0.154 mm, 矿浆含量 20%, 接种量 7.5%。

关键词: 低品位铜矿; 细菌浸出; 接种量

中图分类号: TF 111.14

文献标识码: A

Bioleaching of low-grade copper ores

LIU Jian-she, XIA Hai-bo, WANG Hai-dong

(School of Resources Processing and Bioengineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: For the evaluation of bioleaching to open-pit mine and mine excavated underground, the effect of particle size, slurry content and inoculation amount on leaching was investigated. It is indicated that the influence of particle size on sulfuric acid consumption of open-pit mine and mine excavated underground is much effective, and on leaching rate of mine excavated underground is effective; the influence of slurry content on consumption of sulfuric acid is effective, while on leaching rate is just the opposite; at first the inoculation amount affect the consumption of sulfuric acid and leaching rate, while the influence will loss two days later. The optimum conditions for the leaching of open pit mine are as follows: particle size < 0.154 mm, slurry content 20% and inoculation amount 7.5%, while for mine excavated underground they are < 0.154 mm, 10%, 10%, respectively.

Key words: low-grade copper ores; bioleaching; inoculation amount

细菌浸出由于具有投资省、运行成本低、污染小、产品质量好等优点, 适合中国普遍存在的分布广、品位低的资源情况, 因此细菌浸出在中国将有很好的应用前景^[1]。但是所开采铜矿物中大多以黄铜矿为主, 而黄铜矿属难浸矿物, 因此大量开展了黄铜矿细菌浸出的研究^[2, 3]。为了提高黄铜矿的浸出率, 可以借鉴的一些方法是添加催化剂, 如银离子^[4]、表面活性剂^[5]、碳粉^[6]、铁粉^[7]或是赤铁矿^[8]。然而这些方法产生了这样一个问题, 即: 从外界向浸出体系补充了物质, 因此提高了运行成

本。本研究中的大冶铜矿井下开采遗留下来的废石(简称井下矿, M_2)和露天开采遗留下来的废石(简称露天矿, M_1)具有品位低、碱性脉石含量高、调节浸出体系 pH 值的酸消耗量大等特点, 若添加催化剂浸出, 势必提高浸出成本。本文作者针对这一情况, 开展了不添加催化剂的细菌浸出研究。

1 实验

1.1 菌种

① 收稿日期: 2003-05-26; 修订日期: 2003-09-27 作者简介: 柳建设(1957-), 男, 教授, 博士。
通讯作者: 柳建设, 教授; 电话: 0731-8830546; E-mail: ljcsu@263.net

实验所用的菌种为保存的氧化亚铁硫杆菌。通过多次接种与转接, 菌种活性得到了恢复。随后按 5% 的接种量将细菌转接入 pH2.0、矿浆浓度 10% 的体系中, 矿浆所用溶液为去亚铁的 9 K 培养基。菌种的驯化过程中需不断地补加水以维持矿浆浓度, 同时补加酸以维持 pH 值在 2.0。经过 10 d 的驯化, 在显微镜下检测到细菌数达到 10^8 数量级, 表明细菌适应了该矿物浸出环境。此菌种以备摇瓶浸出实验使用。

1.2 矿样

考虑到矿物的赋存状态且在各个粒度级别分布的不均匀性的情况, 实验中各粒度包括了该粒度以下的所有级别。只有这样才能保证矿样的代表性、实验的准确性。

样品多元素分析及物相分析结果分别见表 1 和表 2。结果表明, 露天矿和井下矿样中铜都以原生硫化物形态为主, 分别占到了 85.19% 和 88.68%; 氧化矿含量则很小, 只占到 2.97% 和 1.63%。从多元素分析看出, 矿样中铜的品位较低, 矿石中的碱性脉石含量高。又根据该地的矿物考察, 原生硫化物以黄铜矿形式存在。

表 1 矿样多元素分析结果(质量分数, %)

Table 1 Chemical compositions of samples (mass fraction, %)							
Ore	Cu	Fe	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S
M ₁	0.25	3.84	12.92	3.48	8.50	44.49	3.61
M ₂	0.50	10.70	18.55	2.13	4.50	32.50	5.78

表 2 矿样物相分析结果(质量分数, %)

