

微裂纹对硫化铜矿生物浸出的影响研究

钟文¹,袁水平^{1,2,3},唐定²,迟晓鹏¹

(1. 福州大学 紫金矿业学院,福州 350108;
2. 紫金矿业集团股份有限公司,福建 上杭 364200;
3. 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室,福建 上杭 364200)

摘要:利用紫金山低品位硫化铜矿,研究了微裂纹对铜生物浸出效果的影响。分别利用颚式破碎机、对辊破碎机和高压辊磨机对硫化铜矿进行破碎,采用体式显微镜、扫描电镜、核磁共振岩心成像系统和比表面积分析仪对矿石微裂纹及孔隙度进行观察统计与表征。结果表明,高压辊磨较颚式破碎和对辊破碎可以产生更多的微裂纹,同时高压辊磨破碎铜矿样品的孔隙度均高于颚式破碎和对辊破碎。 -1.7 mm 粒级铜矿样品摇瓶浸出试验表明,由于高压辊磨破碎样品的比表面积和孔隙度更大,铜矿物与浸出液接触更加充分,浸出效果比颚式破碎和对辊破碎好。另外, $-6.7+3.35\text{ mm}$ 粒级铜矿样品生物柱浸试验结果表明,含有更多微裂纹的高压辊磨破碎样品铜浸出率比颚式破碎提高 $9.10\sim15.43$ 个百分点,比对辊破碎提高 $3.12\sim9.45$ 个百分点。

关键词:高压辊磨;生物浸出;微裂纹;孔隙度;硫化铜矿

中图分类号:TF811 文献标志码:A 文章编号:1007-7545(2021)02-0001-06

Study on Influence of Microcracks on Bioleaching of Copper Sulfide

ZHONG Wen¹, ZHONG Shui-ping^{1,2,3}, TANG Ding², CHI Xiao-peng¹

(1. College of Zijin Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;
2. Zijin Mining Group Co., Ltd., Shanghang 364200, Fujian, China;
3. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low-grade Refractory Gold Ores, Shanghang 364200, Fujian, China)

Abstract: Effect of microcracks on copper bioleaching was studied with Zijinshan low-grade copper sulfide ore. Zijinshan low-grade copper sulfide ore was crushed by jaw crusher, roller crusher and high-pressure grinding roller (HPGR), respectively. Microcracks and porosity of ore were observed and tested by stereomicroscope, scanning electron microscope, nuclear magnetic resonance core imaging system and specific surface area analyzer, respectively. The results show that HPGR can produce more microcracks compared with jaw crusher and roller crusher, and porosity of copper ore samples crushed by HPGR is higher than that of other crushers. The results of shake flask bioleaching experiment of -1.7 mm copper ore sample show that copper leaching rate of samples crushed by HPGR is higher than that of other crushers due to larger specific surface area and porosity of samples crushed by HPGR, and contact between copper mineral and leaching solution is more sufficient. In addition, the results of column bioleaching experiment of $-6.7+3.35\text{ mm}$ copper ore samples show that copper leaching rate of ores prepared by HPGR is $9.10\sim15.43$ point percent higher than that of jaw crusher and $3.12\sim9.45$ point percent higher than that of roller crusher.

Key words: high-pressure grinding roller(HPGR); bioleaching; microcracks; porosity; copper sulfide ore

收稿日期:2020-10-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51874101)

