

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.09.015

紫金山金铜矿生物提铜尾废资源再生初步研究

丘晓斌

(紫金矿业集团股份有限公司, 福建 龙岩 364204)

摘要:紫金山低品位次生硫化铜矿采用绿色、高效、低碳的生物提铜工艺,年产阴极铜规模 2 万吨。矿石中高硫铜比使得生物浸出过程可以自发进行,除水外无需补酸和添加任何药剂。每吨矿石的净产酸量约为 3 kg,造成生物浸出过程酸铁过剩,需要开路,且喷淋周期从经济性上受到制约,一般不超过 200 天。喷淋周期结束后,浸出旧堆不出渣,原位封堆绿化,但酸性环境下生态修复难度大且成本高。研究了过剩酸铁溶液对完成浸铜周期老堆的浸出行为,并初步研究了该类尾废的资源利用方向。

关键词:紫金山金铜矿;生物提铜;过剩酸铁;旧堆;资源再生

中图分类号:TF811

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2023)09-0122-04

Preliminary Study on Regeneration of Bioleaching Copper Tailings from Zijinshan Gold and Copper Mine

QIU Xiaobin

(Zijin Mining Group Co., Ltd., Longyan 364204, Fujian, China)

Abstract: Zijinshan low-grade secondary sulfide copper mine adopts green, high efficiency and low carbon biological copper extraction process, with an annual output of 20 kt of cathode copper. The high sulfur copper ratio in the ore allows the bioleaching process to occur spontaneously without the need for acid supplement and any additives other than water. The net acid production per ton of ore is about 3 kg, resulting in excess acid iron in bioleaching process, need to open circuit, and the spray cycle is economically restricted, generally not more than 200 days. After the end of the spray cycle, the old dump is not removed and been sealed in situ for greening. However, ecological restoration is difficult and costly in acidic environment. The leaching behavior of excess iron and acid solution on the old dump after copper leaching cycle was studied, and the resource utilization direction of the waste was preliminarily studied.

Key words: Zijinshan gold and copper mine; copper bioleaching; excess acid and iron; old dump; resources regenerating

紫金山金铜矿为特大型规模斑岩型高硫化型浅成中低温热液铜金矿床,600~1 100 m 标高为次生富集金矿氧化带,铜矿床赋存于氧化带下部,其中铜矿体相对不稳定,且具有负变特征,露采铜矿边界品位 0.15%、地采铜矿边界品位 0.2%,共圈定主矿体

2 个^[1-2]。对业内规模小、创新投入不足、成本高企业而言,该类矿床的开发将难以盈利。紫金矿业因地制宜,创造性地提出并践行金铜联合开采、金铜分选回收、铜矿湿法与浮选联合开发、环保与生态修复并举,科学地将地质、采矿、选矿、冶金、环保工艺进

收稿日期:2023-05-16

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC2105300)

作者简介:丘晓斌(1987-),男,博士

行“五环归一”耦合应用^[3-4],诠释了矿床地质向经济地质的实质跨越^[5]。

紫金山湿法提铜工艺采用国家“十五”规划重点推广的绿色提铜工艺,含运输、破碎、堆浸、萃取、电积、环保等工序,主要回收 0.10%~0.25% 的低品位次生硫化铜矿石、含铜废石,以及低、中、高浓度含铜酸性废水中铜资源,其中铜矿石入堆规模为 660 万 t/a,阴极铜年产量常年突破 2 万 t,开创了国内外低品位次生硫化铜矿及含铜废石、含铜酸性废水资源利用高效、绿色、可靠、低碳技术的行业典范^[6-7]。

生产实践数据及生物浸出过程酸平衡分析表明,紫金山生物湿法浸出工艺存在酸过剩问题,约每吨矿 3 kg^[7],浸铜周期约 200 天,达到浸铜周期的浸渣黄铁矿常年因降雨自发氧化,酸铁产量严重过剩,近年仅石灰年消耗量就保持在 20 万吨上下,用于萃取低铜尾液环保中和,该项成本占阴极铜生产成本近一半,经济效益被严重压缩。本文以紫金山低品位次生硫化铜矿生产实践中铜萃取尾液与老堆浸铜尾渣为研究对象,对体系过剩酸铁资源利用方向进行了初步研究。



1 试验

1.1 原料

试验矿样来源于紫金山生物提铜老堆浸出渣,铜、铁、硫含量分别为 0.065%、2.01%、3.12%。料液来源于紫金山生物提铜萃取车间萃余液,含喷淋所需过剩酸铁, Cu^{2+} 、总铁、 H_2SO_4 浓度分别为 0.36、6.15、9.5 g/L。

