

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.10.002

紫金山铜矿生物堆浸过程酸铁平衡实践与优化方向

江城^{1,2}, 贾炎³, 孙和云³, 谭巧义³

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650031;

2. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建 龙岩 364200;

3. 中国科学院 过程工程研究所 湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100191)

摘要:紫金山铜矿低品位矿石采用生物堆浸—萃取—电积工艺产出阴极铜。矿石中主要铜矿物为蓝辉铜矿及铜蓝,同时含有较高含量的黄铁矿,耗酸脉石含量低。铜矿物浸出过程中,伴随着黄铁矿的氧化产酸产铁,造成堆浸系统溶液中酸铁浓度的不断累积,影响到浸出、萃取及环保处理工序,需要通过不断地中和来降低酸铁浓度。介绍了紫金山铜矿生物堆浸的技术特点,对生物堆浸过程中高酸高铁和低酸低铁两种工艺实践中酸铁平衡实践进行总结;结合紫金山铜矿矿石矿物学信息,进行酸平衡计算,确定了堆浸过程中黄铁矿氧化过程对酸铁平衡的影响;分析工艺条件对酸铁平衡的影响,并提出未来解决酸铁过剩的工艺优化方向。

关键词:紫金山铜矿;生物堆浸;蓝辉铜矿;黄铁矿;氧化;酸铁平衡

中图分类号:TF811

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)10-0013-07

Practice and Optimization on Acid and Iron Balance in Industrial Heap Bioleaching of Zijinshan Copper Mine

JIANG Cheng^{1,2}, JIA Yan³, SUN He-yun³, TAN Qiao-yi³

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650031, China;

2. Zijin Mining Group Co., Ltd., Longyan 364200, Fujian, China;

3. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Clean Production,

Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100191, China)

Abstract: Heap bioleaching, solvent extraction, and electro winning is applied in Zijinshan copper mine to produce copper cathode from low-grade ore. Digenite and covellite are the main copper minerals, and quite high amount of pyrite is also included in ore, while very low acid consumption gangue minerals are contained. During process of extracting valuable copper from heap bioleaching, pyrite will be also oxidized and dissolved into ferric sulfate and sulfuric acid, which result to adverse effect to solvent extraction, electro winning processes. Main technique traits of Zijinshan heap bioleaching practice were introduced. Industrial practices, including high acid/iron concentration leaching system and low acid/iron concentration leaching system, and how they influence acid/iron balance in industrial system were introduced. Based on mineralogy properties and especially pyrite oxidation processes, influence of pyrite oxidation and parameters to acid/iron balance of Zijinshan heap bioleaching is analyzed. Strategies for future acid and iron balance are proposed.

Key words: Zijinshan copper mine; heap bioleaching; digenite; pyrite; oxidation; acid and iron balance

收稿日期:2021-05-24

基金项目:中国科学院绿色过程制造创新研究院自主部署项目(IAGM-2019A08);国家自然科学基金面上项目(51674231)

作者简介:江城(1975-),男,福建龙岩人,高级工程师;**通信作者:**贾炎(1985-),男,湖北南漳人,博士,副研究员

生物堆浸—萃取—电积提铜技术是20世纪80年代逐渐发展的技术,以其低成本的优势,尤其适用于低品位矿石的提取,世界范围内近20%的铜是通过堆浸方式产出的^[1]。次生硫化铜矿,比如以辉铜矿、蓝辉铜矿为主的矿石,比较适合采用生物堆浸技术^[2-3]。目前,全球有20余座大型硫化铜矿生物堆浸矿山在运行,主要分布在南美洲干旱荒漠地区,其矿石中黄铁矿含量较低(大多小于3%);大多采用移堆作业、而非永久堆作业,因此在浸出一萃取过程中表现为净耗酸,普遍在入堆前的团矿作业中添加1~2 kg/t 硫酸,生产过程中补加硫酸。少量的工业堆浸项目,如国内紫金山铜矿、缅甸 Monywa 铜矿、墨西哥 Cananea 铜矿等,由于黄铁矿含量较高,氧化产酸产铁,超过生物堆浸所需,在堆浸系统内不断累积^[4-5]。堆浸合格液中过高的酸、铁含量会影响铜浸出效率;降低萃取效率和电积效率,增加药剂消耗,降低设备效率,提高生产成本^[6];同时增加环境事故风险。