作者简介:钟文(1995-),男,江西赣州人,硕士研究生;通信作者:袁水平(1977-),男,江西赣州人,教授,博士,博士生导师

生物堆浸技术具有工艺简单、流程短、成本低、污染轻、资源消耗量小等优点^[1],是开发利用我国低品位难处理铜矿资源的重要技术之一。但微生物堆浸技术也存在浸出周期长、浸出效率低等问题。为提高浸出效率,众多学者从生物、化学和物理因素展开研究,取得了一系列重要成果^[2-5]。矿石在破碎过程中会产生大量的微裂纹,微裂纹可以促进矿物的暴露,为浸出液的化学侵蚀提供足够的表面。因此,在生物浸出过程中利用微裂纹提高金属浸出率已得到普遍关注。例如,FAGAN-ENDRES 等^[6]利用 X 射线计算机断层扫描(CT)对硫化锌矿的浸出过程进行了研究,结果表明,含有微裂纹的硫化锌矿的浸出区域不仅覆盖了颗粒表面,浸出液还能通过微裂纹与矿物内部接触反应,而不含微裂纹的矿石与浸出液的接触反应区域只有矿石表面。YIN 等^[7]考虑了微裂纹特性对金矿氰化浸出的影响,并建立了基于矿石微裂纹的浸出动力学模型。此外,CHARIKINYA 等^[8]发现矿石经过微波处理后,矿石颗粒产生了更多的微裂纹,锌的浸出率提高了 23%~26%。

为了探究铜矿不同微裂纹对铜浸出率的影响,本文采用颚式破碎机、对辊破碎机和高压辊磨机(工作压力分别为 2 MPa、4 MPa)对紫金山低品位硫化铜矿进行破碎,利用体式显微镜和扫描电镜观察统计不同破碎方式在同一粒级破碎产品的微裂纹数量,采用自动表面积和孔隙率分析仪检测-1.7 mm 粒级的比表面积和孔隙度,并开展-1.7 mm 粒级的摇瓶浸出试验,利用核磁共振岩心成像系统检测-6.7+3.35 mm 粒级矿石颗粒的孔隙度,并对不同破碎方式-6.7+3.35 mm 粒级产品进行生物柱浸试验,研究不同微裂纹对粗细粒级硫化铜矿生物浸出的影响。

1 试验

1.1 试验矿样

矿样取自福建紫金山低品位铜矿。矿样化学多元素分析结果(%):Cu 0.41、Fe 4.70、S 5.60、Pb 0.16、Ti 0.36、Na 0.13、K₂O 3.28、CaO 0.09、MgO 0.13、Al₂O₃ 22.78、SiO₂ 58.08。矿物物相分析结果(%):蓝辉铜矿 0.41、铜蓝 0.27、硫砷铜矿 0.23、黄铁矿 9.41、褐铁矿 0.56、明矾石 7.42、地开石 10.86、石英 61.33、其他 9.51。矿样的铜品位只有 0.41%,主要的铜矿物为蓝辉铜矿、铜蓝、硫砷铜矿,主要的脉石矿物为明矾石、地开石和石英等,属

于典型的次生硫化铜矿,其中黄铁矿的含量较高,达到了 9.41%。

1.2 破碎

原矿先用颚式破碎机(PEX-150×250)对矿样进行粗碎,破碎产品过筛,粗碎粒度控制在 20 mm 以下,筛上产物返回粗碎。对粗碎矿样混匀缩分后,分别利用颚式破碎机(XPC-60×100)、对辊破碎机(XPZ-200×75)和高压辊磨机(CLF-25-10)进行细碎,其中高压辊磨机的压力参数分别设置为 4 MPa 和 2 MPa。破碎完后,将细碎产品-6.7+3.35 mm 和-1.7 mm 粒级分别用于生物浸出试验。

1.3 微裂纹分析与孔隙度测量

随机选取不同破碎方式各粒级矿石颗粒 500 个以上,采用体式显微镜(leicas8-APO)和扫描电镜(MLA650)观察不同破碎方式得到的破碎产品表面生成的微裂纹。其中,用扫描电子显微镜观察和记录-1.7 mm 矿石颗粒的微裂纹,用体视显微镜观察和统计其他粒级的微裂纹。