Table 2 Phase compositions of samples (mass fraction, %)		
Phase	M ₁	M ₂
Primary copper sulfide	0.23	0.47
Secondary copper sulfide	0.032	0.052
Free copper oxide	0.003 5	0.002 2
Bonded copper oxide	0.004 5	0.006 4
Total copper	0.27	0.53

1.3 实验方法

实验采用正交实验方法, 其因素和水平见表 3。因素、水平选定后按 $L_9(3^4)$ 正交表进行实验。

首先向三角瓶中加入一定量的矿样, 随后加入去铁 9 K 培养基。接下来用 5 mol/L 硫酸调节矿浆

pH 值至 2.0, 记录其酸耗, 放入恒温(30 ℃)振荡培养箱中。在接下来的 2 d 里不定期地调节 pH 值使之稳定在 2.0。之后, 按正交表的设计进行接种, 并补充去铁的 9 K 培养基使之符合矿浆含量的要求, 浸出 40 d。

表 3 实验因素与水平

Table 3 Orthogonal experiment design			
Factor	Level		
	1	2	3
Particle size(A)	< 0.97 mm	< 0.273 mm	< 0.154 mm
Slurry content(B)	20%	15%	10%
Inoculation(C)	5%	7.5%	10%

2 结果与讨论

2.1 酸耗

实验期间, 为了维持浸出体系的 pH 值稳定在 2.0, 需不断补充 5 mol/L 硫酸。经过 25 d 的调节后 pH 值最终稳定下来。期间 5 mol/L 硫酸的消耗量经整理后绘制成直观图。粒度、接种量、矿浆含量对酸耗的影响分别见图 1、图 2 和图 3。

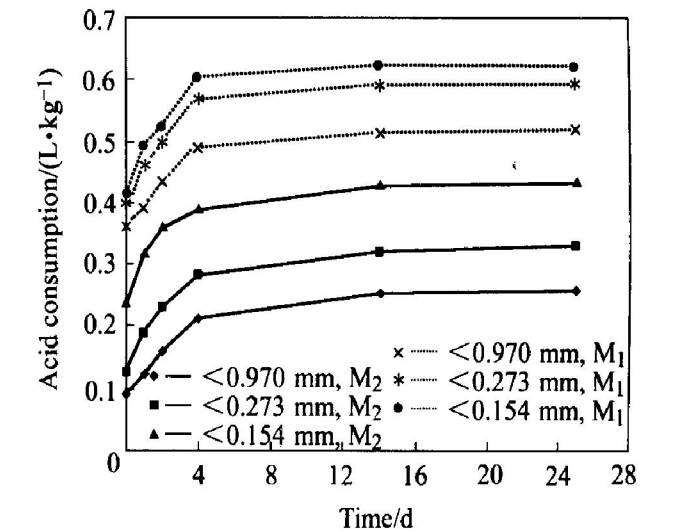


图 1 粒度对酸耗的影响

Fig. 1 Influence of particle size on acid consumption with time

从图 1 可看出, 在前 4 d, 考察的各粒度的酸耗都随浸出的进行而快速增长, 各粒度间的酸耗差距也表现出来。粒度愈细, 酸耗愈多。产生这一现象的原因在于粒度愈细, 酸与碱性脉石的反应愈快、愈完全, 故酸耗较多。然而各粒度间酸耗的差距仅仅表现在浸出的初期(前 4 d), 中后期的酸耗差距基本上与初期一致。这说明在细菌适应了浸出环境

