

白银含铜废石生化浸出 - 萃取 - 电积试验研究

刘厚明^{1,3}, 吴国振², 许素敏², 魏德洲¹

(1. 东北大学, 辽宁 沈阳 110011; 2. 西北矿冶研究院, 甘肃 白银 730900;
3. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要:通过对白银公司含铜废石生化浸出 - 萃取 - 电积各工序工艺条件的试验研究,旨在确定矿石中金属的浸出率和浸出速度,并得出最佳浸出、萃取、电积条件,为后续生化工艺的实施奠定良好的基础。

关键词:含铜废石; 生化浸出; 萃取; 电积

中图分类号:TD925.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2009)02-0003-05

1 前言

白银公司露天矿采场现存含铜废石 9300 余万 m³,铜金属总资源量约为 107.71 万 t,铜的品位平均在 0.2% 左右。如果采取传统浮选、冶炼工艺技术来回收矿石中的铜,其工艺复杂、成本昂贵。而国内外成功的实践证明,利用原地生化浸铜技术回收低品位矿石中的铜资源是行之有效的。因此从生化浸出方法着手,寻找一套能经济有效地回收白银露天矿废石场铜金属资源的方法、技术和工艺,不仅可以在一定程度上缓解白银公司对原料的需求,回收废弃资源,而且也能为甘肃省有色金属工业的发展作出重大贡献。

在西北地区进行细菌浸出提铜工艺技术研究,其关键技术在于:(1)耐酸 T·f 菌及其他高效浸矿

菌种的驯化培养;(2)适应西北寒冷干燥地区气候特征的 T·f 菌及嗜热菌等浸矿细菌在工业条件下的活性控制技术;(3)混合菌应用于低品位废弃铜矿石的堆浸提铜技术的实践。

2 原料基本性质

2.1 矿样物相及粒度

矿样铜物相分析结果见表 1,经粗磨和中磨后的粒度分析结果见表 2。

2.2 T·f 菌的特性

表 1 矿样铜物相分析结果/%

编号	总铜	自由 CuO	结合 CuO	次生 CuS	原生 CuS
K-1	0.320	0.002	0.020	0.0206	0.277
K-2	0.154	—	0.007	0.022	0.124
K-3	0.356	0.133	0.112	0.054	0.057

表 2 矿样粒度分析结果

粒级/mm	+35	-35+25	-25+15	-15+5	-5+2	-2+1	-1+0.35	-0.35
含量/%	15.0	17.1	13.2	16.8	16.6	7.4	6.0	7.9

试验所用浸矿微生物为 T·f 菌(氧化亚铁硫杆菌),所用菌种通过其他途径引进。为使浸矿细菌适应甘肃冬季长、可生长期短的高寒气候,对所引进的细菌进行了驯化,使其能够在 Cu²⁺ ≤ 60g/L 的条件下正常生长,同时保持较高的氧化活性。并采用

紫外线照射与硫酸二乙酯化学诱变联合处理,以提高细菌脱硫和氧化 Fe²⁺ 的能力。其具体结果见表 3。

在细菌浓度达到约 10⁷ ~ 10⁸ 个/mL 后,利用浸柱模拟现场情况,进行矿石可浸性试验。细菌加量以菌液体积百分比计算。

收稿日期:2008-10-22

作者简介:刘厚明(1963 -),男,高级工程师,博士研究生,主要从事矿物加工和选矿药剂研究。

表3 浸矿细菌的驯化培养特性

菌种	原始菌	紫外诱变菌	化学诱变菌
对数生长期/h	10~12	4~5	7~8
氧化活性 / $\mu\text{LO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	0.10~0.13	2.0~3.1	2.1~3.3
耐Cu/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	2.1~2.9	44	50

