

doi: 10.3969/j.issn.1007-855x.2010.01.005

中等嗜热菌浸出高砷铜精矿研究

谢海云¹, 陆建生², 蓝卓越¹, 童 雄¹, 庄故章¹

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093 2. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 高砷铜精矿因含砷较高存在砷害问题, 限制了其利用. 论文针对云南某高砷硫化铜精矿, 采用某中等嗜热菌 S P 进行浸出, 对比研究了精矿粒度、浸出方式、矿浆浓度、浸出时间和菌液初始 Fe^{3+} 等因素对浸矿过程的影响. 在最佳浸矿条件下中等嗜热菌 S P 浸矿时 Cu、As 和 Fe 浸出率分别为 82.39%、78.21% 和 40.38%. 此外, 试验表明高浓度的初始 Fe^{3+} 显著促进铜精矿中铜、砷的浸出, 在初始 Fe^{3+} 浓度为 0.08~0.32 mol/L 时, 铜浸出率为 86.34%~97.06%, As 浸出率为 89.22%~94.13%. 浸渣的 X 射线衍射结果表明中等嗜热菌 S P 浸矿过程中生成单质硫和少量砷酸铜. 研究为该类矿的生物冶金处理提供了一定的研究基础, 对高砷硫化铜精矿资源的开发利用具有重要意义.

关键词: 中等嗜热菌; 高砷铜精矿; 细菌浸出; 生物冶金

中图分类号: TD853.37 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2010)01-0024-05

Study on Bioleaching of High Arsenic-Bearing Copper Concentrate by Moderate Thermophile

XIE Haiyun¹, LU Jian-sheng², LAN Zhuo-yue¹, TONG Xiong¹, ZHUANG Gu-zhang¹

(1 Faculty of Land Resource Engineering Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

2 Faculty of Materials and Metallurgical Engineering Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract The usage of high arsenic-bearing copper concentrate is limited because the arsenic in the concentrate hams the qualities of copper product and pollutes the environment. An innovative process for high arsenic-bearing copper sulfide concentrate by moderate thermophile S. P. is carried out in batch experiments. The influencing factors such as concentration, particle size, leaching method, pulp concentration, leaching time and the initial concentration of Fe^{3+} , are studied during the leaching process. It is shown through the experimental results that the leaching rates of Cu, As and Fe are respectively 82.39%, 78.21% and 40.38% under the suitable leaching conditions. It is also proved that the high concentration initial Fe^{3+} can promote leaching process. When the initial concentration of Fe^{3+} is in the range of 0.08~0.32 mol/L, the leaching rate of Cu is 86.34%~97.06%, and As 89.22%~94.13%. The X-ray diffraction of leaching residues results show that the elemental sulfur and a small amount of copper arsenate are generated during Moderate thermophiles S. P. leaching process. This study provides a research foundation for bio-leaching and it is referential for exploration of high arsenic-bearing copper sulfide concentrate.

Key words moderate thermophile; high arsenic-bearing copper concentrate; bacteria leaching; biological metallurgy

收稿日期: 2009-03-24 基金项目: 昆明理工大学人才培养基金资助(项目编号: KKZ3200921005).

第一作者简介: 谢海云(1973-), 女, 博士, 副教授. 主要研究方向: 湿法冶金、矿物加工. E-mail: xie-haiyun@163.com

通讯作者简介: 陆建生(1957-), 男, 博士, 教授, 博导. 主要研究方向: 材料制备加工工程. E-mail: jianshengk@home.com

0 引言

我国铜精矿标准中, 砷含量大于 0.5% 为高砷铜精矿. 由于高 As 或富 As 矿床选矿时铜砷分离是一难题, 火法处理高砷硫化铜精矿, 存在砷害问题, 限制了高砷原料的利用. 细菌浸出高砷铜精矿是近些年来研究的热点^[1-4], 研究表明氧化亚铁硫杆菌浸出含砷铜精矿时浸出率低^[5,6], 基于此, 以云南某高砷铜精矿为细菌浸出研究的对象, 研究高砷铜精矿采用中等嗜热菌浸出的可能性及所存在的问题, 为该类矿的生物冶金处理提供一定的研究基础, 对高砷硫化铜精矿资源的开发利用具有重要意义.