后开始产酸,以至于中后期各组实验的差距不再明显。同时结合浸出率还可看出,部分原因还应归于粒度较粗的浸出实验还有部分矿石没有解离。

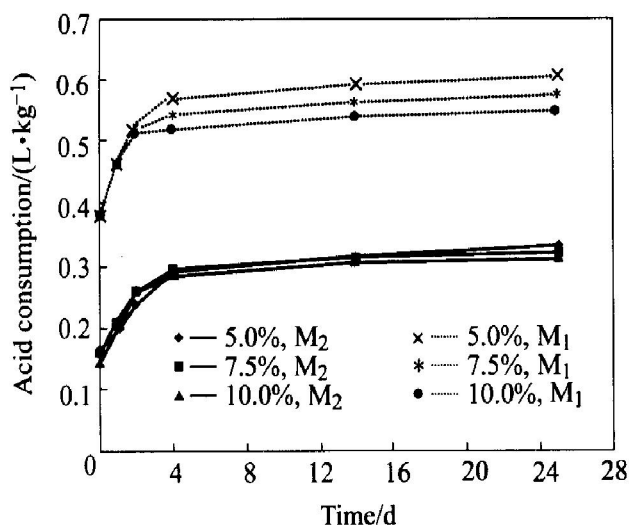


图 2 接种量对酸耗的影响

Fig. 2 Influence of inoculation on acid consumption with time

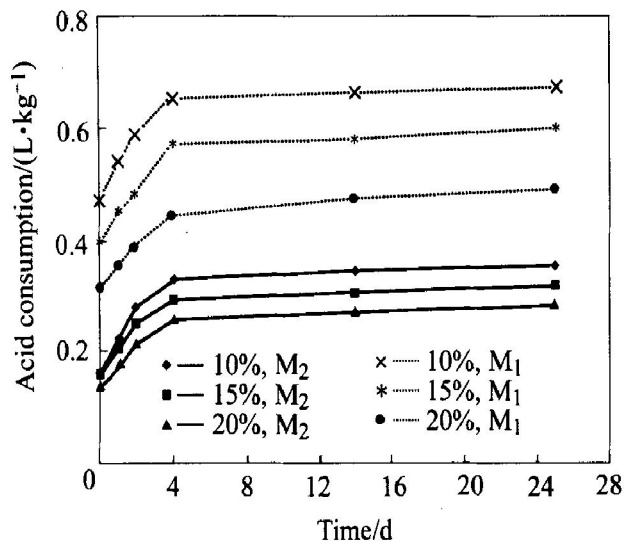


图 3 矿浆含量对酸耗的影响

Fig. 3 Influence of slurry content on acid consumption with time

此外,浸出过程中露天矿的浸出体系 pH 值经酸化后较稳定,而井下矿 pH 值则缓慢地升高。井下矿与露天矿的酸耗差距比较大。4 d 后,露天矿的酸耗基本上稳定下来,而井下矿在第 4~14 d 的浸出过程中,仍有少量的酸消耗。这说明露天矿结构疏松,而井下矿结构致密。

从图 2 可看出,露天矿各接种量间的酸耗差异在前 2 d 不显著。当接入氧化亚铁硫杆菌后,不同接种量的酸耗量的区别表现出来,即接种量愈大,酸耗愈小。但是这一差值在接种后的 2 d 后稳定下

来。这说明接种后的 2 d 里,氧化亚铁硫杆菌适应了浸出环境,并达到了最大生物量。因此产生酸耗差别的原因是,细菌的适应过程中不同接种量而导致的产生的生物量不同,因此产酸量不同,酸耗自然不等。但是井下矿的浸出没有产生这一现象,各接种量各时期差距并不明显。

从图 3 可以看出,随着矿浆含量的降低,酸耗增加明显。酸耗的差距自开始到结束保持了较好的一致,说明矿浆浓度对细菌的产酸量影响不明显。

2.2 浸出率

2.2.1 露天矿

露天矿和井下矿经过 40 d 的摇瓶浸出,其浸出率及分析结果分别见表 4 和表 5。

表 4 露天矿浸出结果与分析

Table 4 Leaching result and orthogonal analysis of sample M₁

No.	Factor			Leaching rate, y / %
	A	B	C	
1	1	1	1	33.33
2	1	2	2	39.50
3	1	3	3	31.58
4	2	1	2	37.47
5	2	2	3	30.74
6	2	3	1	25.28
7	3	1	3	38.59
8	3	2	1	37.94
9	3	3	2	35.47
$\bar{y}_1$	34.80	36.46	32.18	$T = \sum_{i=1}^9 y_i = 309.9$ $\mu = \frac{T}{9} = 34.43$
$\bar{y}_2$	31.16	36.06	37.48	
$\bar{y}_3$	37.33	30.78	33.64	
S	57.72	60.41	44.94	
f	2	2	2	
V	28.86	30.21	22.47	$\mu = \frac{T}{9} = 34.43$
F	6.23	6.52	4.66	
Decision ($\alpha = 0.25$)	Effective	Effective	Effective	

