doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.09.016

某铜矿尾矿渣微生物柱浸及其动力学

毛羽,傅开彬,钟秋红,王磊,候普尧

(西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室,四川 绵阳 621010)

摘要:采用两段微生物柱浸对某铜矿尾矿渣中的有价金属进行二次回收研究。考察预处理酸度、接种量、尾矿和废石装矿方式及废石粒度等因素对铜、锌浸出的影响。结果表明,两段微生物柱浸无论改变接种量还是预处理酸度,尾矿最终铜离子浸出率均大于30%,在预处理酸度为5%、接种量10%、−2 mm废石粒级的条件下,铜浸出率可达到38.8%,锌浸出率可达到87.45%。不同的装矿方式浸出差异性不大,分层装尾矿和采场废石并不能有效改善柱子的渗透性。柱浸体系中铜锌浸出动力学模型表明,铜、锌的浸出符合内扩散控制模型。

关键词:铜;锌;微生物柱浸;动力学

中图分类号:TF111.31;TF803.2^{+}1 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2020)09-0080-08

Column Bioleaching of Tailings from Copper Mine and Its Leaching Kinetics

MAO Yu, FU Kai-bin, ZHONG Qiu-hong, WANG Lei, HOU Pu-yao

(Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Mianyang 621010, Sichuan, China)

Abstract: Valuable metals were recovered from tailings of a copper mine by two-stage column bioleaching. Effects of pretreatment acidity, inoculation quantity, loading mode of tailing and waste rock, and particle size of waste rock on copper and zinc leaching were investigated. The results show that copper leaching rate is 30% above regardless of change of inoculation amounts and pretreatment acidity. Leaching rate of copper and zinc is 38.8% and 87.45% respectively under the conditions including pretreatment acidity of 5% dilute sulfuric acid, inoculation of 10%, and particle size of waste rock of −2 mm. Permeability of column is not effectively improved by different loading methods. The results of kinetics models of copper and zinc leaching in column leaching system show that leaching of copper and zinc accords with internal diffusion control model.

Key words: copper; zinc; column bioleaching; kinetics

某铜矿尾矿含有多种金属,主要的金属矿物有磁黄铁矿、黄铜矿和铁闪锌矿等,脉石矿物有石英、白云母、黑云母、绿泥石和阳起石等[1]。多年来,该矿厂一直对铜矿进行分选利用,使其尾矿的堆积越来越严重,长时间大量尾矿堆积会造成环境污染和生态破坏[2]。在选矿过程中,由于技术和工艺等问题,尾矿中还存在一部分有用资源[3],所以对尾矿中的有用资源进行再分选是充分利用资源的一种有效

收稿日期:2020-04-01

基金项目:四川省科技计划资助项目(20ZDYF1597);国家重点研发计划项目(2019YFC1803503,2019YFC1803504)

作者简介:毛羽(1994-),女,四川泸州人,硕士研究生;**通信作者**:傅开彬(1975-),男,四川威远人,副教授

方法。而用传统的选矿方法对尾矿进行再分选不能达到回收尾矿中有用资源的效果。近年来,微生物处理低品位矿物成为热点。微生物技术具有流程短、投资少和保护环境等特点,在各领域广泛应用[4]。随着低品位铜资源微生物浸出研究的不断深入,也取得了一定的进展[5-10]。为了探究微生物对某铜矿尾矿渣中有价金属浸出效果的影响,本文对某厂尾矿渣进行微生物柱浸试验,研究不同条件下浸矿体系及有价金属的浸出效果。在不同的预处理酸度、菌种接种量、尾矿和废石装矿方式及废石粒度条件下,考察浸出液中铜、锌的浸出效率,得出最优的工艺条件。为现场堆浸试验提供参考。

1　材料及方法

1.1　矿石

根据尾矿矿样的 X 射线荧光分析结果,该尾矿样含 CuO 0.16%、ZnO 0.65%,其他主要成分(%):SiO_2 56.77、Fe_2O_3 13.22、Al_2O_3 11.16、SO_3 9.57、TiO_2 0.62、MgO 2.71、CaO 1.56。尾矿中的主要金属矿物为磁黄铁矿、黄铜矿和铁闪锌矿,还含有少量的方铅矿、方黄铜矿和麦基诺矿;脉石矿物主要为石英、白云母和阳起石等。矿样中具有回收价值的是铜和锌,其他元素的回收利用价值不大。试验所用尾矿综合样(尾矿和采场废石按 1∶1 混合)和废石的含铜量及含锌量的化学分析结果见表 1。可见尾矿综合样中的铜、锌含量明显多于废石。

表 1　铜和锌化学分析结果

Table 1　Chemical analysis results of copper and zinc　　/%

元素	尾矿综合样	LW-2600	LW-2640	LW-2660	LW-2700
Cu	0.15	0.28	0.62	0.40	0.16
Zn	0.60	0.12	0.11	0.22	0.052