核磁共振技术是一种研究单位体积岩体中氢原子含量与分布的快速、无损探测技术。由于水中¹H 的核磁信号较强,因此,核磁共振技术广泛应用于岩土工程中的岩石孔径分布和吸附水含量的测试^[9]。矿石的孔隙率 P 使用以下公式计算:

$$P=100 \times V_1/V_2 \quad (1)$$

其中,V₁ 为矿石孔隙中水的体积,V₂ 为矿石体积。

由于不同破碎方式产生的微裂纹数量和大小不同,造成破碎产品的孔隙度也存在差异,故采用核磁共振岩心成像系统检测不同破碎方式下各粒级破碎产品的孔隙度。取不同破碎方式下各粒级代表性矿样在 ZYB-II 型真空加压饱和装置中抽真空 2 h,然后在压强为 20 MPa 情况下保水 24 h,使水充分进入到矿石颗粒内部的裂纹和孔隙,再利用 MesoMR12-060H-1 型核磁共振岩心成像系统检测矿石颗粒的孔隙度。

由于-1.7 mm 部分含有较多细粒级颗粒,用核磁共振很难测试其孔隙度,故采用自动表面积和孔隙率分析仪(ASAP 2460)测试该粒级的比表面积和孔隙率。用该方法测得的孔隙率定义为单位矿石质量的孔隙体积(mm³/g)。

1.4 细菌培养

试验所用菌液来自上杭紫金山铜矿酸性矿坑水分离出来的混合菌液,其中包括 *Acidithiobacillus* spp.、*Leptospirillum* spp.、*Sulfobacillus* spp. 以

及 *Ferroplasma spp.*^[10]。9K 培养基成分(g/L): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3.0、KCl 0.1、 KH_2PO_4 0.5、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.01。取上述配置好的 9K 培养基 90 mL 加入到 100 mL 锥形瓶中,用稀硫酸调节 pH=1.5,加入 10 mL 菌液,将锥形瓶放置在温度为 35 ℃,转速为 160 r/min 的恒温振荡箱中。按同样的方法多次培养菌液,取细菌生长对数期接种,进行浸出试验。