1.2 试验过程

试验堆场:在停产老堆顶部空地,对场地场底及边坡进行平整,做双层防渗,取超过一年的浸铜尾渣,用卡车运输筑 10 m 单层堆,总矿量约 6 000 t。

集液池:在试验堆底部平台老堆,对场地场底及边坡进行平整,做双层防渗,用于盛装初始喷淋用的萃取尾液和试验堆浸出液,试验堆浸出液由引流管自流进集液池,返回喷淋。

喷淋:循环喷淋不开路,喷淋强度同生产,为 40 L/(h·m²),试验场地如图 1 所示。试验期间对喷淋液和浸出液每日取样,考察浸出液 Cu^{2+} 、总铁(TFe)、 H_2SO_4 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 浓度,分析尾渣中铜、铁、硫、锌、铝等元素的浸出行为,并考察浸出液的资源利用方向。



图 1 生物提铜萃取尾液循环喷淋浸铜尾渣试验堆

Fig. 1 Old dump of circulating spray leaching of copper tailings by copper extraction tailing solution

2 结果与讨论

2.1 尾渣中铜的浸出行为

紫金山生物提铜生产实践表明,新鲜矿石在生产周期内铜的浸出主要来源于蓝辉铜矿的生物氧化,该过程耗酸,酸主要来源于喷淋液自带的过量酸铁。新鲜矿石浸出中后期,少量铜蓝开始缓慢氧化,黄铁矿开始表现出浸出优势,体现在浸出液铜离子明显下

降至 0.8 g/L 及以下,而浸出液酸铁达到 15 g/L 及以上,进而影响下游铜萃取工艺及末端酸铁中和工艺萃取药剂及石灰综合单耗,经济性差,故而结束生产喷淋。从图 2a 可知,旧堆尾渣循环喷淋前中期 Cu 元素浸出总体呈上升通道,铜离子上涨缓慢,浸出 25 天浓度达到峰值,可达 1.26 g/L,与新鲜矿石前期浸出指标相当,为喷淋原液铜离子浓度 0.36 g/L 的 3.5 倍,此时铜浸出率为 18.46%,浸出中后期,

受浸出第 26 天至第 28 天三天连续降雨影响,铜离子浓度出现回落,随后继续呈缓慢浸出现象。

2.2 尾渣中硫的浸出行为

考察周期内,元素 S 的浸出总体呈上升趋势,如图 2b 所示,且浸出 17 天后有加速浸出趋势,浸出 20 天后,浸出液 H_2SO_4 浓度达到阶段性峰值,高达 15.27 g/L,为喷淋原液浓度 9.5 g/L 的 1.61 倍,此时元素 S 的浸出率超过了 24.11%,受浸出第 26 至浸出第 28 天三天连续降雨影响浓度回落后,继续呈加速浸出现象,并在浸出第 35 天后重新达到 15.19 g/L 水平,且无明显回落趋势,受该阶段浸渣中蓝辉铜矿浸出完毕、铜蓝缓慢浸

出, H_2SO_4 耗用少,以及黄铁矿选择性优势浸出双重影响,与生产实践过程降雨期间老堆的浸出行为吻合。

2.3 尾渣中铁的浸出行为

从图 2b 可知,浸出前中期 Fe 元素浸出与铜元素浸出趋势相似,总体呈上升通道,并在浸出 25 天 TFe 浓度达到峰值 13.45 g/L,此时浸渣中铁元素的浸出率达到 4.84%,为喷淋原液 TFe 浓度 6.15 g/L 的 2.2 倍,受浸出第 26 至浸出第 28 天三天连续降雨影响浓度回落后,总体呈横向震荡略微下行趋势,推测受到降雨期间 H_2SO_4 浓度局部急速下跌、pH 骤降影响,部分三价铁离子生成铁矾类沉淀,浓度震荡回落。