1.2　菌种

采用从现场酸性矿坑水中分离、纯化出来的原著细菌(*In-abc*)和 *At*·*f-cs* 菌作为试验菌种。为进一步对两个菌种进行鉴定,对得到的混合菌液采用高通量分析得知:菌种在 genus 分类水平下,原著细菌(*In-abc*)和 *At*·*f-cs* 菌中嗜酸硫杆菌属分别占微生物总量的 95.38%和 95.12%,是浸出过程起主要作用的菌种;同时有嗜酸菌属等作协调作用。原著细菌(*In-abc*)用 9k 培养基培养[11],用于第一阶段柱浸。第二阶段柱浸采用 *At*·*f-cs* 菌,用改进的无铁 9k 培养基培养,其中亚铁离子浓度为 0 g/L,其他条件与原著菌相同。

1.3　浸出试验

柱浸试验在生物柱浸反应器中进行,反应器为圆柱形、双层结构,外径 100 mm、内径 60 mm、高 400 mm,装样质量 1 000 g。室温条件下,以尾矿和废石进行微生物柱浸试验。依次设置预处理酸度、接种量、尾矿和废石装矿方式及矿石粒度 4 个条件进行微生物柱浸试验。柱浸分两个阶段:浸取液初始 pH 为 2 左右,再加入原著菌(*In-abc*)进行第一阶段柱浸,浸取时间 90 d;对浸渣烘干,重新调浆,加入 *At*·*f-cs* 菌进行第二阶段柱浸,两个阶段浸取时间共 180 d,采用 SevenCompact TMS3220 Mettler-Toledo 型 pH 计定期测定浸出液的 pH、氧化还原测定仪测定溶液的氧化还原电位(*Eh*)变化,原子吸收分光光度计测定浸出液中的铜离子和锌离子浓度,同时对铜、锌浸出过程动力学进行分析。柱浸过程中用二次去离子水补充挥发和取样损失的溶液。浸出结束后,对浸渣进行 XRD 分析,对比浸取前后矿样物相变化。

2　结果与讨论

2.1　预处理酸度

柱子中装入 1 000 g 尾矿样品。稳定 pH 为 2,接种量 10%,尾矿直接装柱的条件下进行细菌浸出,得到铜锌浸出率在不同的预处理酸度(浓度 5% 的稀硫酸和 pH=2 的稀硫酸)条件下随时间的变化曲线,结果如图 1a 和图 1b 所示。酸预处理结束后,浓度为 5%的稀硫酸和 pH=2 的稀硫酸中铜的浸出率分别为 2.91%和 2.5%,锌的浸出率分别为 4.34%和 3.24%。说明矿样中含有一部分铜和锌以氧化物的形式存在,容易被酸浸出。两阶段的浸出中,铜、锌浸出率随时间的延长都不断增加,浸出结束时,浸出率都不再发生变化。铜和锌的浸出率均是 5%的稀硫酸高于 pH=2 的稀硫酸,表明用 5%的稀硫酸对矿样进行预处理更适合铜、锌的浸出。浸取过程中的 pH 和 *Eh* 变化如图 1c 和图 1d 所示,两种条件下的 pH 和 *Eh* 变化趋势相同且数值相近,表明两反应柱中的耗酸和 Fe 离子的化学反应相似[12]。