1.5 生物浸出试验

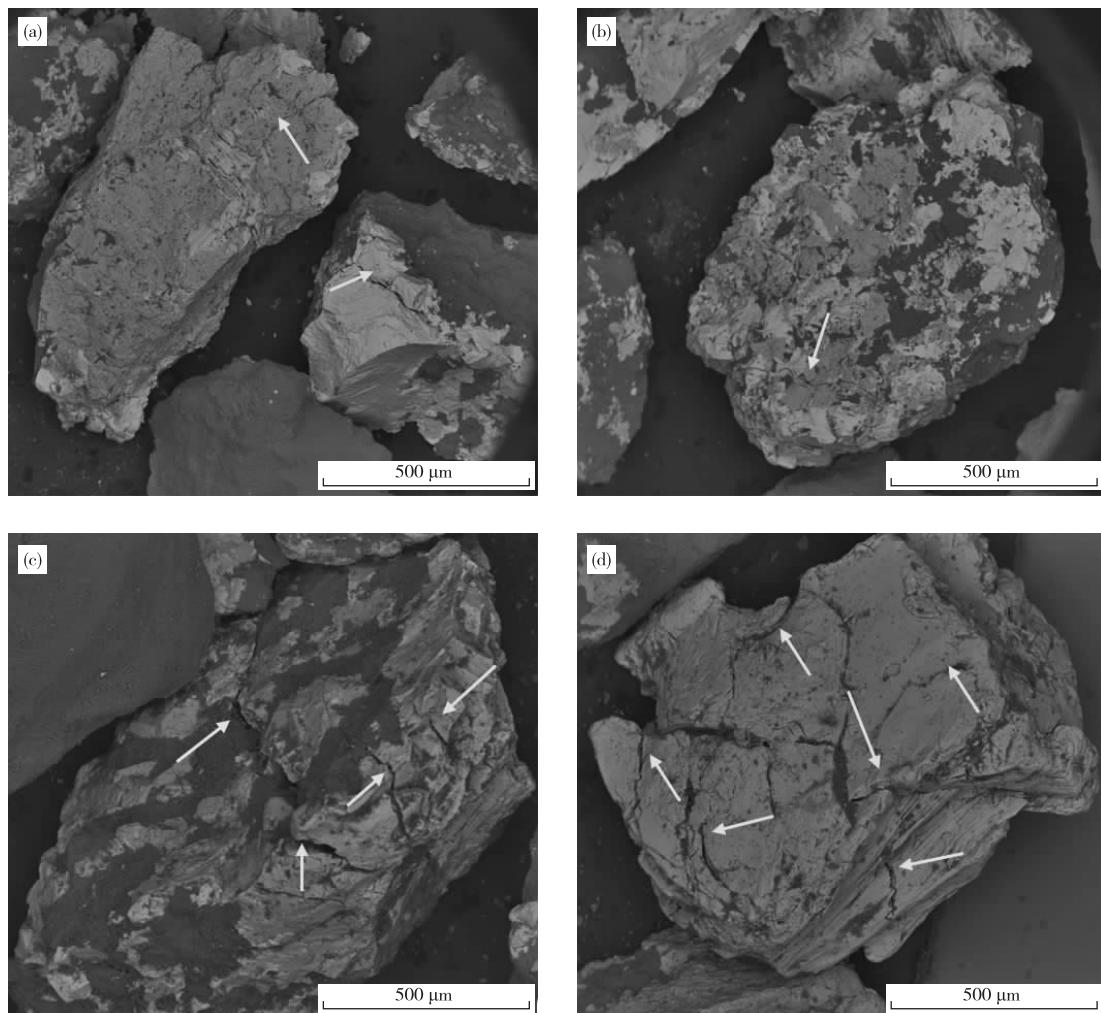
称取各破碎方式下—1.7 mm 粒级矿样 10 g 倒入 100 mL 锥形瓶中,并加入 90 mL 的 9K 培养基搅拌,将矿浆放置在转速为 160 r/min、温度为 35 ℃的恒温振荡箱中进行摇瓶浸出试验,连续浸出 28 d。使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)检测浸出过程中溶液铜离子的浓度变化。用去离子水补充挥发和取样所损失的水分。取不同破碎条件下细碎产品粒度—6.7+3.35 mm 的矿样 2 kg 装入

高 500 mm、直径 100 mm 的有机玻璃管中。接种 10%的菌液形成闭路浸出,用 NKCP-S04B 小型蠕动泵调节浸出液喷淋强度为 30 L/(m² · h)条件下连续浸出 57 d。浸出期间定期取少量浸出液,采用 ICP-7000 检测浸出液中的 Cu^{2+} 浓度。用去离子水补充挥发和取样所损失的水分。