1 材料和方法

1.1 矿样

试验所用高砷铜精矿取自云南个旧, 其主要化学成分为 Cu 18.81%, S 35.17%, As 3.46%, Fe 34.37%. 高砷铜精矿中主要矿物为黄铁矿 16.98%、黄铜矿 33.47%、硫砷铜矿 14.75%、磁黄铁矿 25.68% 及毒砂 1.43%, 脉石矿物主要为石英、粘土矿物等.

1.2 菌种

试验所用中等嗜热菌种来自云南某热泉, 用 Wakesman 培养基^[7]. 经初步鉴定该中等嗜热菌几乎不氧化元素硫, 为中等嗜热氧化亚铁细菌, 该菌种还在进一步鉴定中, 以下称中等嗜热菌 S.P. 菌种培养时间 5 ~ 10 d 浸矿前接种浓度大于 10^7 个/mL.

1.3 浸出方法

浸出体系在锥形瓶中, 采用 AC0-5502 型空气泵间歇鼓气或 100W (JJ-1) 精密增力电动搅拌器间歇机械搅拌方式, 置于 8002 型恒温水浴箱内进行浸出. 用 pHB-4 型精密酸度计测 pH 值, 定期补加蒸馏水弥补损耗的水份. 渣过滤、洗涤、烘干, 分析浸出渣中铜、砷及铁含量, 对比原精矿计算浸出率.

1.4 分析方法

重铬酸钾滴定法测定可溶性铁 (Fe^{2+} 和 Fe^{3+}), 邻菲罗啉分光光度法测定全铁^[8], BCO 比色法分析铜^[8], 砷钼蓝光度法测定砷^[9], 用 722 型光栅分光光度计, 物相分析用日本理学 3015 型 X 射线衍射仪, 矿样粒度 - 200 目.

2 结果与讨论

在浸出过程中细菌接种量、初始 pH 值、精矿粒度、矿浆浓度、浸出方式、浸出时间矿浆浓度及矿浆初始 Fe^{3+} 等因素对浸出效果的影响较大. 本试验着重考察以上不同浸出条件下, 中等嗜热菌对高砷硫化铜精矿的铜、砷及铁的浸出率情况, 对试验结果进行必要的分析和讨论, 找到适宜的浸矿条件.

2.1 接种量对浸出的影响

浸出条件: 精矿粒度 - 300 目 96.3%, 矿浆浓度 5%, 浸出 25 d 矿浆初始 pH 1.5 温度 55°C, 间歇鼓气浸出. 其它试验条件及结果见图 1.

由图 1 的结果可见:

- 1) 用不含菌 (pH = 1.5) 酸浸时, 铜、砷浸出率仅 12.54% 和 11.21%, 远低于有菌时的浸出率.
- 2) 随细菌接种量增加, 铜、砷的浸出率提高, 接种量增到 10% 时铜、砷浸出率分别为 82.39% 和 78.21%, 继续增大接种量, 铜、砷浸出率开始下降. 当用纯菌液浸出时, 铜、砷浸出率分别下降了 1% ~ 2% 和 4% ~ 6%.

3) 细菌接种量的大小影响细菌的停滞期, 接种量大时停滞期短, 对金属的浸出不利. 本试验条件下适宜的细菌接种量为 10%.