紫金山铜矿位于福建省上杭县,属上金下铜大型斑岩成矿系列,次火山高硫浅成中低温热液矿床。2005年,紫金山建成了国内首家规模最大的万吨级硫化铜矿生物堆浸—萃取—电积提铜矿山,取得了巨大的成功^[7]。但在紫金山铜矿生物浸出过程中,铜矿物和黄铁矿同时浸出,造成堆浸体系酸和铁的累积,引起后续萃取电积效率降低、萃取剂消耗量大等问题,增加了铜生产成本;同时紫金山多雨气候造成堆浸体系水膨胀,增加环境风险,引起2010年酸性水泄露的环境事故^[8]。紫金山先后采用了多种措施解决酸铁过剩的问题,取得了一定的成果,一定程度上缓解了环境风险,但目前每年仍然需要花费2亿多元用于堆浸体系酸铁中和。

堆浸体系中,黄铁矿氧化是酸铁过剩的根源,国内外学者对黄铁矿氧化机理方面进行了大量研究^[9-11],但实际工业应用层面黄铁矿氧化报道不多,尤其是工业堆浸生产中酸铁过剩矿山较少,所以对于堆浸实践酸铁过剩分析及报道较为少见。本文结合紫金山铜矿实际工业生产实践,分析紫金山铜矿高酸高铁和低酸低铁两种工艺条件下的产铜、产酸产铁情况;根据黄铁矿的含量及氧化机理,进行酸铁平衡计算,通过对紫金山铜矿不同堆浸体系下酸铁平衡的分析,为现场生产系统酸平衡研究提供可靠依据及实践指导;并为未来维持酸铁平衡的工业优化指明方向。

1 紫金山铜矿生物堆浸特点

从矿物学上,紫金山铜矿目的矿物主要包含蓝辉铜矿(Cu_2S)、铜蓝(CuS),属于较易浸出的矿石类型。黄铁矿的氧化溶解提供系统酸和 Fe^{3+} 来源,同时黄铁矿氧化放热维持生物浸堆内温度,促进铜矿物溶解。矿石中耗酸脉石很低,加上黄铁矿不断氧化产酸产铁,堆浸过程无需添加硫酸。

根据紫金山铜矿石特性,在工程上采用较粗的入堆粒度($P_{80}=50\text{ mm}$)、汽车筑堆、永久堆场叠层筑堆、底部不充气等有别于国外实践的措施,并形成有别于国外实践的独特浸出体系^[7,12]。由于矿石S/Cu比高、不同的气候条件和工程措施等原因,紫金山铜矿生物堆浸系统形成了有别于国外同类实践的温度高、铁浓度高和pH低等特点的浸出体系,并获得良好的技术经济指标。铜浸出速率及最终浸出率较高,浸出周期约200 d,铜浸出率约65%~75%。与传统的浮选—闪速熔炼相比,生物提铜工艺的能耗、水耗、温室效应和酸化效应分别降低62%、87%、62%和85%^[13]。紫金山铜矿生物堆浸实践中采用简单的过程措施,实现了体系高效低成本运行^[12]。

与世界上大多数生物堆浸商业矿山相比,紫金山铜矿生物堆浸工程面临新挑战,主要包括原铜品位低(0.2%~0.4%),黄铁矿含量高引起的酸铁积累,降雨量大,水膨胀造成的环保压力等^[14]。由于耗酸脉石含量较低、黄铁矿含量较高,黄铁矿氧化产酸产铁,造成堆浸过程中堆场内酸铁浓度的不断升高,带来的环境风险及环保成本的增加,一直是紫金山铜矿生物堆浸所面临的最大的难题。