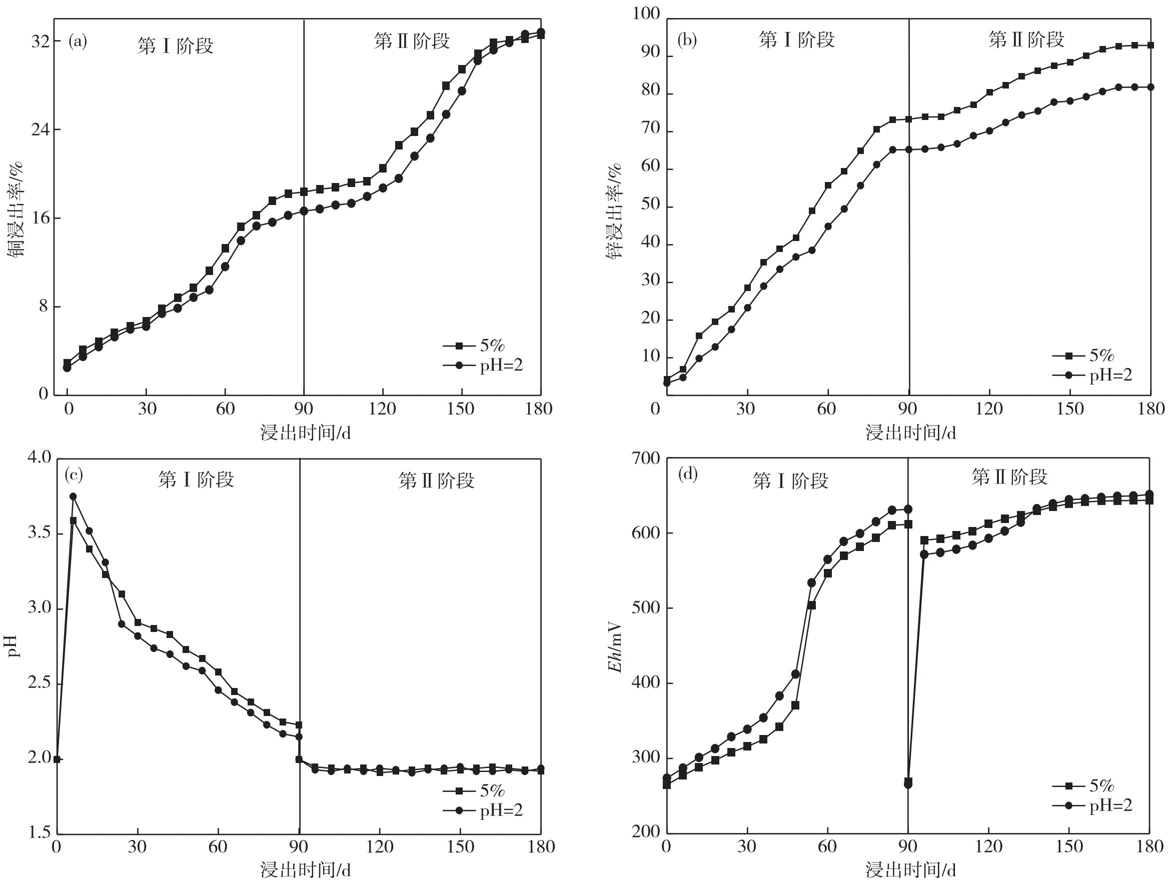

图1　预处理酸度对铜锌浸出率的影响

Fig. 1　Effects of pretreatment acidity on leaching rate of copper and zinc

2.2　接种量

合适的接种量有利于细菌快速适应浸矿体系,进入对数生长阶段。5%的稀硫酸预处理,尾矿直接装柱条件下,pH稳定在2后,接种细菌浸矿,考察接种量对尾矿中铜、锌微生物浸出的影响。试验结果如图2所示。从图2可以看出,接种不同量的菌液浸取尾矿渣,铜和锌的浸出率差异不大,第一阶段浸出结束(90 d)时,接种量10%和20%的尾矿铜浸出率分别为18.36%和17.34%,锌浸出率分别为73.33%和74.26%。第二阶段重新调浆接种,浸矿180 d后,铜浸出率分别达到32.56%和33.16%,锌浸出率分别达到92.93%和90.14%。接种量为20%时,由于接种量高及细菌基数较大,从而缩短了细菌生长的延滞期。表现为浸矿前期接种量20%的铜的浸出率大于接种量10%的。后期则是接种量10%的大于接种量20%的。接种量为10%时,细菌能充分利用能源物质,对浸矿体系的适应更强。表现为接种量10%的浸柱中锌浸出效果优于接种量20%的,且最终铜、锌的浸出率均高于接种量20%的。浸出过程中,接种量为10%的反应柱中的pH在第Ⅰ阶段浸出中始终大于接种量为20%的反应柱。在浸取过程中,溶液中的氧化亚铁硫杆菌将Fe^{2+}在H^+的共同作用下转化成Fe^{3+}。接种量为10%的浸柱中,酸消耗更快,表明Fe^{2+}转化为Fe^{3+}的速度更快,对应的氧化还原电位升高速率也更快。并且,第Ⅱ阶段的反应相似。综合考虑,最佳接种量确定为10%。