2.2 初始 pH 值对浸出的影响

浸出条件: 细菌接种量 10%, 矿浆 pH 在 1~2.5 范围, 其它试验条件与 2.1 中相同, 结果见图 2

图 2 结果表明, 矿浆初始 pH 1.5 时, 铜、砷、铁的浸出率较高, 浸出 25 d 铜、砷浸出率分别为 82% 和

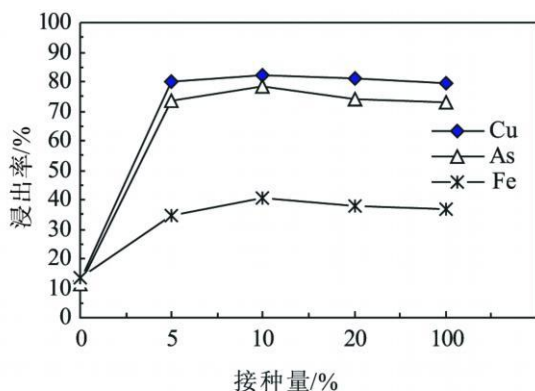


图1 中等嗜热菌接种量对浸出率的影响

Fig.1 The effect of moderate thermophile inoculum on the leaching rate of Cu, As and Fe

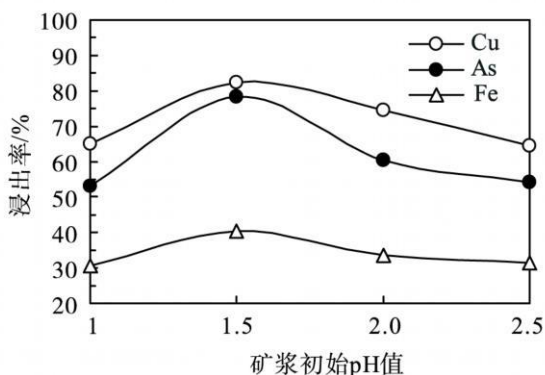


图2 矿浆初始pH值对浸出率的影响

Fig.2 The effect of initial pH of pulp on the leaching rate of Cu, As and Fe

78%。当初始 pH 降至 1.0 或升至 2.5 时,铜、砷、铁的浸出率降低,表明当矿浆酸度偏离适宜范围时细菌的代谢受影响,浸出率降低。本试验适宜的矿浆初始 pH 值为 1.5

2.3 精矿粒度对浸出的影响

浸出条件:精矿粒度分别为 - 100 目占 95.2%, - 200 目占 97.5% 和 - 300 目占 96.3%,细菌接种量 10%,其它试验条件与 2.1 相同,试验结果见表 1

由表 1 可见:当精矿粒度为 - 100 目 95.2% 时,铜、砷的浸出率分别为 44.5% 和 55.23%,当精矿从 - 200 目 97.5% 细磨到 - 300 目 96.3% 时,铜、砷浸出率由 71% 分别提高到 82% 和 78%。

2.4 浸出方式对浸出的影响

浸出条件:精矿粒度 - 300 目 96.3%,细菌接种量 10%,其它试验条件与 2.1 相同,考察静置、间歇鼓气、和间歇机械搅拌 3 种浸出方式的影响,试验结果见表 2

由表 2 结果可见:采用间歇鼓气浸出方式,铜、砷的浸出率较高,分别为 82.39% 和 78.21%,而静置浸出时铜、砷浸出率分别为 46.55% 和 30.17%。采用间歇机械搅拌浸出时,铜、砷的浸出率也较低。

在上述 3 种浸出方式中,间歇鼓气浸出保证了浸出液中有足够的溶解氧和 CO_2 ,使浸出过程不受氧传递的控制。另外由于中等嗜热菌对矿浆剪切力敏感,由机械搅拌引起的细胞摩擦损伤较为严重,浸出率较低。本研究对中等嗜热菌浸出铜精矿采用间歇鼓气浸出方式。

2.5 浸出时间对浸出率的影响

浸出条件:间歇鼓气浸出,其它试验条件与 2.4 相同,5~35 d 的浸出结果见图 3

由图 3 中结果,采用中等嗜热菌浸出高砷铜精矿时,浸出时间对 Cu、As 及 Fe 的浸出率有明显影响,当浸出时间为 5 d 时,铜、砷浸出率仅 20% 左右,浸出时间为 25 d 时,铜、砷浸出率增加到 80% 左右,浸出时间延长至 35 d 铜、砷浸出率增加到 90% 以上。若再延长浸出时间,浸出率可能会继续提高。