2 紫金山铜矿生物堆浸酸铁平衡实践

2.1 紫金山铜矿生物堆浸控酸工业实践

2005年启动堆浸生产后,紫金山铜矿逐渐建成年产1万t阴极铜生物堆浸项目。随着生产的进行,堆场内铜、铁、硫同时浸出,造成体系的酸和铁积累,给后续萃取电积工艺带来负面影响,同时给有限的环保设施造成巨大压力。当时采用石灰石中和和自由酸,维持酸度在20 g/L左右,铁浓度维持在60 g/L左右,最终堆浸体系酸和铁过剩,加上雨季水膨胀最终造成了2010年“7.3”环境污染事故。

2010年事故后,紫金山铜矿湿法厂经过2年的整改,对堆场和溶液池进行了全新的设计和改造,于2012年6月开始逐步复产,建成年产阴极铜2万t堆浸产能。生物堆浸厂(铜矿湿法厂)通过引入硐坑

水作为喷淋液, 萃余液及时处理外排, 联合萃余液自由硫酸中和系统有效控制生物堆浸浸出液中酸和铁浓度, 以及增大溶液池库容等措施, 极大地减缓了紫金山铜矿湿法厂环保处理压力。而后紫金山采取了封堆的操作措施, 通过隔离下层已经浸出的矿石来减少下层矿石中的黄铁矿氧化, 取得了一定的效果, 但产酸产铁的量依然较高, 同时也完全隔离了下层矿石中的铜浸出, 影响了最终铜浸出率。总体上, 现工艺存在萃余液中铜损失、外排水铜浓度偏高、环保处理成本高、矿石铜回收率偏低等问题。

在堆浸控酸工艺管理中, 具体分为 2005-2010 年环境事故前与 2012 年堆浸重启后两种操作模式, 本文将环境事故前的操作体系总结为高酸高铁体系, 环境事故后的操作体系总结为低酸低铁体系。两种堆浸体系主要的区别就是: 2010 年前溶液少量中和和自由酸, 维持系统较高的酸铁浓度下运行堆浸体系; 2012 年后新建中和车间, 大量中和酸铁, 同时采用封堆的措施^[15], 维持系统较低的酸铁浓度, 保证雨季水膨胀时溶液可以随时中和外排, 降低环境风险。

2.2 两种控酸体系下的堆浸效果

本文总结了 2006-2010 年(高酸高铁体系)以及

2012-2014 年(低酸低铁体系)堆浸体系基本操作, 比较了两个浸出体系下酸铁生产情况及铜浸出情况。2006-2010 年, 堆浸系统溶液 pH 低(0.8~1.0), 酸浓度高(20 g/L), 铁浓度高(50 g/L), 温度高(浸出液温度 45~60 ℃)^[7], 年浸出率 72.3% 左右; 2012 年后, pH 高(1.2~1.6), 酸浓度低(<10 g/L), 铁浓度低(<10 g/L), 年浸出率有所降低, 至 60.6% 左右(表 1、表 2)。

高酸高铁体系, 酸铁浓度较高, 有利于蓝辉铜矿浸出, 同时由于不封堆, 下层矿石可以继续浸出, 年度浸出率较高; 而低酸低铁条件下, 铜矿物浸出动力学可能有所降低, 同时由于还采取了封堆的措施(用黏土层隔绝下层矿石), 铜浸出率有所下降。2012 年后铜浸出率的下降可能与入堆矿石品位的下降也有一定关系(表 2)。

溶液中酸铁浓度对萃取—电积工序的影响也较大。高酸高铁浸出体系下, 溶液中较高的酸铁浓度造成萃取工序效率的降低, 20 g/L 的自由酸浓度下, 铜萃取效率低于 50%; 而低于 10 g/L 的酸浓度下, 铜萃取效率可以接近 90%。同时较高的铁浓度造成电积工序电积液外排量增加, 增加硫酸成本, 同时需要增加洗涤, 影响阴极铜产品的品质。