2 结果与讨论

2.1 微裂纹分析与统计

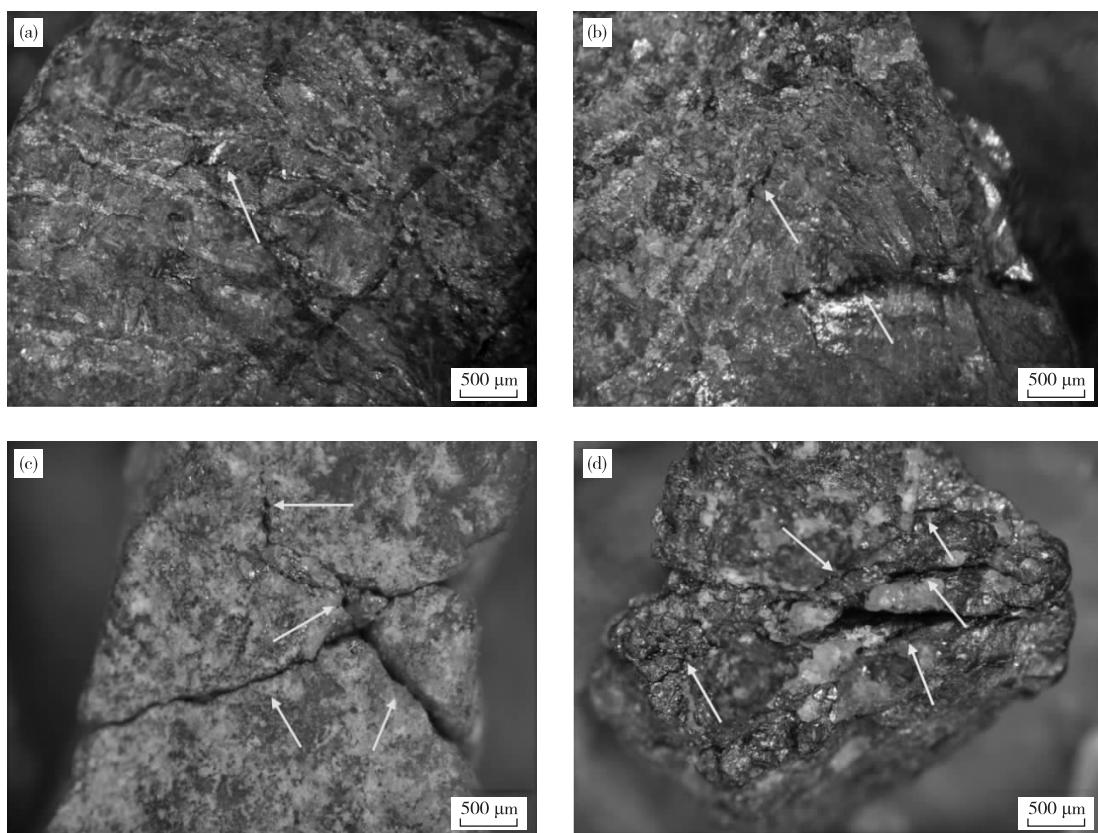
图 1 为—1.7 mm 粒级的矿石颗粒的 SEM 图像,矿石表面的微裂纹用箭头标记。可以看出,与颚式破碎和对辊破碎相比,由高压辊磨破碎处理的矿石颗粒不仅形成了数量更多的微裂纹,而且微裂纹的尺寸也明显较大。图 2 为—6.7+3.35 mm 粒径的矿石颗粒的立体显微镜图像。同样,高压辊磨破碎产品中发现了较大的裂纹,而使用颚式破碎机或对辊破碎机时,破碎产品只生成了细小的裂纹。



(a) 颚式破碎;(b) 对辊破碎;(c) 高压辊磨(2 MPa);(d) 高压辊磨(4 MPa)

图 1 不同破碎方式制备的—1.7 mm 粒级矿石颗粒的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of —1.7 mm ore particles prepared by different crushing method



(a) 颚式破碎;(b) 对辊破碎;(c) 高压辊磨(2 MPa);(d) 高压辊磨(4 MPa)

图2 不同破碎方式制备的-6.7+3.35 mm粒级矿石颗粒的体式显微镜图像

Fig. 2 Stereomicroscopy images of -6.7+3.35 mm ore particles prepared by different crushing method

利用体式显微镜和扫描电镜观察不同粒级下矿石表面微裂纹,识别含有裂纹颗粒,并计算含有微裂纹颗粒百分含量,统计结果见表1。从表1可以看出,与颚式破碎和对辊破碎相比,高压辊磨产生的含有微裂纹的矿石颗粒比例更大,对辊破碎机产生的含有微裂纹的矿石颗粒数量大于颚式破碎机。随着高压辊磨机工作压力的增加,矿石颗粒产生的微裂纹数量也增加。在所有破碎方式中-6.7+3.35 mm粒级含有微裂纹矿石颗粒的数量比-1.7 mm粒级多。

表1 不同破碎方式不同粒级微裂纹颗粒的比例

Table 1 Proportions of particles with microcracks under different crushing methods /%