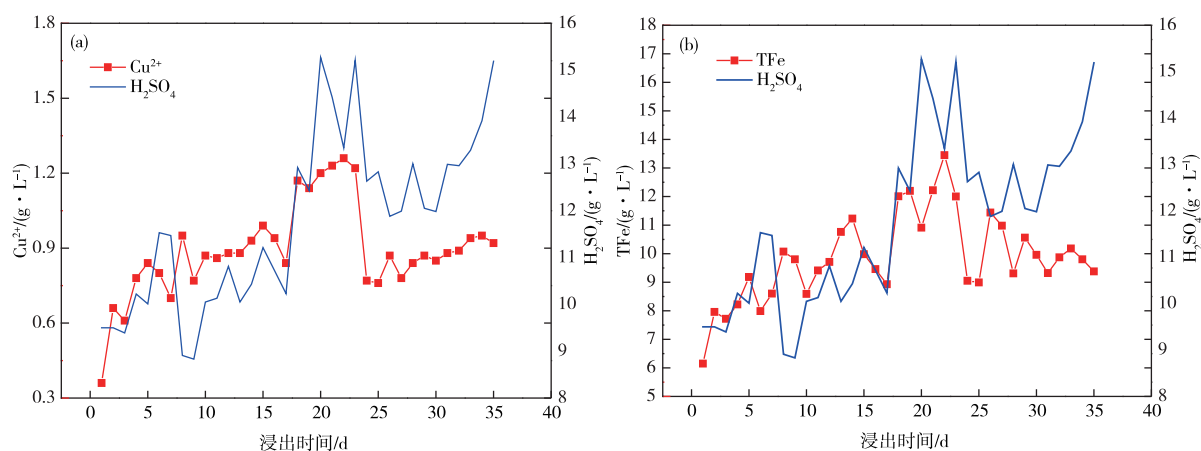


图 2 生物提铜尾渣中铜(a)、硫(b)的继续浸出行为

Fig. 2 Continuous leaching behavior of copper (a) and sulfur (b) from copper ore bioleaching slags

2.4 尾渣中锌的浸出行为

从图 3a 可知,元素 Zn 的浸出行为与浸渣中 S 的浸出行为相对吻合,总体呈逐步上升趋势,受浸出第 26 至第 28 天三天连续降雨影响浓度回落后,呈加速浸出现象,在浸出 22 天和 35 天, Zn^{2+} 分别达到最高浓度 0.33 g/L。对比图 2、图 3 可知,前 22 天闭路循环喷淋各元素浓度的富集程度, Cu^{2+} 浓度富集了 3.5 倍,富集程度最高,TFe 浓度富集次之,达到 2.2 倍, Zn^{2+} 浓度富集程度第三,为喷淋原液 Zn^{2+} 浓度 0.15 g/L 的 1.84 倍, H_2SO_4 浓度富集程度第四,仅 1.61 倍。

2.5 尾渣中铝的浸出行为

从图 3b 可知,考察周期内, Al^{3+} 浓度的富集程度最低,为负值,浸出液中 Al^{3+} 含量总体呈震荡下行趋势,在酸铁浸出最高峰的第 22 天,其浓度仅为 1.52 g/L,较喷淋原液 Al^{3+} 浓度 1.8 g/L 下降了 0.28 g/L,降幅达 15.56%。从图 3b 可知,浸渣中铝的浸出行为与 S 的浸出行为总体呈背离趋势,可能与随着浸出液酸度升高,部分 Al^{3+} 形成偏铝酸盐相关,有待进一步考证。

2.6 浸出液制备磷酸铁锂

提取适量试验堆总铁浓度大于 15 g/L 的浸出液,经转型与分步净化除杂后,采用水热法获得二水磷酸铁初步产品,压滤后经 2 段煅烧脱水转型,然后粉碎获得前驱体,再按一定配比烧结制备出磷酸铁锂,随后制备出 CR2032 扣式电池,并对其作初步性能检测,检测结果如下:0.1 C 首次充放电容量 158.8 mAh/g、首次效率 97.1%;0.1 C、0.3 C、0.5 C、1.0 C 放电容量分别为 159.6、156.0、151.3、138.5 mAh/g。可知,利用紫金山生物提铜萃取尾液继续喷淋堆浸尾渣所获得的高铁溶液可制备出首充、首效均达到优异性能的磷酸铁锂产品,其中 0.1 C 首次放电指标达 158.8 mAh/g,首次效率达 97.1%,可媲美行业内利用钛白渣生产的磷酸铁锂产品相关性能。此外,该技术亦可实现制备过程铜、锌、铝等有价值元素的分步独立富集,为二次利用创造条件,且原液中 H_2SO_4 和元素 Fe 几乎得到全部利用,制备成本相对低廉,并经测算,可对冲原过量酸铁中和和处置工艺大部分费用,具备进一步研究价值。