比较各因素的变差平方和($S/3$)并按变差平方和最大的因子对试验指标影响最大的原则^[9]可知,3 因素中影响浸出率由大到小的顺序为:矿浆含量 > 粒度 > 接种量。因此最优工艺条件为 A₃B₁C₂,即粒度 < 0.154 mm,矿浆含量 20%,接种量 7.5%。进一步运用方差分析方法,对正交实验数据进行方差计算,并采用 F 检验法判断因素的显著性。查 F 分布表得: $F_{0.75}(2, 2) = 3.00$,由此判断各因素的显著性如表 4 所示。可见,粒度、矿浆含量、接种

量对浸出率影响不显著。

表 5 井下矿浸出结果与分析

Table 5 Leaching result and orthogonal analysis of sample M₂

No.	Factor			Leaching rate y / %
	A	B	C	
1	1	1	1	8.5
2	1	2	2	11.13
3	1	3	3	12.15
4	2	1	2	13.40
5	2	2	3	12.26
6	2	3	1	12.15
7	3	1	3	34.53
8	3	2	1	33.54
9	3	3	2	34.35
$\bar{y}_1$	10.59	18.81	18.06	$T = \sum_{i=1}^9 y_i$ = 172.01
$\bar{y}_2$	12.60	18.98	19.63	
$\bar{y}_3$	34.14	19.55	19.65	
S	1022.31	0.90	4.95	$\mu = \frac{T}{9} = 19.11$
f	2	2	2	
V	511.16	0.45	2.48	
F	370.41	0.33	1.80	
Decision ($\alpha = 0.01$)	Effective	Ineffective	Ineffective	

2.2.2 井下矿

如同对露天矿的分析一样, 3 因素中影响井下矿浸出率由大到小的顺序为: 粒度> 接种量> 矿浆含量。因此最优工艺条件为 A₃B₃C₃, 即粒度< 0.154 mm, 矿浆含量 10%, 接种量 10%。进一步运用方差分析方法, 对正交实验数据进行方差计算, 采用 F 检验法判断因素的显著性。查 F 分布表得: $F_{0.99}(2, 2) = 99$, 由此判断各因素的显著性如表 5 所示, 即粒度是高显著因素, 而矿浆含量与接种量皆为不显著因素。

2.3 讨论

2.3.1 粒度对浸出率的影响

酸耗与浸出率都是反映浸出过程的两个重要参数。酸耗反映的是浸出过程中为维持细菌的最佳生长条件而消耗的酸量, 浸出率则是反映浸出过程的回收率。

对于露天矿而言, 外加酸一方面用来中和碱性脉石, 以维持细菌生长所需的 pH 值条件; 另一方面, 中和碱性脉石的结果也导致了矿石的解离形成微粒, 使表面积增加, 表面积的增加导致表面能的增加, 并且颗粒间的引力也随之增加, 使颗粒间容

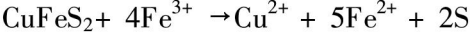
易集结成块。尽管有培养箱的振荡, 其分散状况仍然较差。并且矿石中的原生硫化矿物密度大、矿粒大而沉积于三角瓶的底部, 从而被覆盖其上的泥浆隔离了溶液的本体, 使吸附在原生硫化矿上的细菌量变少, 而且浸出后的产物的扩散也受到了影响。因此细菌吸附至矿物表面和产物的扩散成为浸出过程动力学的控制因素, 严重影响了浸出率的提高。

对于井下矿而言, 泥浆的覆盖作用较露天矿小, 但也是不容忽视的。同时由于黄铜矿结构致密、晶格能大, 细粒度的矿石必然会导致黄铜矿晶体结构的破坏, 从而起到机械活化的作用。粒度愈细、等质量矿石的表面积愈高。两方面的因素使得粒度愈细, 浸出率愈高。

实验中发现井下矿经过 40 d 的浸出后较好地保持了原来的粒度分布, 其中粒度相对较粗的矿石, 其结构没有遭到破坏; 而露天矿矿浆则形成了矿泥, 各粒度间的差别不明显。由此可解释为什么露天矿的粒度对浸出率的影响是不显著的, 而井下矿则是高度显著的。