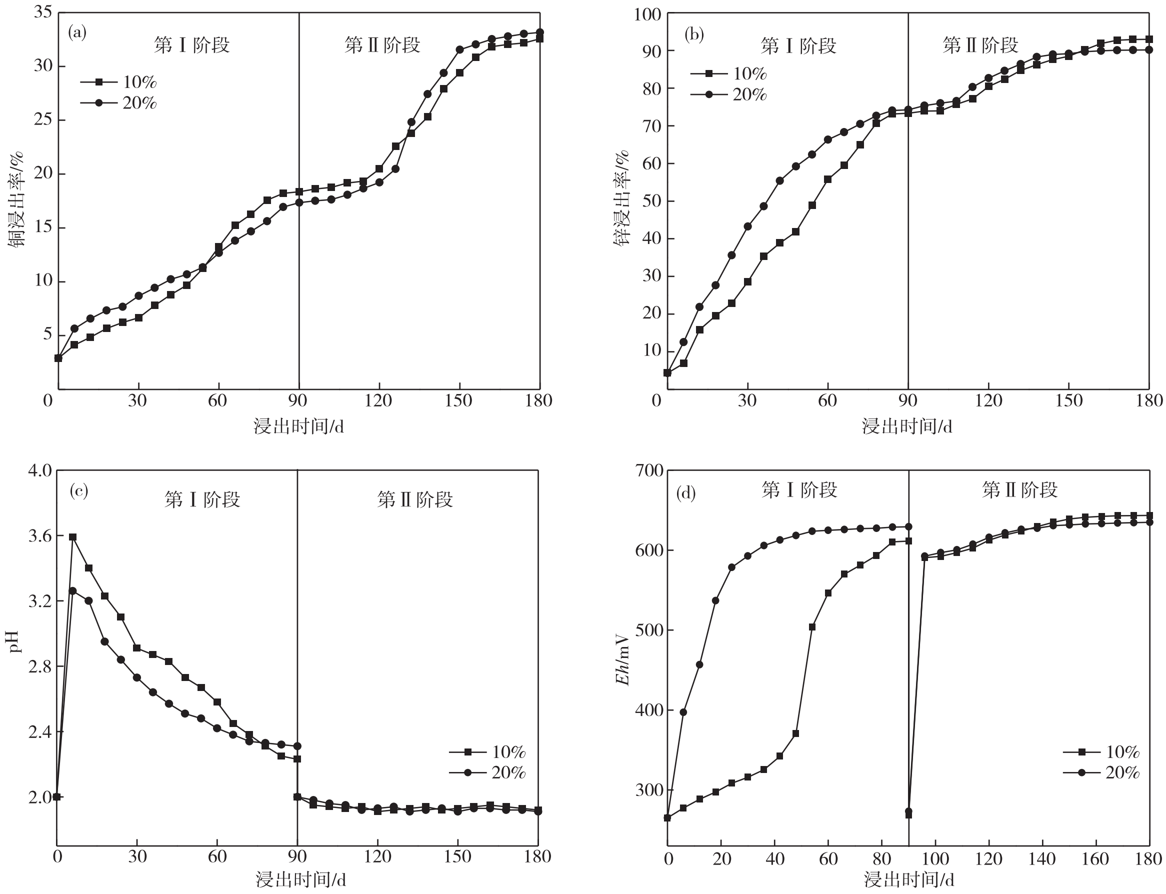

图 2　细菌接种量对铜锌离子浸出率的影响

Fig. 2　Effects of bacterial inoculation amount on leaching rate of copper and zinc

2.3　尾矿和废石装矿方式

设置三个反应柱,进行两个阶段的浸出试验,柱Ⅰ是尾矿直接装柱,柱Ⅱ是尾矿综合样直接装柱(装矿 1),柱Ⅲ是一层尾矿一层废石装柱(装矿 2)。在5%的稀硫酸预处理,初始 pH 为 2,接种量 10%的条件下,考察不同的装矿方式下铜、锌的浸出效果。试验结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,尾矿和采场废石装矿方式对铜和锌的浸出均有不同程度的影响,这是因为,尾矿和采场废石混合方式影响矿石的渗透性,从而改变铜和锌的浸出率。三个反应柱中,柱Ⅱ的铜、锌浸出效果最好,其次是柱Ⅰ,最后是柱Ⅲ。尾矿(柱Ⅰ)中含大量微细粒级矿石,细粒级越多,颗粒间孔隙就越小,矿柱渗透性就越差,铜、锌浸出效果较差。尾矿和废石混合装矿(柱Ⅱ)使矿柱中矿粒粗细分布均匀,有利于淋液的纵向流动和横向扩散,促进矿样中铜、锌的浸出[13]。尾矿和废石分层装柱(柱Ⅲ),柱子的渗透性并没有得到改善,铜、锌的浸出效果与柱Ⅰ和柱Ⅱ相似。浸出过程中,浸出体系氧化还原电位迅速增加到 550 mV 以上,说明细菌能快速将 Fe^{2+} 氧化 Fe^{3+},使得系统氧化还原电位处于高位。同时,三种装矿方式体系的 pH 均逐渐降低,第Ⅱ阶段的 pH 一直在 1.7~2.0 波动。