3 生化浸出试验

3.1 摇瓶试验

摇瓶试验的目的是通过大批量条件试验,找出适宜的微生物柱浸条件。所用设备为QZX-C空气浴振荡器,试验温度30℃左右,摇床转速120r/min。

3.1.1 细菌浸出Fe³⁺、Cu²⁺浓度与时间的关系

细菌浸出Fe³⁺和Cu²⁺的浓度与浸出时间的关系见图1。

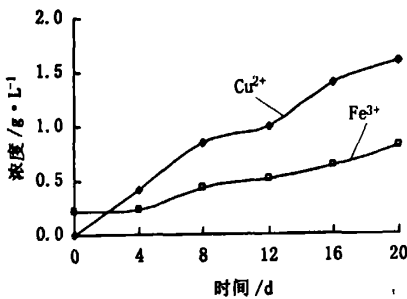


图1 Cu²⁺、Fe³⁺浓度与浸出时间的关系

由图1可见,细菌浸出液中,除了培养液带入Fe³⁺外,细菌的不断氧化也会产生Fe³⁺,使得Fe³⁺的量明显增加。同时在细菌作用下,浸出液的Cu²⁺浓度相应增加。由于pH在4左右时,Fe³⁺易形成沉淀,因此应保证pH≤3.5。

3.1.2 不同细菌接种量与Cu²⁺浸出率的关系

不同细菌接种量与Cu²⁺浸出率的关系见图2。其中浸出时间均为72h。

由图2可见,经72h的摇瓶试验,随着细菌接种量的增加,铜浸出率相应增加,但在接种量达到8%以后,变化不明显。因此,接种量应控制在8%~12%间。

3.2 加菌柱浸试验

浸柱采用直径Φ60mm、高1m的有机玻璃管,分1[#]、2[#]和3[#]三个浸柱,其中1[#]浸柱浸出3[#]矿样,2[#]浸柱浸出1[#]矿样,3[#]浸柱浸出2[#]矿样。渗透速度约

3mL/min,每昼夜(24h)约4000mL溶液。

经采用氧化亚铁硫杆菌等混合菌浸出柱进行生物氧化浸矿,一个多月小试结果表明,混合菌对硫化矿浸出效果明显。

3.2.1 浸出液中Cu²⁺的浓度随时间的变化

加菌浸出Cu²⁺的浓度随时间的变化见图3。由图3可见,由于细菌的生物氧化作用,硫化矿石的氧化速度明显提高,Cu²⁺浓度随时间的延长呈持续增加的趋势。

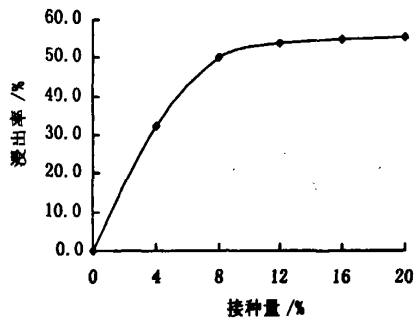


图2 不同细菌接种量与Cu²⁺浸出率的关系

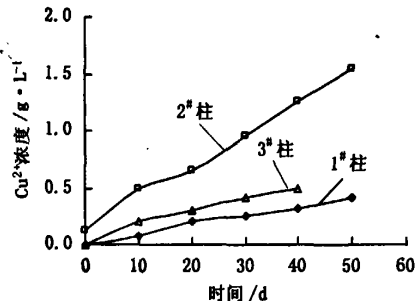


图3 加菌后各浸柱Cu²⁺的浸出浓度与时间的关系

3.2.2 加菌后Fe³⁺的浓度随时间的变化

加菌浸出Fe³⁺的浓度随时间的变化见图4。由图4可见,由于细菌的氧化作用,矿石中的Fe²⁺被氧化成Fe³⁺,加上菌种培养液本身带有大量的Fe³⁺,故Fe³⁺的量一开始变化较快,随后是细菌对硫铁矿浸矿条件的适应期,Fe²⁺的氧化相对停滞,但随着细菌对矿石条件的适应,细菌酶促进氧化反应的进行,使得Fe³⁺又开始大量生成。