表 1 精矿粒度对铜、砷、铁浸出的影响

Tab 1 The effect of concentrate particle size on the leaching rate of Cu, As and Fe

精矿粒度 /%	95.2% - 100 目	97.5% - 200 目	96.3% - 300 目
铜浸出率	44.50	71.11	82.39
砷浸出率	55.23	71.50	78.21
铁浸出率	23.12	36.63	40.38

表 2 不同浸出方式对铜、砷、铁浸出率的影响

Tab 2 The effect of leaching way on the leaching rate of Cu, As and Fe

浸出方式 /%	静置浸出	间歇鼓气浸出	间歇机械搅拌浸出
铜浸出率	46.55	82.39	47.04
砷浸出率	30.17	78.21	37.68
铁浸出率	23.15	40.38	25.97

2.6 矿浆浓度对浸出的影响

浸出 25d, 其它浸出条件与 2.5 中相同, 在矿浆浓度为 2%, 5%, 10% 和 15% 下的试验结果见图 4

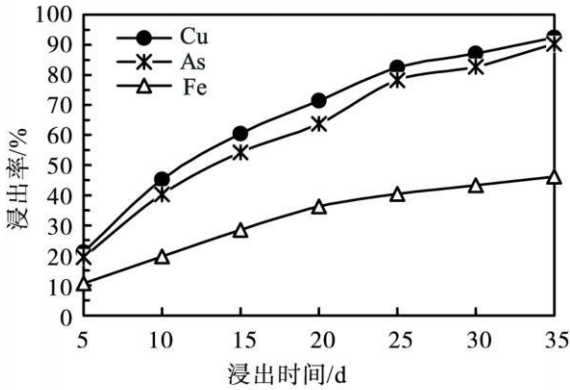


图3 浸出时间对浸出率的影响
Fig.3 The effect of leaching time on the leaching rate of Cu, As and Fe

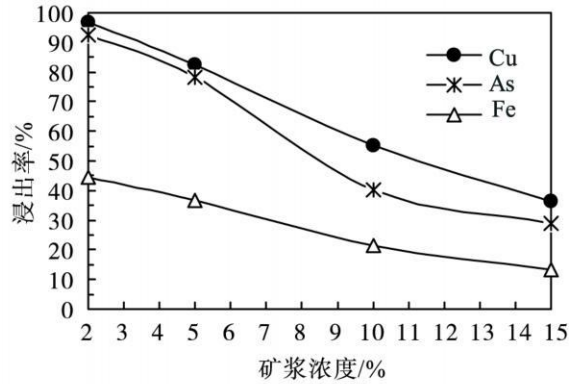


图4 矿浆浓度对铜、铁、砷浸出率的影响
Fig.4 The effect of pulp density on the leaching rate of Cu, As and Fe

由图 4 结果可见: 当矿浆浓度由 2% 升至 15% 时 Cu As 和 Fe 的浸出率均呈下降趋势. 当矿浆浓度为 2% 时 Cu As 的浸出率分别高达 96.82% 和 92.57%, 矿浆浓度 5% 时 Cu As 浸出率分别为 82.39% 和 78.21%, 而矿浆浓度增至 15% 时 Cu As 的浸出率仅为 36.22% 和 28.76%. Fe 的浸出率不高, 最高为 44.46%.

矿浆浓度增大时中等嗜热菌细胞壁较薄, 易出现细胞损伤. 此外, 随矿浆浓度增加细菌生长速度变慢, 高浓度毒素, 如砷等也使细菌数量减少, 活性降低. 再综合考虑工业应用的因素, 本试验适宜的矿浆浓度选择 5%.

2.7 菌液初始 Fe³⁺ 浓度对浸出的影响

为了考察含高浓度 Fe³⁺ 的菌液对高砷铜精矿中铜、砷、铁浸出的影响, 试验研究了菌液中初始 [Fe³⁺] 为 0.08 ~ 0.32 mol/L 时对高砷铜精矿浸出的影响, 用不含菌的 0.24 mol/L 高铁溶液作对比浸出试验.