粒度/mm	颚式破碎机	对辊破碎机	高压辊磨机(2 MPa)	高压辊磨机(4 MPa)
-6.7+3.35	7.75	11.77	14.93	19.06
-1.7	6.81	5.43	8.24	9.25

2.2 孔隙度

表2为利用自动表面积和孔隙率分析仪(ASAP 2460)测得的不同破碎方式-1.7 mm粒度

的比表面积和孔隙率。从表2可以看出,高压辊磨破碎产品的比表面积和孔隙率比其他破碎机更高,并且随着破碎压力的增加而增加。颚式破碎-1.7 mm粒级产品的孔隙度和比表面积大于对辊破碎。较高的孔隙度和比表面积使浸出液与矿石颗粒充分接触,从而为提高铜浸出率提供必要条件。

表2 -1.7 mm矿石颗粒的比表面积和孔隙率

Table 2 Specific surface area and porosity of -1.7 mm ore particles prepared under different crushing methods

破碎方式	比表面积/(cm ² ·g ⁻¹)	孔隙度/(mm ³ ·g ⁻¹)
颚式破碎机	1.436 4	6.449
对辊破碎机	1.396 0	6.191
高压辊磨机(2 MPa)	1.480 5	7.098
高压辊磨机(4 MPa)	1.501 3	7.436

采用MesoMR12-060H-1核磁共振岩心成像系统检测的各粒级累计孔隙度结果如下:颚式破碎机3.11%、对辊破碎机3.51%、高压辊磨机(2 MPa)4.88%、高压辊磨机(4 MPa)6.56%。高压辊磨破碎产品的孔隙度明显高于颚式破碎和对辊破碎,且

在4 MPa条件下的孔隙度大于2 MPa,对辊破碎产品的孔隙度大于颚式破碎。结合表1,矿石所含微裂纹的数量越多,孔隙度越大。较高的孔隙度不仅意味着具有微裂纹的矿石颗粒比例更大,还意味着更多的浸出溶液渗透到矿石中,从而为改善铜的浸出效果创造了条件。

2.3 生物浸出

图3为颚式破碎机、对辊破碎机以及高压辊磨机分别在2 MPa、4 MPa条件下破碎得到的-1.7 mm粒级矿石颗粒的摇瓶浸出试验的铜浸出率变化曲线。可以看出,四个样品的浸出行为相似,铜浸出率在早期阶段迅速增加,随着浸出的进行,铜浸出率缓慢增加。高压辊磨破碎-1.7 mm粒级铜浸出率明显高于颚式破碎和对辊破碎,且在工作压力为4 MPa下破碎得到的铜浸出率最高。浸出结束后,颚式破碎、对辊破碎、高压辊磨在2 MPa和40 MPa条件下破碎得到-1.7 mm粒级的铜浸出率分别为76.81%、70.11%、82.78%和85.77%。

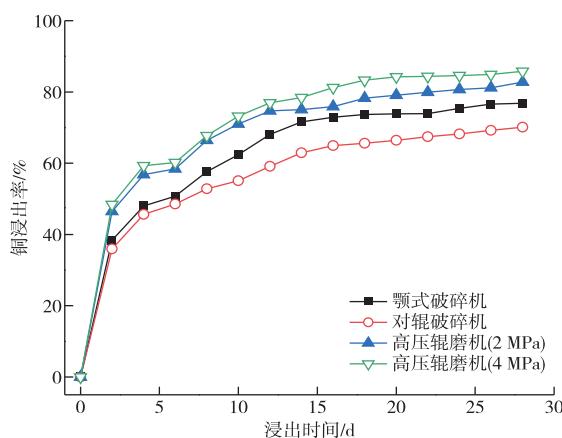


图3 摆瓶浸出试验铜浸出率(-1.7 mm)

Fig. 3 Copper extraction curves of shaking flask experiment (-1.7 mm)