3.2.3 加菌后Cu²⁺/Fe³⁺的值随时间的变化

加菌后Cu²⁺/Fe³⁺的值随时间的变化为先增加后减少,原因在于细菌酶促进反应的进行使Cu²⁺的

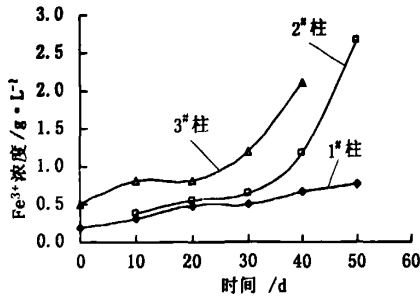


图4 加菌后各浸柱 Fe^{3+} 的浸出浓度与时间的关系

浸出量开始增加,但随着生物催化氧化反应的进行,溶液中的 Fe^{3+} 浓度大量增加,一方面对细菌的硫氧化酶产生抑制,另一方面产生沉淀覆盖矿石表面阻止矿石进一步氧化,因此 $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 值减少。

3.2.4 柱浸细菌浸出液 pH 值随时间的变化

1[#]浸柱矿石以氧化矿为主,矿石中碱性脉石相对较高,在浸出的初期,酸耗量较大,pH 上升较快。而2[#]和3[#]浸柱矿石以硫化矿为主,矿石的耗酸量较小。但在浸出进行到一定的时间,3个浸柱的耗酸量与细菌氧化的产酸量基本平衡,其 pH 值变化不大,并略有下降。

3.2.5 铜浸出率及浸出液成分

细菌柱浸总铜浸出率见表4。

为满足萃取-电积工序的技术要求,将全部浸出液充分混合均匀后,经取样分析,结果见表5。

表4 细菌柱浸总铜浸出率

矿样编号	1 [#] 矿	2 [#] 矿	3 [#] 矿
累计浸出率/%	71.89	52.27	51.96

表5 混合浸出液分析结果

总溶液量 / kg	含量 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$				pH
	Cu	Fe	CaO	MgO	
200	2.093	0.424	0.737	0.753	2.11

一般情况下,铜萃取-电积工艺要求 Cu^{2+} 浓度 $\geq 0.6 \text{g/L}$ 。由表5可见,浸出液完全满足萃取-电积工序的技术要求。

4 浸出液的萃取-电积试验

4.1 萃取试验

4.1.1 萃取剂的选择

本试验萃取剂的选择主要考察汉高公司的 LiX984N、捷利康公司的 M5640 和北京矿冶研究总院的 BK-992 三种萃取剂。

试验条件:萃取剂浓度 10%;稀释剂为 260# 煤油;反萃剂为浓度 200g/L 的硫酸;相比(O/A) = 1:1;震荡时间 3min。

三种萃取剂的萃余液和反萃液的分析结果表明,其一级反萃率均超过一般工业要求的 85%,4 次萃取螯合铜量差别不大,铜铁选择系数 M5640 最大,但萃取、反萃分相 M5640 波动较大。而 LiX984N 与 BK-992 萃取性能指标基本一致,考虑到国产 BK-992 的价格优势,本试验选用 BK-992。

4.1.2 萃取剂浓度试验

萃取剂的实际使用浓度可以根据其不同浓度的饱和容量和料液的组成估算。其试验条件为:有机相(BK-992)5%;相比(O/A) = 1/1;温度(室温)18 $^{\circ}\text{C}$;料液含 $\text{Cu} 2.083 \text{g/L}$;pH2.0。

试验结果表明,BK-992 对料液最大负荷为 3.84g/L,萃取操作容量以 80% 计,经计算实际萃取浓度为 7%。

4.1.3 萃取平衡时间的确定

本试验所使用的 BK-992 为半工业产品,试验时用磺化煤油进行稀释。

试验条件:有机相(BK-992)7%;相比(O/A) = 1/1;温度(室温)18 $^{\circ}\text{C}$;料液含 $\text{Cu} 2.083 \text{g/L}$;pH2.0。试验结果见表6。