表 1 紫金山铜矿生物堆浸溶液性质年平均值

Table 1 Average yearly chemical characteristics of Zijinshan heap bioleaching solution

堆浸体系	年份	Fe ³⁺ /(g·L ⁻¹)	Fe ²⁺ /(g·L ⁻¹)	pH	自由酸/(g·L ⁻¹)	Eh(vs SHE)/mV
高酸高铁	2006	10.97	2.46	1.21	8.2	650
	2007	33.77	8.38	0.93	20	646
	2008	40.88	14.97	0.91	21.9	648
	2009	41.05	12.91	0.92	24.3	647
	2010	40.72	8.48	0.91	22	653
低酸低铁	2012	1.50	0.39	2.24	2.59	660
	2013	4.40	0.23	1.78	6.78	720
	2014	5.89	0.10	1.67	7.59	809

表 2 高酸高铁体系与低酸低铁体系浸出基本情况

Table 2 Basic information of two leaching systems under high acidity and low acidity

名称	高酸高铁堆浸体系	低酸低铁堆浸体系
入堆矿量/t	14 623 888	14 721 257
铜品位/%	0.42	0.31
浸出铜量/t	39 774	29 225
单位喷淋液浸出铜量/(kg·m ⁻³)	1.11	1.14
单位矿石产铜量/(kg·t ⁻¹ ·a ⁻¹)	2.93	1.90
年度浸出率/%	72.3	60.6

注: 数据来源于日入堆矿量、矿石品位、溶液中铜品位、溶液体积以及日产阴极铜量。堆场铜浸出量基于上堆及浸出溶液中铜含量及溶液体积, 计算公式为: 日产铜量(t)=浸出液铜含量(g/L)×浸出液体积(m³)×10⁻⁶—喷淋液铜含量(g/L)×喷淋液铜体积(m³)×10⁻⁶; 浸出效率=铜产量(t)/喷淋液体积(m³); 年浸出率(%)=年铜产量/年入堆矿石量

根据统计数据计算,其中,单位产铜石灰消耗=总石灰消耗(t)/总铜产量(t);2006-2010年主要采用石灰石中和合格液中自由酸;2012-2014年采用石灰及液碱中和萃余液酸铁,中和后溶液外排;为方便比较,将石灰石和液碱等效换算为石灰,1 mol 石灰石=1 mol 石灰,2 mol 液碱=1 mol 石灰。

计算结果显示,高酸高铁浸出体系下每吨矿石产酸和产铁量分别为1.25和2.48 kg,显著低于低酸低铁浸出体系(分别为4.70和3.82 kg);同时高酸高铁体系每吨矿石中和石灰消耗(2.01 kg)显著低于低酸低铁体系(12.94 kg)。原因主要是,一方面产酸产铁的确更低,另一方面是酸铁累积在堆浸系统中未中和。2006-2010年,虽减少酸铁中和成本,维持堆浸系统溶液高酸高铁浓度,但在2010年雨季由于水膨胀、中和能力不足,造成了环境污染事件。2012年后,紫金山堆浸系统建成充足的中和能力,保证堆浸体系在低酸低铁条件下运行,中和成本大概需要2亿元,中和渣库容每年需要200 m³,单位矿石成本显著高于高酸高铁浸出体系,其中中和成本占铜成本的近50%。

3 紫金山黄铁矿氧化与酸铁平衡

3.1 紫金山铜矿矿物学

紫金山铜矿矿石自然类型简单,主要为花岗岩型硫化铜矿石(占81%),其次为隐爆碎屑岩型硫化铜矿石(占15%)和英安玢岩型硫化铜矿石(占4%)。采用MLA650进行矿物组成分析,结果如表3所示。

表3 紫金山铜矿石矿物的组成

Table 3 Mineral compositions of

Zijinshan copper ore /%

矿物	含量	矿物	含量
蓝辉铜矿	0.21	褐铁矿	0.40
铜蓝	0.12	磷钼矿	0.01
硫砷铜矿	0.11	碳酸盐	0.01
硫锡铁铜矿	0.003 5	长石	0.07
等轴硫砷铜矿	0.000 1	石英	75.28
斑铜矿	0.003	地开石	8.60
方铅矿	0.004	明矾石	7.86
闪锌矿	0.010 5	金红石	0.08
黄铁矿	6.52	云母	0.65
重晶石	0.04	锆石	0.03