研究中发现,多道选铜工艺回收精矿后的尾矿粒度较细,浸出时体系渗透性较差,但不同的装矿方式浸出差异性不大,所以分层装尾矿和采场废石并没有达到改善渗透性的目的。

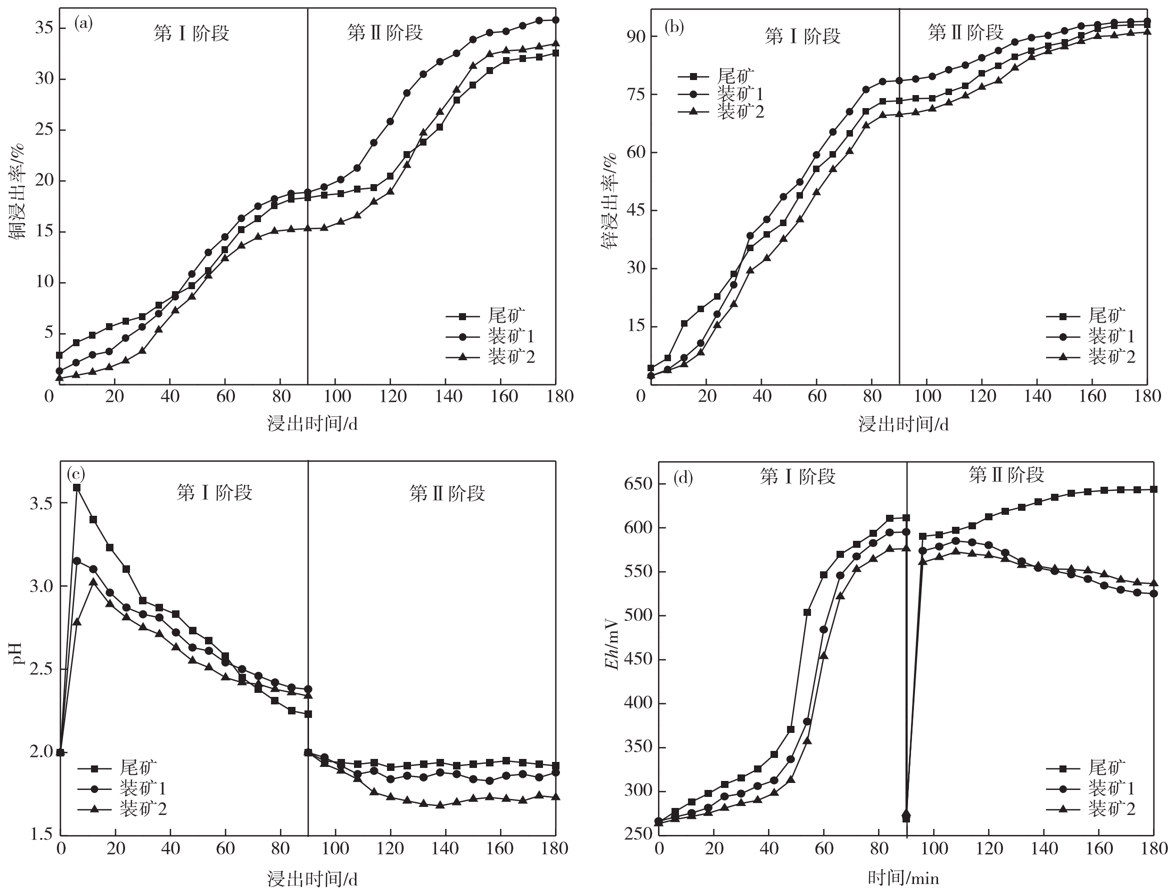

图3 尾矿和废石装矿方式对铜锌离子浸出率的影响

Fig. 3 Effects of loading methods of tailings and waste rock on leaching rate of copper and zinc

2.4 废石粒度

采场LW-2600、LW-2640、LW-2660和LW-2700的废石样品按照1∶1∶1∶1混合制成废石综合样,柱Ⅰ为-2 mm粒级样品,柱Ⅱ为+0.63 mm粒级样品。在5%的稀硫酸预处理,初始pH为2,接种量10%的条件下。考察粒度对采场废石微生物浸出的影响,结果见图4。从图4可见,两浸柱中铜浸出率差异较大,而锌浸出率相差不大。第Ⅰ阶段浸出结束(90 d后),-2 mm和+0.63 mm粒级废石综合样中铜浸出率分别为27.22%和20.42%,浸出180 d后,铜浸出率分别为38.8%和25.24%;第Ⅰ阶段浸出结束,锌浸出率分别为60.69%和63.05%,浸出180 d后,锌浸出率分别为87.45%和81.72%。可见装矿样为-2 mm的废石综合样更有利于铜、锌的浸出。-2 mm的废石综合样中所含细粒级较多,矿石越细,其表面积就越大,与菌液接触面就越大,则其与细菌作用效果更明显。+0.63 mm粒级中粗颗粒较多,矿体孔隙不发育,则浸液纵向流动速度快,容易产生矿柱边缘无菌浸液的现象,导致浸矿效果较差[14]。柱Ⅱ的pH较高,浸取液中的H^+浓度减小,则浸出液中Fe^{3+}极容易发生水解生成矾反应,导致浸出液中Fe^{3+}浓度快速降低,浸出液的氧化还原电位也就较低[15]。