表6 萃取平衡时间试验结果

平衡时间/min	2	3	4	10
萃余液 $\text{Cu}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	0.180	0.166	0.158	0.148
萃取率/%	91.16	91.74	92.16	92.63

由表6可见,萃取时间 3min 时,萃取基本平衡,萃取率为 91.74%。再延长至 10min,萃取率提高不到 1%,故萃取时间以 3min 为宜。

4.1.4 萃取温度对萃取平衡的影响

试验条件:有机相浓度(BK-992)7%;相比(O/A) = 1/1;萃取时间 3min;料液含 $\text{Cu} 2.083 \text{g/L}$;pH2.0。试验结果见表7。

由表7可见,BK-992 对温度不敏感,萃取试验可在室温下操作。

4.1.5 萃取相比试验

试验条件:有机相 7%;温度 18℃;萃取时间 3min;料液含铜 2.083g/L;pH2.0。试验结果见表 8。

表 7 萃取温度试验结果

温度/℃	11	16	17	25
萃余液 Cu/g·L ⁻¹	0.198	0.166	0.165	0.152
萃取率/%	90.50	91.86	92.07	92.70

表 8 萃取相比试验结果

相比(O/A)	负载有机相 Cu/g·L ⁻¹	水相 Cu/g·L ⁻¹
10:1	0.209	0.0115
5:1	0.411	0.0157
4:1	0.510	0.0416
3:1	0.705	0.0356
2:1	1.021	0.0415
1:1	1.977	0.166
1:2	2.683	0.717
1:3	2.763	1.144

由表 8 可见,当有机相:水相 = 1:1 时,二级萃取可获得比较满意的结果。

4.1.6 酸浓度对反萃取的影响

反萃试验条件:相比(O/A) = 1:1;反萃时间 3min。试验结果见表 9。

表 9 硫酸浓度对反萃影响的试验结果

硫酸浓度 /g·L ⁻¹	负载有机相 Cu/g	反萃后水相 Cu/g	反萃率 /%
140	0.007	0.109	91.89
160	0.005	0.114	96.10
180	0.005	0.114	96.10
200	0.007	0.112	94.42

由表 9 可见,反萃硫酸浓度采用 160g/L 以上较为合适。

4.1.7 反萃平衡时间的确定

反萃试验条件:相比(O/A) = 1:1,硫酸浓度 160g/L;温度 18℃。

试验结果见表 10。

表 10 反萃平衡时间试验结果

平衡时间 /min	负载有机相 Cu/g	反萃水相 Cu/g	反萃率 /%
1	0.097	1.880	95.09
3	0.097	1.880	95.09
5	0.100	1.897	95.95
7	0.106	1.871	94.64

由表 10 可见,反萃时间在 3min 时,反萃率达 95.09%,基本平衡,故反萃时间以 3min 为宜。

4.1.8 模拟串级试验

串级试验采用二级萃取一级反萃,模拟串级试验条件如下:

有机相(BK-992)7%;反萃液(实验室配制 H₂SO₄)160g/L;相比(O/A) = 1:1,萃取、反萃混合时间 3min;萃取级数:二级;反萃级数:一级;温度(室温)18℃。试验结果见表 11。

表 11 串级模拟试验结果

溶液	含量/g·L ⁻¹		
	Cu	Fe	H ₂ SO ₄
料液	2.093	0.424	/
萃余液	0.022	0.416	/
反萃液	1.944	/	145.19

表 11 结果验证了二级萃取一级反萃可以达到预期指标。

4.2 电积提铜试验

4.2.1 试验装置和方法

试验电解槽为内空 245mm × 115mm × 120mm 的 PVC 槽,电流用 GBA 硅整流充电装置控制。电解液流量用两个麦氏管调节,采用上进下出的循环方式。添加剂每两小时在中位槽加入一次,为减少电解液的蒸发损失和保持温度恒定,每两小时在中位槽加水 500mL,定期对电解液取样分析,当所含铜、硫酸不符合规定要求时,对溶液进行稀释或进行元素补充。