浸出条件: 精矿粒度 - 300 目 96.3%, 细菌接种量 10%, 矿浆浓度 5%, 矿浆初始 pH 值 1.5 浸出时间 25d 浸出温度 55°C, 间歇鼓气浸出. 试验结果见图 5.

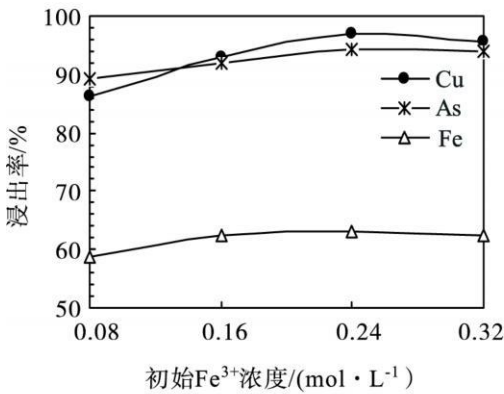


图5 不同初始Fe³⁺浓度下中等嗜热菌对金属浸出率的影响
Fig.5 The effect of moderate thermophile on the leaching rate of Cu, As and Fe at different initial Fe³⁺ concentration

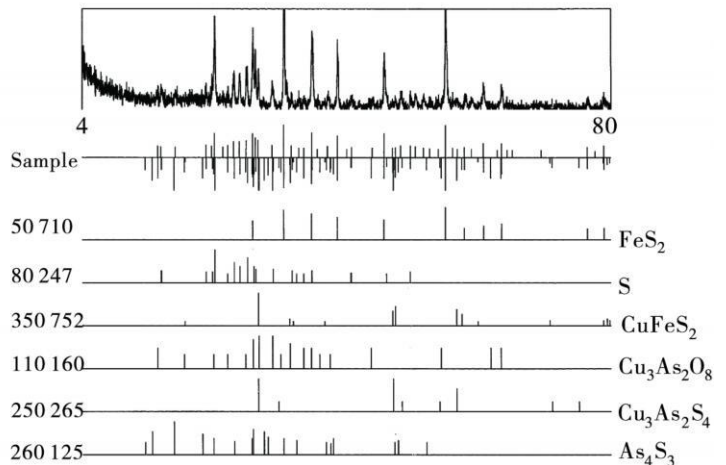


图6 中等嗜热菌浸出后浸渣X射线衍射图
Fig.6 The X-ray diffraction pattern of leaching residues by moderate thermophile bacteria

试验结果表明: 1) 不含菌的 Fe³⁺ 化学浸出时 (pH = 1.5 [Fe³⁺] = 0.24 mol/L), 铜浸出率为 35.34%,

砷浸出率为 28.15%, 铁的浸出率为 19.72%, 远低于有菌时浸出率. 说明不存在细菌时 Fe^{3+} 离子化学浸出高砷铜精矿效果较差.

2) 由图 5 结果, 在中等嗜热菌 S.P 和 Fe^{3+} 同时存在的浸出体系中, 菌液中初始 Fe^{3+} 由为 0.08 mol/L, 0.16 mol/L 和 0.24 mol/L 时, Cu 浸出率分别为 86.34%, 92.86% 和 97.06%, 铜精矿中的铜几乎全被浸出. 当 Fe^{3+} 增至 0.32 mol/L 时, 铜浸出率下降到 95.76%. 初始 Fe^{3+} 为 0.08~0.32 mol/L 时, As 浸出率从 89.22% 上升至 94.13%, 而 Fe 的浸出率变化不大.

3) 分析认为, 当浸出液中初始 Fe^{3+} 浓度较高 (0.08~0.32 mol/L) 时, 浸出液中的 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 之比增大, 体系的电位升高, 有利于吸附细菌对矿物的氧化. 初始 Fe^{3+} 浓度较高, 当细菌吸附到硫化矿表面后外聚合层中的 Fe^{3+} 占优势, 加速了硫化铜精矿的分解.