2.3.2 接种量对浸出率的影响

在氧化亚铁硫杆菌生物浸出的过程中^[3], 首先必须使硫化物或分子硫的晶格破裂, 让氧化剂渗入晶格内。在没有外加氧化剂的浸出体系里, 通常的氧化剂为 Fe³⁺, 与黄铜矿发生的反应为^[10]



浸出产生的元素硫会在矿物的表面形成一层膜^[11], 从而导致上述反应速率降低。为了消除这一层膜, 可以采用的方法是加入氧化亚铁硫杆菌, 使元素硫氧化为硫酸。因此单位体积内细菌数量的多少直接影响上述反应的进行速率, 尤其表现在浸出的初始阶段。但是相差 1~ 2 倍的接种量并不会导致矿浆中细菌浓度产生数量级别的差别, 因而对浸出的影响小。而且单位体积溶液中的生物量是有极限的, 因此接种量的差距会在细菌适应环境后逐渐消失。因此接种量对于浸出率的影响是不显著的。

2.3.3 矿浆含量对浸出率的影响

矿浆含量的变化直接影响酸的消耗量, 同时改变浸出液中金属离子的浓度。浸出液中离子浓度影响产物的扩散。但是摇瓶实验的浓度都比较稀, 而且浸出率较低, 因此矿浆含量对产物扩散的影响是有限的, 对浸出率的影响不显著。

3 结论

1) 粒度对露天矿和井下矿的酸耗影响大, 对

井下矿的浸出率影响是高度显著的。

2) 矿浆含量对酸耗影响大, 对浸出率的影响则不显著。

3) 在接种的初期, 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。

4) 井下矿细菌浸出的最优工艺条件为: 粒度 $< 0.154\text{ mm}$, 矿浆含量 10%, 接种量 10%; 露天矿浸出的最优工艺条件为: 粒度 $< 0.154\text{ mm}$, 矿浆含量 20%, 接种量 7.5%。

REFERENCES

- [1] Yang S, Xie J, Qiu G, et al. Research and application of bioleaching and biooxidation technologies in China[J]. Minerals Engineering, 2002, 15: 361 - 363.
- [2] 胡岳华, 康自珍, 王 军, 等. 黄铜矿的细菌氧化[J]. 国外金属矿选矿, 1997(8): 42 - 46.
HU Yue-hua, KANG Zi-zhen, WANG Jun, et al. Chalcopyrite's oxidation in presence of bacteria[J]. Alien Metal Ores' Concentration, 1997(8): 42 - 46.
- [3] 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(9): 1 - 3.
LIU Jian-she, QIU Guan-zhou, WANG Dian-zuo. Bacteria leaching mechanism on ores sulfide[J]. Hydrometallurgy, 1997(9): 1 - 3.
- [4] HU Yue-hua, QIU Guan-zhou, WANG Jun, et al. The effect of silver-bearing catalysts on bioleaching of chalcopyrite[J]. Hydrometallurgy, 2002, 64: 81 - 88.
- [5] Jenkins J G. Copper heap leaching at San Manuel[J]. Mining Engineering, 1994, 46(9): 1094 - 1098.
- [6] Nakazawa H, Fujisawa H, Sato H. Effect of activated carbon on the bioleaching of chalcopyrite concentrate[J]. Int J Miner Process, 1998, 55: 87 - 94.
- [7] Sanchez E C, Umetsu Y, Saito F. Effect of iron powder on copper extraction by acid leaching of chalcopyrite concentrate[J]. J Chem Eng Jpn, 1996, 29(4): 720 - 721.
- [8] Sanchez E C, Umetsu Y, Saito F. Effects of grinding and hematite addition on acid leaching of chalcopyrite concentrate[J]. J Min Mater Process Inst Jpn, 1997, 113: 631 - 633.
- [9] 颜钰芬, 徐明钧. 数理统计[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1992. 269 - 271.
YAN Yu-fen, XU Ming-jun. Statistics[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1992. 269 - 271.
- [10] Elzeky M, Attia Y A. Effect of bacterial adaptation on kinetics and mechanisms of bioleaching ferrous sulfides[J]. The Chemical Engineer Journal, 1995, 56: B115 - B124.
- [11] Dutrizac J E. Elemental sulphur formation during the ferric sulphate leaching of chalcopyrite[J]. Can Metall Q, 1989, 28: 337 - 344.

(编辑 袁赛前)