综合样中金属矿物主要有:黄铁矿、蓝灰铜矿、铜蓝、硫砷铜矿、褐铁矿,其次是斑铜矿、方铅矿、闪锌矿、金红石、硫锡铁铜矿、等轴硫砷铜矿等,脉石矿

物主要有石英、长石、明矾石、地开石、云母等(表3)。

通过矿物能谱分析,80.8%的铜赋存在蓝辉铜矿及铜蓝中,18.1%的铜赋存在硫砷铜矿中,剩下1.1%的铜赋存在硫锡铁铜矿、等轴硫砷铜矿、斑铜矿中。辉铜矿-蓝辉铜矿是矿石最主要的含铜目的矿物,属于易浸矿物。硫化铜(Cu₂S)氧化过程耗酸为每吨铜0.77 t。

黄铁矿(FeS₂)是矿石中最普遍的金属矿物,在各类蚀变、矿化围岩中均有分布,平均含量可达5%~10%,多富集于矿石的局部,与铜矿物的关系不是很密切。每吨黄铁矿氧化过程产酸为0.41 t。

石英是构成矿石基体矿物的主要矿物,也常嵌布有硫化矿物及其他脉石矿物。明矾石和地开石是仅次于石英的脉石矿物。总体碱性脉石含量低,堆浸过程耗酸低。基于矿石中主要矿物计算,紫金山铜矿矿石为净产酸矿石。

3.2 矿石氧化酸平衡计算

从矿物学分析,紫金山铜矿矿石中,黄铁矿是最主要的产酸矿物。蓝辉铜矿/辉铜矿氧化-萃取也能放酸,但铜含量较低,仅为黄铁矿含量的十分之一,对酸平衡影响有限。脉石耗酸量也会影响酸平衡,紫金山入堆矿石类型稳定,碱性脉石含量少,脉石耗酸量相对较低。因此,矿堆产酸量主要取决于黄铁矿氧化率^[4]。

从工业操作分析,萃取过程中返酸也将通过萃余液进入堆浸系统中,另外反萃过程中的补酸也将最终进入堆浸体系中。所以酸来源方面,除了堆浸过程中黄铁矿氧化产酸,还有萃取返酸、反萃补酸;酸消耗主要包括脉石耗酸、辉铜矿浸出耗酸。

紫金山矿石酸平衡条件下黄铁矿氧化率计算时各指标取值分别为:硫化铜矿品位0.62%、黄铁矿含量6.52%、每千克铜反萃补酸量0.30 kg、脉石耗酸5.2 kg/t。

计算过程如下。

脉石耗酸:采用20 g/L硫酸与浮选尾渣(去除黄铁矿与硫化铜矿物)反应,测定脉石耗酸量;硫化铜及黄铁矿含量取值基于表3矿物学,反萃补酸量基于生产实践;铜浸出率设置为80%,铜萃取产酸每吨铜1.54 t;按照Fe³⁺成矾,每摩尔Fe³⁺产酸0.83 mol;按成矾路径,黄铁矿氧化产酸,每摩尔FeS₂产酸1.33 mol,折合每千克FeS₂产酸1.09 kg。

按照上述方法和取值,在酸平衡条件下黄铁矿氧化率3.46%。

生物堆浸生产体系中,在酸度一定的情况下,三

价铁可持续在堆场中成矾沉淀,进而保证体系总铁在相对高的浓度下基本恒定^[7]。假设三价铁在堆场内成矾沉淀,不考虑中和三价铁的情况下,在确定了铜矿物含量、黄铁矿含量,以及基本脉石耗酸量之后,堆场产酸量的核心在于黄铁矿的氧化率。处理每吨矿石给生产系统带来的酸变化如下:

矿石产酸量=黄铁矿氧化产酸+铜反萃产酸+萃取补酸-脉石耗酸-铜浸出耗酸

$$=1.09 \times \text{黄铁矿含量}(\text{kg}) \times \text{氧化率}(\%) + 1.54 \times \text{铜含量}(\text{kg}) \times \text{浸出率}(\%) + 0.3 \times \text{铜含量}(\text{kg}) \times \text{浸出率}(\%) - \text{脉石耗酸}(\text{kg}) - 0.77 \times \text{铜含量}(\text{kg}) \times \text{浸出率}(\%)$$

从上述公式可以看出,黄铁矿的氧化率对生产系统酸累积量变化最为关键,不同的氧化率导致的系统酸水平变化。在一定黄铁矿氧化率范围内,可以实现酸铁不过剩;当黄铁矿超过一定的氧化率,堆浸工业系统酸铁过剩,给整个生产系统带来巨大的压力。按黄铁矿含量 6.52% 估算,在黄铁矿氧化率为 3.46% 时,生产系统基本可以保持酸平衡。当生产系统基本稳定后,黄铁矿氧化率低于或高于此值时将产生酸短缺或酸过剩。黄铁矿氧化率 3.46% 即可导致酸过剩,从 2012-2014 年的单位矿石产酸产铁结果来看,黄铁矿的氧化率在 18% 左右,造成了酸铁过剩及大量的中和成本。如果黄铁矿氧化率继续提高,将进一步增加中和成本。

3.3 工艺条件对黄铁矿氧化影响分析

高酸高铁体系下,总体有助于提高铜浸出效率、降低中和成本,但会造成萃取-电积工序效率的降低,并显著增加环保风险;低酸低铁体系下,可以降低环保风险,提高铜的萃取-电积效率,但会影响铜浸出,同时显著增加中和成本。所以两种浸出系统均未能同时兼顾铜浸出、萃取-电积效率及降低环保成本/风险。

高酸高铁体系降低了产酸产铁,主要是由于高酸高铁抑制了亚铁氧化微生物的活性,降低了电位(达到接近黄铁矿的静止电位 650 mV 左右),抑制了黄铁矿的氧化产酸产铁。但高酸高铁体系溶液中酸铁浓度很高,在雨季水膨胀时,中和系统无法及时中和外排溶液,存在着较大的环境风险。而在低酸低铁的浸出体系下,溶液中的亚铁氧化微生物活性较高,电位从 2012 年至 2014 年不断升高,提高至 800 mV 左右,有利于黄铁矿的氧化。黄铁矿氧化速率与环境电位密切相关,SUN 等^[16]试验结果显示,100 mV 电位的提升可以使黄铁矿的氧化速率

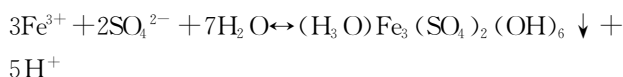
提高 5 倍。所以低酸低铁体系会形成非常有利于黄铁矿氧化的环境,并且铜浸出完成后,多层堆场下层矿石中的黄铁矿将持续氧化,酸铁浓度不断累积。高酸高铁条件下,氧化剂三价铁供应充足,且电位对蓝辉铜矿氧化的影响不大^[17],所以有助于促进铜的浸出;而低酸低铁浸出体系由于采取了封堆的措施,成为影响铜浸出的最关键因素。

如何在低酸低铁条件下抑制黄铁矿的氧化,同时保证铜的高效浸出,成为同时兼顾铜浸出、萃取-电积及环保的关键。

4 紫金山酸铁平衡优化方向

紫金山铜矿生物堆浸两种堆浸体系均未能同时兼顾铜浸出、萃取-电积及环保成本/风险。系统过量的酸铁采用酸铁中和的末端治理方式,即将酸/铁直接中和,中和后过量的水外排。末端治理技术成熟,但成本高、中和渣堆存库容需求比较大。