2.5 XRD分析和动力学分析

对各条件下所得浸渣进行XRD分析,数据显示,各浸渣中主要物相变化相似,选取变化明显的尾矿浸渣与原尾矿进行XRD谱对比分析,结果如图5所示。

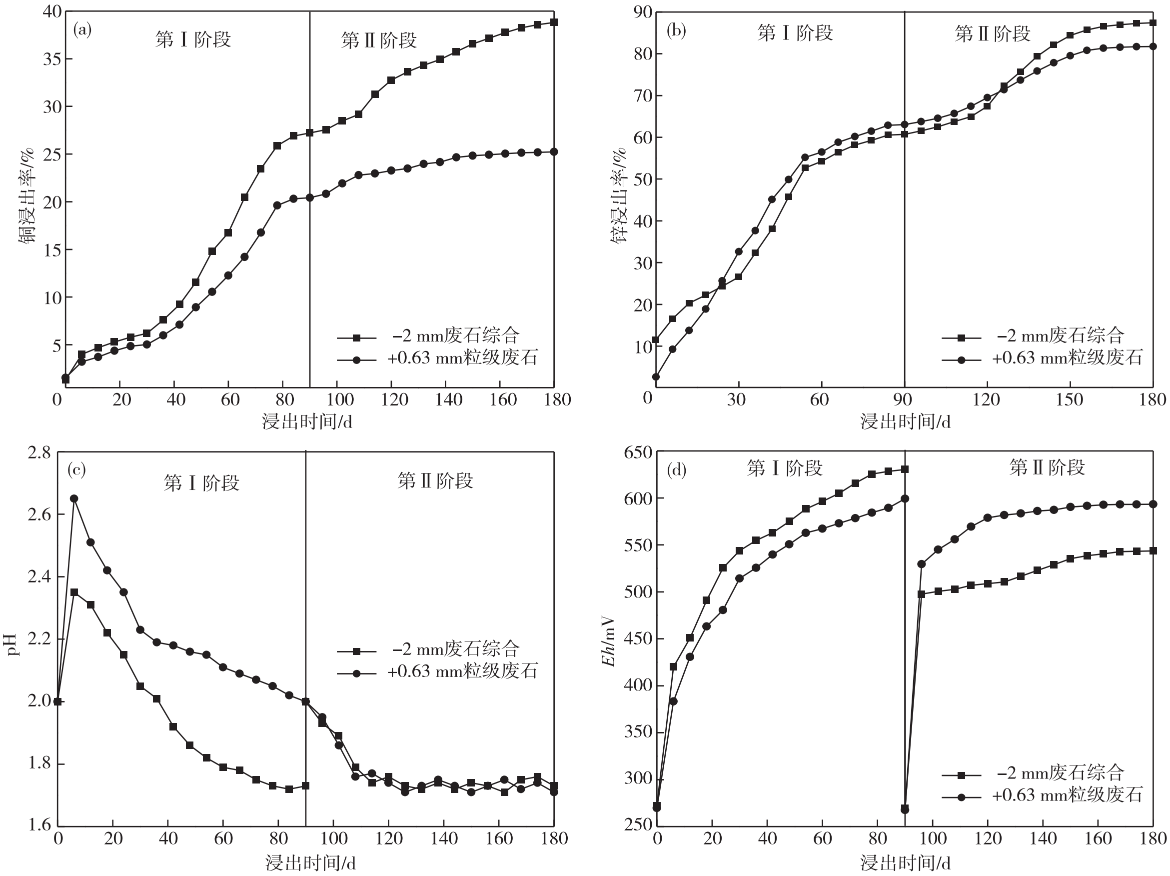

图 4　粒度对铜锌离子浸出率的影响

Fig. 4　Effects of particle size on leaching rate of copper and zinc

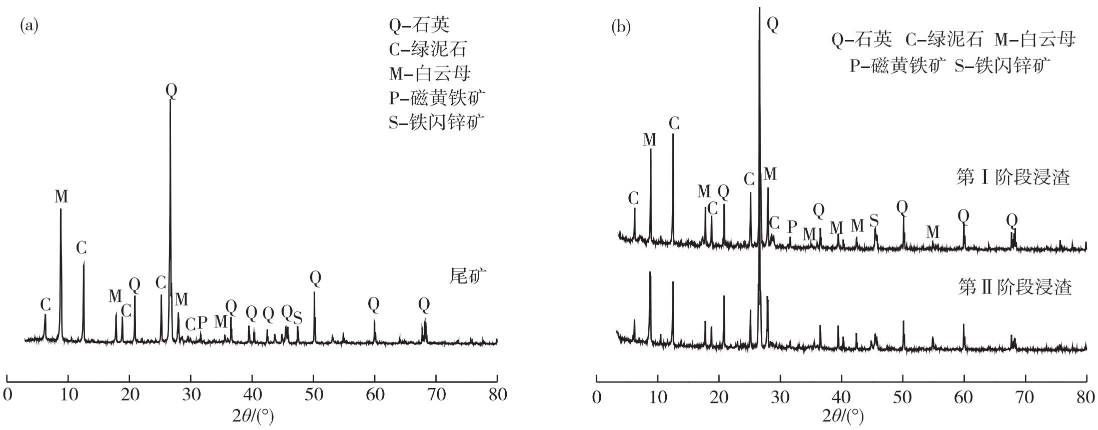

图 5　两段浸出尾矿和浸渣的 XRD 谱

Fig. 5　XRD patterns of tailings and two-stages leaching slag

尾矿经过两个阶段浸出后，图 5 中石英、绿泥石和白云母等非金属相峰没有明显的变化，仍比较尖锐，说明在两段浸矿过程中石英等非金属矿不与浸出液发生作用。两阶段中很难寻到黄铜矿和闪锌矿等金属矿峰，可能存在两种情况，一方面，矿样中磁黄铁矿、闪锌矿的含量极少；另一方面，金属矿与微生物发生作用，金属被溶解。对比尾矿和Ⅰ、Ⅱ阶段浸渣中磁黄铁矿峰，发现该峰在第Ⅱ阶段浸渣中基本消失。说明磁黄铁矿与菌液相互作用，细菌作用下磁黄铁矿被氧化，生成亚铁离子，而二价铁离子在酸性条件下被氧化成三价铁；硫在细菌作用下与氧结合生成硫酸[16]。作用机理方程式如下：

$$FeS + 2H^+ \xrightarrow{Bacteric} Fe^{2+} + H_2S \quad (1)$$

$$Fe_{1-x}S + (2-0.5x)O_2 + xH_2O \xrightarrow{Bacteric} 2xH^+ + (1-x)Fe^{2+} + SO_4{}^{2-} \quad (2)$$