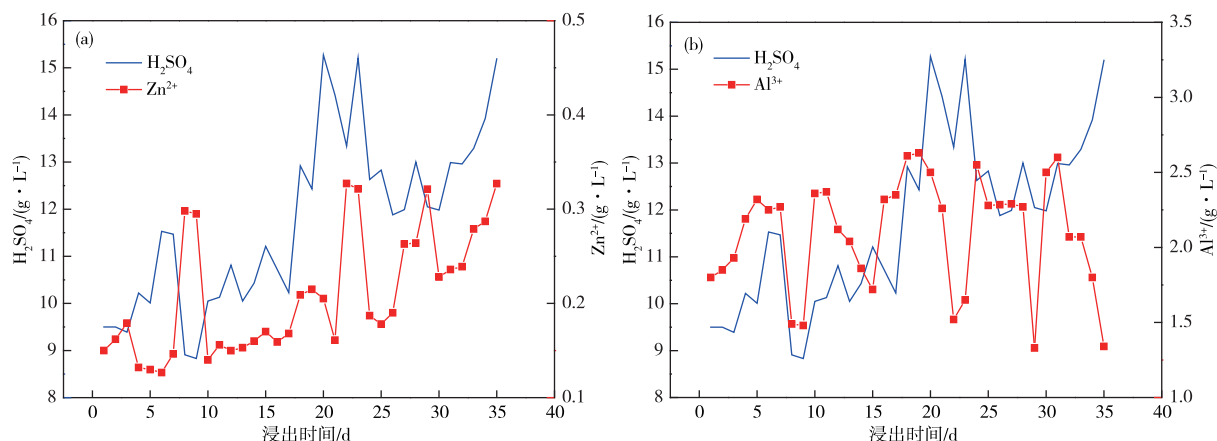


图3 生物提铜尾渣中锌(a)、铝(b)的继续浸出行为

Fig. 3 Continuous leaching behavior of zinc (a) and aluminum (b) from copper ore bioleaching slags

3 结论

1) 利用紫金山生物提铜萃取尾液循环对浸铜尾渣闭路循环喷淋, 喷淋强度 $40 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^{-2})$, 浸出前 22 天 Cu^{2+} 、 TFe 、 Zn^{2+} 、 H_2SO_4 等成分分别达到阶段性峰值, 各成分较初始喷淋浓度富集程度由高到低依次为 Cu^{2+} 3.5 倍、 TFe 2.2 倍、 Zn^{2+} 1.84 倍、 H_2SO_4 1.61 倍, 但浸渣中 Al 元素的浸出行为与 S 的浸出行为总体呈背离趋势, 在酸铁浸出最高峰期间, Al^{3+} 浓度降幅达 15.56%, 可能与部分 Al^{3+} 转化为偏铝酸盐相关, 有待进一步考证。

2) 利用紫金山生物提铜萃取尾液循环闭路喷淋浸铜尾渣所获得的总铁富集浓度 15 g/L 以上的浸出液, 可制备出 0.1 C 首次冲放电容量 158.8 mAh/g 、首次效率 97.1% 的性能优异磷酸铁锂材料, 为紫金山生物湿法提铜尾废资源再生与利用提供了可能, 具备深入研究价值。

参考文献

- [1] 陈景河. 紫金山铜(金)矿床成矿模式[J]. 黄金, 1997, 20(7): 6-10.
CHEN J H. The metallogenic mode of Zijinshan Copper (Gold) Deposit[J]. Gold, 1997, 20(7): 6-10.
- [2] 陈景河. 紫金山金铜矿勘查与开发的思考[J]. 金属矿山, 2000, 29(3): 1-4.
CHEN J H. Thought on the exploration and development of Zijinshan Gold-copper Mine[J]. Metal Mine, 2000, 29(3): 1-4.
- [3] 陈景河. “五环归一”系统工程管理模式在紫金山金铜矿等矿山开发中的创新和实践[J]. 金属矿山, 2019, 48(8): 1-6.
CHEN J H. Innovation and practice of the “Five-

Process Integration” engineering management mode in the development of mines like Zijinshan Gold and Copper Mine[J]. Metal Mine, 2019, 48(8): 1-6.

- [4] 陈景河. 紫金山金矿资源裂变与创新开发工程实践: “矿石流五环归一”矿业工程管理模式[J]. 黄金, 2020, 41(9): 6-11.
CHEN J H. Resource fission and innovative development engineering practice in Zijinshan Gold Mine: “Five-Process Integration” mining engineering management mode[J]. Gold, 2020, 41(9): 6-11.
- [5] 陈景河. 从矿床地质向经济地质的跨越: 福建省上杭紫金山金铜矿勘查与开发的思考[J]. 中国黄金经济, 1999(2): 33-36.
CHEN J H. The learn from deposit geology to economic geology: reflections on the exploration and development of Zijinshan Gold and Copper Mine in Shanghang, Fujian province[J]. China Gold Economy, 1999(2): 33-36.
- [6] 丘晓斌. 紫金山金铜矿含铜废石及酸性废水资源利用实践[J]. 资源再生, 2021(11): 61-62.
QIU X B. Zijinshan Gold-Copper Mine copper-bearing waste rock and acidic wastewater resource utilization[J]. Resource Recycling, 2021(11): 61-62.
- [7] 巫奎东, 赵永鑫, 邹来昌. 紫金山铜矿微生物浸出工艺研究[J]. 采矿技术, 2005, 5(4): 28-30.
WU L D, ZHAO Y X, ZOU L C. Study on bioleaching technology of Zijinshan Copper Mine [J]. Mining Technology, 2005, 5(4): 28-30.
- [8] 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, 2018, 32(3): 338-343.
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]. Chinese Journal of Rare Earths, 2018, 32(3): 338-343.