在摇瓶生物浸出过程中,矿浆液固比大,浸出液与矿石存在充分混合的环境,其中浸出溶液与金属矿物质可以保持足够的接触。破碎产品微裂纹越多,孔隙度越大,浸出效果也更好。然而,相比颚式破碎机,对辊破碎机产生的微裂纹颗粒比例更高(表1),但铜浸出率却比颚式破碎机的低。由于对-1.7 mm粒级含有微裂纹矿石颗粒比例的统计是在扫描电镜下完成的,只能观察到矿石颗粒正面的微裂纹情况,而无法统计到矿石颗粒反面微裂纹情况。因此,采用自动表面积和孔隙率分析仪对-1.7 mm粒级破碎产品的孔隙度和比表面积进行检测,孔隙度的检

测结果更能准确反映出微裂纹的数量情况。如表2所示,可以看出孔隙度越高,说明微裂纹越大,铜浸出率也越高。高压辊磨机产品的比表面积和孔隙度高于颚式破碎机和对辊破碎机,而对辊破碎机的比表面积和孔隙度小于颚式破碎机。矿石颗粒的比表面积和孔隙度越大,越有利于浸出液与矿物颗粒之间的接触,从而为浸出液与金属铜矿物提供良好的化学反应环境,达到增强铜的浸出效果的目的。

图4为-6.7+3.35 mm粒级生物柱浸过程中的铜浸出率变化曲线。从图4可以看出,浸出过程中,各破碎条件下铜浸出率随时间的变化趋势一致。浸出前期,不同条件下的浸出率差异较小,浸出区域主要是矿石表面。随着浸出的进行,更多的浸出液通过破碎产生的微裂纹和孔隙渗透扩散至矿石内部,不同破碎条件之间的铜浸出率差异越来越大。与其他两种破碎方式相比,高压辊磨机在矿石颗粒中产生的微裂纹多,铜浸出率也较高,且高压辊磨机的工作压力为4 MPa破碎的矿石颗粒铜浸出率最高。相反,颚式破碎机制备的样品因为矿石颗粒中的微裂纹相对较少,其铜浸出率最低。生物浸出57 d后,颚式破碎机、对辊破碎机和高压辊磨机在2 MPa、4 MPa破碎条件下的铜浸出率分别为36.91%、42.89%、46.01%、52.34%。与颚式破碎机相比,高压辊磨机在工作压力为2 MPa、4 MPa破碎条件下的铜浸出率分别提高9.10和15.43个百分点,与对辊破碎机相比,高压辊磨机破碎产品的铜浸出率提高3.12~9.45个百分点。

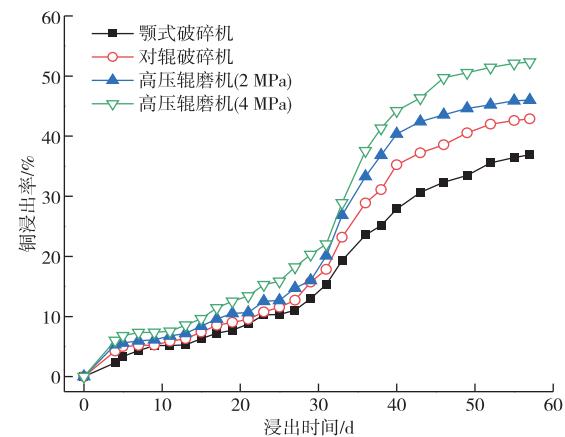


图4 不同破碎方式-6.7+3.35 mm粒级铜浸出率

Fig. 4 Copper leaching rate of -6.7+3.35 mm ores under different crushing methods

核磁共振对矿石孔隙率的定义是矿石内部水的

体积与矿石颗粒的体积的比值,因此,矿石含有微裂纹的数目越多,孔隙度越大。在浸出过程中,更多的浸出液可以通过微裂纹进入到矿石内部,浸出液与铜矿物接触的几率也更大。此外微裂纹的大小也会影晌矿石颗粒的孔隙度,微裂纹越大,孔隙率越高(表1和2)。如图2所示,高压辊磨破碎产品不仅微裂纹的数量更多,而且微裂纹长度、宽度及深度也比颚式破碎和对辊破碎更大。高压辊磨破碎产品更多和更大的微裂纹是导致铜浸出率提高的关键因素。