$$2Fe^{2+} + 2H^+ + 0.5O_2 \xrightarrow{Bacteric} 2Fe^{3+} + H_2 \quad (3)$$

图5中铁闪锌矿的峰型在每个阶段有相应的变宽,且峰的尖锐度在减弱。说明铁闪锌矿在柱浸过程中与浸取液相互作用。铁闪锌矿与微生物浸出的作用机理分为直接机理和间接机理。直接机理为铁闪锌矿在酸性条件下与细菌相互作用,将铁闪锌矿中的锌以锌离子的形态溶出;间接机理是矿物溶解过程中将三价铁还原为二价铁,同时生成硫元素,二价铁被细菌作用氧化成三价铁,而硫则被氧化成硫酸[17]。方程式如下:

$$ZnS + 2H^+ + 0.5O_2 \xrightarrow{Bacteric} Zn^{2+} + H_2O + S^0 \quad (4)$$

$$ZnS + 2Fe^{3+} \longrightarrow Zn^{2+} + S^0 + 2Fe^{2+} \quad (5)$$

$$2Fe^{2+} + 2H^+ + 0.5O_2 \xrightarrow{Bacteric} 2Fe^{3+} + H_2O \quad (6)$$

$$2S + 3O_2 + 2H_2O \xrightarrow{Bacteric} 2SO_4{}^{2-} + 4H^+ \quad (7)$$

在菌液对矿样浸取过程中,浸出液中铜、锌的浸出过程为化学反应。为进一步探究柱浸过程的动力学,将浸出过程动力学假设为化学反应控制和内扩散控制[15,18]两阶段,动力学方程如下:

$$1-(1-x)^{1/3} = k_1 t \quad (8)$$

$$1-2x/3-(1-x)^{2/3} = k_2 t \quad (9)$$

式中,k_1、k_2 分别是不同控制步骤的速率常数;x 是浸出率(%);t 是浸出时间(min)。

将试验数据代入方程(8)和(9)中,通过计算和拟合绘制方程(8)和(9)动力学曲线,结果如图6所示。根据图6,铜的浸出用化学反应控制和内扩散控制进行拟合,得出的相关系数(R^2)分别为0.975 97和0.963 3,均大于0.95,说明铜浸出动力学既符合化学反应控制模型,也符合内扩散控制模型。但锌浸出拟合的相关系数(R^2)表明,化学反应控制模型拟合的相关系数小于0.95,浸出动力学不符合化学反应控制模型。柱浸体系内扩散控制模型拟合相关系数更好,所以,铜、锌的浸出动力学符合内扩散控制模型。

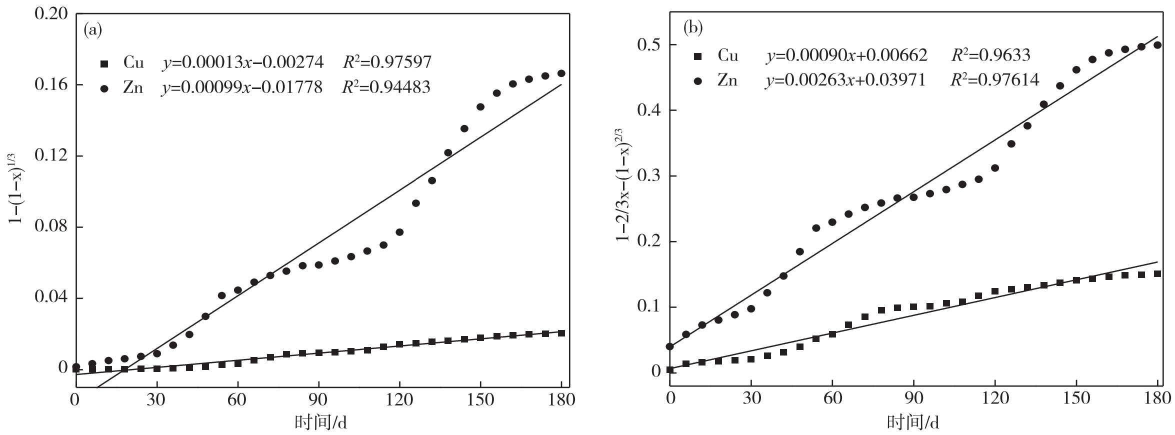

图6 铜锌浸出过程动力学

Fig. 6 Leaching kinetics of copper and zinc

3 结论

1)当预处理硫酸浓度5%、接种量10%,尾矿微生物柱浸浸出效果较好;尾矿和采场废石装矿方式虽对铜和锌的浸出有不同程度的影响,但对改善柱子的渗透性并没有明显的效果,所以分层装尾矿和采场废石并不能达到改善渗透性的目的;采场废石的粒度对微生物浸出有一定的影响,−2 mm废石综合样含细粒级较多,与细菌作用效果更明显,铜浸出率达到38.8%,锌浸出率达到87.45%。

2)浸出渣XRD分析表明,矿样中铜、锌在细菌作用下浸出效果良好。硅酸盐类非金属基本不与酸发生反应,图谱中峰型无明显变化。而磁黄铁矿和铁闪锌矿等金属矿则与柱浸体系发生一系列的生物化学反应,从而引起其峰发生变化。

3)铜、锌的浸出动力学符合内扩散模型。

参考文献

[1] 傅开彬,董发勤,陈道前,等.四川某低品位尾矿中铜、锌硫化物生物浸出研究[J].矿冶工程,2017,37(1):

81-84,88.