电解槽中配置有三块阳极,两块阴极。阴极为白银公司冶炼厂生产的电铜,阳极为铅基合金。阴、阳极尺寸分别为:

阴极:100mm × 120mm × 0.5mm

阳极:90mm × 115mm × 2mm

4.2.2 电积试验

电积试验用液为反萃后的富铜溶液。参考其他同类厂家的生产实践,试验选定电积技术参数如下:电流密度 200A/m²;电解液温度 50 ~ 58℃;同极距 100mm;电解液循环速度 20mL/min;硫脲加入量 40g/t 电铜。

电积试验采用闭路循环,其结果见表 12。

由表 12 可见,对经生化浸出-萃取获得的硫酸铜溶液进行电积提铜试验,其最终产品电铜质量可

表 12 电积试验结果

编 号		Cu /g · L ⁻¹	Fe /g · L ⁻¹	H ₂ SO ₄ /g · L ⁻¹	电压 /V	电流效率 /%	直流电单耗 /kW · h	电铜 Cu 含量 /%
1	进液	45.27	0.076	151.13	/	/	/	/
	出液	32.02	0.076	179.13	2.01	90.05	3500.08	99.96
2	进液	42.88	0.140	196.61	/	/	/	/
	出液	39.46	0.138	191.04	1.96	95.32	3498.75	99.95

以达到一级电铜要求。

5 结 语

通过生化浸出-萃取-电积试验,表明采用 pH 值 1~1.3 的稀硫酸菌液作为浸取液,经搅拌浸出、循环柱浸等试验后,可获得铜浓度 > 2g/L 的浸出液,其中 Fe、CaO、MgO 的含量可满足萃取-电积工序的技术要求,其主要技术经济指标如下:

萃取:铜萃取率 > 90%;铁萃取率 < 2%;铜反萃取率 > 90%。

电积:电流效率 > 90%;电能消耗 3500kW · h/t;电铜 Cu 含量 > 99.95% (一级电铜)。

该工艺流程溶液实行闭路循环,酸耗较低,减少了“三废”排放,同时还具有流程短、设备简单,操作简便,生产过程容易控制等特点。因此,采用生化浸出-萃取-电积提铜技术回收白银有色金属公司的

含铜废弃矿石是可行的。

参考文献:

- [1]王利岩. 低品位铜矿资源的回收[J]. 矿冶工程,1992(12):70~72.
- [2]魏以和,王军,钟康年编译. 矿物生物技术的微生物学基本方法[J]. 国外金属矿选矿,1996(1):14~27.
- [3]何淑琴. 堆浸提铜技术的发展与趋势[J]. 国外金属矿选矿,1998(2):21~26.
- [4]杨显万,邱定蕃. 湿法冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,1997.
- [5]杨俊庸,刘大星,等. 萃取[M]. 北京:冶金工业出版社,1998.
- [6]汪家鼎,陈家铺. 溶剂萃取手册[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [7]潘云从,蒋继穆,等. 重有色金属冶炼设计手册(铜镍卷)[M]. 北京:冶金工业出版社,1996.

Experimental Research on Biochemical Leaching - Extraction - Electrowinning Technology for Recovery of Copper from Baiyin Company's Waste Rocks Containing Copper

LIU Hou-ming^{1,3}, WU Guo-zhen², XU Su-min², WEI De-zhou¹

(1. Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China;

2. Northwest Research Institute of Mining and Metallurgy, Baiyin, Gansu, China;

3. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: Aimed at determining the leaching rate and leaching velocity of copper, an experimental research on technological conditions for biochemical leaching - extraction - electrowinning process steps of Baiyin Company's waste rocks containing copper was performed. The optimal technological conditions of leaching, extraction and electrowinning operations were established. It can lay a good foundation for putting biochemical leaching technology into practice.

Key words: Waste rock containing copper; Biochemical leaching; Extraction; Electrowinning