目前紫金山铜矿采用萃余液酸铁全中和的方式,中和尾渣压滤后堆存,上清液外排或返回使用。可以考虑增加溶液自由酸中和,减少酸铁全中和溶液量,形成酸浓度低、铁浓度相对较高的溶液。在降低系统的酸度之后,三价铁将以铁矾的形式在堆内沉淀,可以维持铁浓度在一定的范围内。铁矾在堆内的形成将会产酸:



按照反应方程式,铁矾生成降铁产酸后的中和药剂消耗会比酸铁全中和药剂消耗量低。同时采取石灰石来中和自由酸,药剂成本也比石灰低;且产生的中和渣量也显著降低。

黄铁矿氧化后,无论什么中和方式,均需要消耗数量比较大的中和药剂以及比较大的中和渣库容,所以“源头控制”黄铁矿氧化是重点技术攻关方向。鉴于辉铜矿氧化更依赖于硫氧化菌消除钝化层硫膜,从而硫氧化菌可以促进辉铜矿的氧化,而黄铁矿氧化更依赖于亚铁氧化所引起的电位升高,从而更依赖于铁氧化菌,可以通过调节堆场内的微生物群落,实现硫菌主导的微生物群落来抑制黄铁矿氧化。前期紫金山在高酸高铁条件下实现了铜高效浸出及抑制黄铁矿氧化,遗憾的是高酸高铁溶液影响铜萃取效率,同时增加了环境风险;目前低酸低铁条件下黄铁矿氧化产酸产铁量太高,中和成本高。紫金山铜业进一步优化的方向是,在当前低酸低铁浸出体系下,通过调控微生物群落,竞争性抑制堆场内微生

物亚铁氧化过程,降低氧化还原电位,从而选择性抑制黄铁矿的氧化,实现源头上抑制酸铁的过量产出,降低环保成本/风险,还可兼顾铜浸出以及萃取—电积效率。

5 结论

1)矿物学显示,紫金山铜矿低品位矿石为净产酸矿石,较高的黄铁矿含量及较低的耗酸脉石导致了生物堆浸过程中酸铁过剩。

2)紫金山铜矿生物堆浸过程中,黄铁矿氧化控制非常重要,黄铁矿氧化 3.46%即可造成堆浸系统酸铁过剩,而实际生产过程中黄铁矿的氧化率远超 3.46%。

3)紫金山铜矿先后采用了高酸高铁溶液体系和低酸低铁溶液体系两种堆浸模式,有着各自的优缺点。高酸高铁有利于铜浸出和降低中和成本,但环境风险较大,同时影响萃取—电积效率;低酸低铁环境风险较低,有利于提高萃取—电积效率,但影响铜浸出,且造成中和成本的提高。

4)针对紫金山铜矿堆浸生产体系酸铁过剩的情况,可以考虑增加石灰中和自由酸,减少酸铁全中和,降低中和成本;开展在低酸低铁条件下,通过微生物群落调控选择性抑制黄铁矿氧化产酸“源头控酸”的技术研发工作。