FU K B,DONG F Q,CHEN D Q,et al. Bioleaching of copper and zinc sulphides in a low-grade tailings from Sichuan province [J]. Mining and Metallurgical Engineering,2017,37(1):81-84,88.

[2] 赖才书,胡显智,字富庭.我国矿山尾矿资源综合利用现状及对策[J].矿产综合利用,2011(4):11-14.

LAI C S, HU X Z, ZI F T. Current situation and countermeasures of comprehensive utilization of mine tailings in China [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2011(4):11-14.

[3] 陈建平,张莹,王江霞,等.中国铜矿现状及潜力分析[J].地质学刊,2013,37(3):358-365.

CHEN J P,ZHANG Y,WANG J X,et al. Analysis of current situation and potential of copper mines in China[J]. Journal of Geology,2013,37(3):358-365.

[4] WU Z L, ZOU L C, CHEN J H, et al. Column bioleaching characteristic of copper and iron from Zijinshan sulfide ores by acid mine drainage [J]. International Journal of Mineral Processing,2016,149: 18-24.

[5] VILINSKA A,RAO K H. Surface characterization of *Acidithiobacillus ferrooxidans*,adapted to high copper and zinc ions concentration [J]. Geomicrobiology Journal,2011,28(3):221-228.

[6] ZHAN Y, YANG M R, ZHANG S, et al. Iron and sulfur oxidation pathways of *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology,2019,35(4):60. DOI:10. 1007/s11274-019-2632-y.

[7] PECINA-TREVI O E T, RAMOS-ESCOBEDO G T, GALLEGOS-ACEVEDO P M, et al. Bioflotation of sulfide minerals with,*Acidithiobacillus ferrooxidans*, in relation to copper activation and surface oxidation[J]. Canadian Journal of Microbiology, 2012, 58 (9): 1073-1083.

[8] 欧阳冰洁,陆现彩,陆建军,等.嗜酸性氧化亚铁硫杆菌与硫化物矿石相互作用的实验研究[J].岩石矿物学杂志,2011,30(6):1021-1030.

OUYANG B J,LU X C,LU J J,et al. An experimental study of the interaction between *Acidithiobacillus ferrooxidans* and sulfide ores[J] Acta Petrologica at Mineralogiga,2011,30(6):1021-1030

[9] 肖菊芳.钢铁硫酸洗废液中嗜酸性氧化亚铁硫杆菌对重金属的去除及机理研究[D].天津:天津理工大学,2014.

XIAO J F. Study on removal and its mechanism of heavy metals by *Acidithiobacillus ferrooxidans* in steel-picking sulfuric acid pickling waste liquor[D]. Tianjin:Tianjin University of Technology,2014.

[10] 叶茂友,严苹方,孙水裕,等.氧化亚铁硫杆菌生物浸出铅锌硫化矿尾矿及浸出过程中重金属形态分析研究[J].环境科学学报,2016,36(11):4102-4111.

YE M Y, YAN B F, SUN S Y, et al. Study on bioleaching of heavy metals in lead-zinc mine tailings by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and the transformation in the speciation of heavy metals during the bioleaching[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2016,36(11):4102-4111.

[11] 高顺枝,罗兴章,聂耳,等.氧化亚铁硫杆菌浸铜作用研究[J].环境工程学报,2010,4(3):677-682.

GAO S Z, LUO X Z, NIE E, et al. Role of *Acidithiobacillus ferrooxidans* in bioleaching of copper[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(3):677-682.

[12] 杨远坤.氧化亚铁硫杆菌浸提废旧印刷线路板铜的研究[D].四川绵阳:西南科技大学,2014.

YANG Y K. Bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology,2014.

[13] WU A X, YIN S H, YANG B H, et al. Study on preferential flow in dump leaching of low-grade ores[J]. Hydrometallurgy,2007,87(3/4):124-132.

[14] 尹升华,王雷鸣,潘晨阳,等.次生硫化铜矿微生物浸出实验[J].工程科学学报,2017,39(10):39-47.

YIN S H, WANG L M, PAN C Y, et al. Secondary copper sulfide bioleaching experiments [J]. Chinese Journal of Engineering,2017,39(10):39-47.

[15] HUANG Y K, DOU Z H, ZHANG T A, et al. Leaching kinetics of rare earth elements and fluoride from mixed rare earth concentrate after roasting with calcium hydroxide and sodium hydroxide [J]. Hydrometallurgy,2017,173:15-21.

[16] 赵开乐.磁黄铁矿微生物浸出机理研究[D].长沙:中南大学,2010.

ZHAO K L. Studies on the microbial of bioleaching pyrrhotite[D]. Changsha:Central South University,2010.

[17] 班进荣.铁闪锌矿微生物浸出及电化学研究[D].长沙:中南大学,2012.

BAN J R. Bioleaching and electrochemical studies marmatite[D]. Changsha:Central South University,2012.

[18] KIM C J, YOON H S, CHUNG K W. Leaching kinetics of lanthanum in sulfuric acid from rare earth element(REE) slag[J]. Hydrometallurgy, 2014, 146: 133-137.