3 结论

1)利用体式显微镜和扫描电镜对不同破碎方式各粒级破碎产品进行观察统计与表征,结果表明,与颚式破碎和对辊破碎相比,矿石经过高压辊磨后可以产生更多的微裂纹,且高压辊磨在工作压力为4 MPa条件下产生的微裂纹最多。

2)核磁共振测试结果表明,−6.7+3.35 mm粒级的高压辊磨破碎产品的孔隙度均高于颚式破碎和对辊破碎。−1.7 mm粒级中,高压辊磨破碎产品的比表面积和孔隙度高于颚式破碎和对辊破碎产品,增加了铜矿物与浸出液之间的反应面积。

3)摇瓶浸出结果表明,高压辊磨在2 MPa和4 MPa压力下的−1.7 mm粒级破碎产品的铜浸出率分别比颚式破碎高5.97和8.96个百分点,比对辊破碎分别高12.67和15.66个百分点。

4)−6.7+3.35 mm粒级的生物柱浸试验表明,经过高压辊磨机破碎的含有更多微裂纹的铜矿浸出效果最好,高压辊磨破碎产品的铜浸出率比颚式破碎提高9.10~15.43个百分点,比对辊破碎提高3.12~9.45个百分点。

参考文献

- [1] PANDA S, SANJAY K, SUKLA L B, et al. Insights into heap bioleaching of low grade chalcopyrite ores: A pilot scale study[J]. Hydrometallurgy, 2012, 125-126: 157-165.
- [2] YASUHIRO K, MASAHIKO T, SATORU A, et al. Copper recovery from chalcopyrite concentrate by acidophilic thermophile *Acidianus brierleyi* in batch and continuous-flow stirred tank reactors [J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(2): 271-282.
- [3] ZHANG R Y, WEI D Z, SHEN Y B, et al. Catalytic effect of polyethylene glycol on sulfur oxidation in chalcopyrite bioleaching by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. Minerals Engineering, 2016, 95: 74-78.
- [4] SADOWSKI Z. Bioleaching of copper ore flotation concentrates[J]. Minerals Engineering, 2003, 16 (1): 51-53.
- [5] CHEN J H, TANG D, ZHONG S P, et al. The influence of micro-cracks on copper extraction by bioleaching[J]. Hydrometallurgy, 2020, 191: 105243. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105243>.
- [6] FAGAN-ENDRES M A, CILLIERS J J, SEDERMAN A J, et al. Investigation and modeling of the progression of zinc leaching from large sphalerite ore particles[J]. Hydrometallurgy, 2013, 131-132: 8-23.
- [7] YIN W Z, TANG Y, MA Y Q, et al. Comparison of sample properties and leaching characteristics of gold ore from jaw crusher and HPGR[J]. Minerals Engineering, 2017, 111: 140-147.
- [8] CHARIKINYA E, BRADSHAW S M. An experimental study of the effect of microwave treatment on long term bioleaching of coarse, massive zinc sulphide ore particles[J]. Hydrometallurgy, 2017, 173: 106-114.
- [9] 田慧会,韦昌富.基于核磁共振技术的土体吸附水含量测试与分析[J].中国科学(技术科学),2014,44(3): 295-305.
- [10] TIAN H H, WEI C F. A NMR-based testing and analysis of adsorbed water content[J]. Scientia Sinica Technologica, 2014, 44(3): 295-305.
- [10] LIU X Y, CHEN B W, WEN J K, et al. *Leptospirillum* forms a minor portion of the population in Zijinshan commercial non-aeration copper bioleaching heap identified by 16S rRNA clone libraries and real-time PCR[J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(3/4): 399-403.