参考文献

- [1] BRIERLEY C L. A perspective on developments in biohydrometallurgy [J]. Hydrometallurgy, 2008, 94: 2-7.
- [2] 张仪,文书明.铜湿法冶金理论与实践[M].北京:化学工业出版社,2013:80-90.
ZHANG Y, WEN S M. Principle and Practice of Copper Hydrometallurgy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 80-90.
- [3] 曾伟民,邱冠周.硫化铜矿生物堆浸研究进展[J].金属矿山,2010,39(8):102-107,111.
ZENG W M, QIU G Z. Development of heap bioleaching of copper sulphide ores [J]. Metal Mine, 2010, 39(8): 102-107, 111.
- [4] 温建康,阮仁满,邹来昌,等.紫金山铜矿生物浸出过程酸平衡分析研究[J].稀有金属,2008,32(3):86-91.
WEN J K, RUAN R M, ZOU L C, et al. Analysis and practice of acid balance during bioleaching process of Zijinshan copper ore [J]. Rare Metal, 2008, 32(3): 86-91.
- [5] JIA Y, RUAN R M, ZHONG S P, et al. Heap bioleaching of a net-acid generating copper sulfide-comparison of high and low acidity leaching systems[C]//Proceedings of Heap Leach Solutions, 2015. Reno, Nevada, USA: InfoMine, September 14-16, 2015: 357-368.
- [6] 张启修.萃取冶金原理与实践[M].长沙:中南大学出版社,2013:28-35.
ZHANG Q X. Principle and Practice of Extractive Metallurgy [M]. Changsha: Central South University Press, 2013: 28-35.
- [7] RUAN R M, LIU X Y, ZOU G, et al. Industrial practice of a distinct bioleaching system operated at low pH, high ferric concentration, elevated temperature and low redox potential for secondary copper sulphide[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108: 130-135.
- [8] 卢炯星,吴永富.环境风险事件的防范及法律建议—福建上杭县紫金山铜矿污染汀江事件为例[C]//生态安全与环境风险防范法治建设—2011年全国环境资源法学研讨会论文集,中国法学会环境资源法学研究会,广西桂林,2011.
LU J X, WU Y F. Precaution and legal advice of environmental risk event: A case study of Tingjiang pollution event by Zijinshan copper mine at Shanghang, Fujian province [C]//Ecological Security and Legal Construction of Environmental Risk Prevention: Proceedings of the National Symposium on Environmental and Resource Law. Environmental and Resource Law Research Association of China Law Society, Guilin, 2011.
- [9] 刘畅,孙和云,贾炎,等.浸矿微生物在黄铁矿氧化中的“接触作用”研究进展[J].稀有金属,2017,41(3): 319-326.
LIU C, SUN H Y, JIA Y, et al. Research progress in “contact mechanism” of bioleaching bacteria on pyrite oxidation [J]. Rare Metal, 2017, 41(3): 319-326.
- [10] 武彪,阮仁满,温健康.黄铁矿在生物浸矿过程中的电化学氧化行为[J].金属矿山,2007,36(10):64-67.
WU B, RUAN R M, WEN J K. Electrochemical oxidative behavior of pyrite during ore bioleaching [J]. Metal Mine, 2007, 36(10): 64-67.
- [11] CRUNDWELL F K. The dissolution and leaching of minerals [J]. Hydrometallurgy, 2013, 139: 132-148.
- [12] RUAN R M, ZOU G, ZHONG S P, et al. Why Zijinshan copper bioheap leaching plant works efficiently at low microbial activity: Study on leaching kinetics of copper sulfides and its implications [J]. Minerals Engineering, 2013, 48: 36-43.
- [13] 阮仁满,袁水平,王淀佐.生物提铜与火法炼铜过程的

- 生命周期评价[J]. 中国有色冶金, 2010, 39(4): 30-35.
- RUAN R M, ZHONG S P, WANG D Z. Life cycle assessment of two copper metallurgical processes: Bio-heapleach and flotation-flash smelter [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2010, 39(4): 30-35.
- [14] 阮仁满. 紫金山铜矿生物堆浸工业案例分析[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- RUAN R M. A case study on bio-heapleaching practice of Zijinshan copper sulphide: Kinetics and process optimization[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [15] 范道焱, 林海彬, 伍赠玲, 等. 硫化铜矿生物堆浸过程中的覆堆技术研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(5): 1-6.
- FAN D Y, LIN H B, WU Z L, et al. Study on overlay technology in biological heap leaching process of copper sulfide ore[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(5): 1-6.
- [16] SUN H Y, TAN, Q Y, JIA Y, et al. Pyrite oxidation in column at controlled redox potential 900 mV with and without bacteria [J]. Rare Metals, 2017, <https://doi.org/10.1007/s12598-016-0844-y>.
- [17] NIU X P, RUAN R M, TAN Q Y, et al. Study on the second stage of chalcocite leaching in column with redox potential control and its implications [J]. Hydrometallurgy, 2015, 155: 141-152.