2.8 浸渣物相分析

图 6 为中等嗜热菌浸出铜精矿后的某浸渣 X 射线衍射图, 浸出条件: 精矿粒度 - 300 目 96.3%, 细菌接种量 10%, 矿浆浓度 2%, 矿浆初始 pH 值 1.5 浸出时间 25 d 浸出温度 55°C, 间歇鼓气浸出.

根据浸出后铜、砷及铁的浸出率, 再由 X 射线衍射物相进行定量分析, 浸渣的主要成分见图 6 为少量的黄铜矿 (1.15%) 和硫砷铜矿 (< 0.50%), 渣中主要成分为黄铁矿 (59.71%). 精矿中的黄铜矿浸出率较高, 为 98.15%, 黄铁矿的浸出率仅为 8.33%, 浸渣中不含磁黄铁矿和毒砂, 2 者几乎全被浸出, 渣中含少量脉石矿物. 与浸出前原精矿的矿物组成相比, 中等嗜热菌浸矿过程中生成大量单质硫 (38.25%)、硫化砷 (0.85%) 和少量砷酸铜 (< 0.50%).

3 结论

1) 中等嗜热菌适宜的浸矿条件为: 细菌接种量 10%, 矿浆初始 pH 1.5 矿浆浓度 5%, 精矿粒度 - 300 目占 96.3%, 间歇鼓气方式, 浸出 25 d 后铜、砷的浸出率分别为 82.39% 和 78.21%, 浸出 35 d 铜、砷浸出率达 90% 以上.

2) 不同初始 Fe^{3+} 浓度下中等嗜热菌浸出高砷铜精矿的试验结果表明, 初始 Fe^{3+} 由 0.08 mol/L 增到 0.16 mol/L 时, Cu 浸出率由 86.34% 增至 92.86%, As 的浸出率为 91.95%. 初始 Fe^{3+} 为 0.24 mol/L 增至 0.32 mol/L 时, 铜浸出率由 97.06% 降为 95.76%. 初始 Fe^{3+} 为 0.08~0.32 mol/L 时, As 浸出率从 89.22% 上升至 94.13%. 表明细菌存在时, 高浓度的 Fe^{3+} 促进铜精矿中铜、砷的浸出, 使氧化浸出过程加速, 在细菌氧化高砷硫化铜精矿的浸出过程中 Fe^{3+} 起间接浸出作用.

3) 在浸矿试验最佳条件下, 原精矿中黄铜矿、硫砷铜矿、磁黄铁矿和毒砂几乎全被浸出, 而黄铁矿的浸出率仅为 8.33%, 浸渣中有大量单质硫、少量硫化砷和砷酸铜生成.

参考文献:

- [1] Batty J D, Roke G V. Development and Commercial Demonstration of the BioCOP™ Thermophilic Process [J]. HydroMetallurgy, 2006 (83): 83-89.
- [2] Ivan M Ćhajlović, Nada Strbac, Zivan Živković, et al. A potential method for Arsenic Removal from Copper Concentrates [J]. Minerals Engineering, 2007, (20) 26-33
- [3] 邹平, 张文彬, 王吉坤, 等. 硫杆菌的耐高砷诱变及对高砷铜精矿的浸出 [J]. 金属矿山, 2005(12): 21-25
- [4] 邹平, 张文彬, 王吉坤, 等. 中高温浸矿细菌结合对高砷铜精矿的浸出研究 [J]. 矿业工程, 2006(3): 57-60
- [5] 周峨, 刘中华, 陈雯, 等. 富铁菌液浸出硫化铜精矿中砷的实验初探 [J]. 过程工程学报, 2003(3): 222-226
- [6] 谢海云. 高砷铜精矿细菌浸出及砷的综合利用工艺及理论研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008
- [7] 杨显万, 邱定蕃. 湿法冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 139-145
- [8] 北京矿业研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 95-114
- [9] 金川公司冶炼厂化验室. 操作技术规程 (内部资料) [Z]. 2000: 193-195