

石灰石对生物柱浸高硫低铜矿石的调控作用及机制

刘金艳^{1,2}, 黄 岚^{1,2}, 李宏煦³, 孙义豪^{1,2}, 左蔚然^{1,2}

(1. 福州大学 紫金地质与矿业学院, 福建 福州 350108;

2. 福建省新能源金属绿色提取与高值利用重点实验室, 福建 福州 350108;

3. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建 上杭 364200)

摘要:针对高硫低铜矿石在生物堆浸过程中存在的酸铁过量累积的难题,采用生物柱浸法与 MLA 检测分析手段,研究了石灰石对高硫低铜矿石生物浸出铜的调控作用及其机制。结果表明:在 1.4 t 矿石中添加质量分数为 2%、粒度为 -10 mm+5 mm 的石灰石,能显著调控浸出液 pH 与 Eh,生物浸出 7 个月后,铜浸出率可达 71.25%,比未添加石灰石的对照组提高 52.83%;添加石灰石组的浸出渣中黄铁矿嵌布粒度增大,未发现黄钾铁矾钝化层,细粒级铜矿物解离度与浸出率呈正相关。添加石灰石可以有效提升高硫低铜矿石中铜浸出效率,降低酸铁废水处理压力,对硫化矿的可持续发展具有重要意义。

关键词:高硫低铜矿石;石灰石;生物柱浸;pH;Eh

中图分类号:TF803.21;TF811

文献标识码:A

文章编号:1009-2617(2025)02-0196-08

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.02.008

铜作为性价比最好的导体之一,已成为推动新能源革命、电动化进程及智能化发展的关键金属,是能源转型升级过程中不可或缺的战略金属。随着选矿技术的发展,环境友好、经济效益较高的生物冶金技术为低品位矿石的开发利用提供了新的解决方法^[1]。在以紫金山为主的高硫低铜矿石生物浸出过程中,随着硫化铜矿石中伴生的黄铁矿持续浸出,产生了高酸高铁浸出液,同时在矿堆中形成了黄钾铁矾等钝化层,这些钝化层会对微生物生长代谢产生抑制作用,降低铜浸出率^[2-4];此外,高酸高铁浸出液对后续萃取—电积工序也会造成不利影响,增大酸性废水中和处理难度,同时也使得废水中有价金属难以综合回收^[5],从而造成部分经济损失。

近年来,研究人员通过加入石灰、石灰石、石灰乳、菱镁矿等碱性试剂中和浸出方式,实现了对酸性废水(萃余液和酸性废水)降酸、除铁、提铜的目的,该法既环保又有一定经济效益^[6-8];但中和处理产生的大量中和渣堆放会占用土地资源,同时也会对环境造成一定影响。此外,也有研究人

员关注了浸出过程中产生的含酸和含铁溶液,研究了黄铁矿和石灰石浸泡过程中废水 pH 与离子浓度的变化^[9],分析了石灰石在浸出过程中对黄铁矿的抑制作用^[10],结果发现,石灰石对黄铁矿浸出的抑制效果明显,但同时也会抑制铜矿浸出,且随堆浸时间延长,石灰石中和效果逐渐减弱甚至可能失效,从而导致黄铁矿再次释放^[11]。为满足经济和环保的双重需求,还需进一步优化石灰石的添加方式和添加量等。

为降低铁溶解率、消除钝化层、调控 pH 以提升铜浸出效率,采用生物柱浸法浸出某高硫低铜矿石,研究了添加碱性脉石(石灰石)调控浸出液 pH 与 Eh 的作用及机制,以期减少浸出体系中铁溶解率和钝化层生成,提高铜浸出率,为硫化矿山的绿色可持续发展提供理论与技术支持。

1 试验部分

1.1 试验原料

1.1.1 高硫低铜矿石矿样

高硫低铜矿石:取自紫金山铜矿,矿石经缩分

收稿日期:2024-10-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52074091);福建省中青年教育科研项目(JAT220013)。

第一作者简介:刘金艳(1984—),女,博士,讲师,主要研究方向为生物冶金。

制样后测定元素与矿物组成,结果见表 1、2。可以看出:矿石中铜品位较低,黄铁矿占 7.27%,铜矿物约占 0.32%,硫铜比为 17.6:1。

表 1 矿石的主要元素组成

Cu	∑Fe	S
0.24	3.63	4.23

表 2 主要矿物组成及占比

矿物	$w_B/\%$	矿物	$w_B/\%$	矿物	$w_B/\%$
铜蓝	0.06	闪锌矿	0.01	明矾石	5.29
硫砷铜矿	0.04	黄铁矿	7.27	金红石	0.19
黄铜矿	0.01	褐铁矿	0.44	黑云母	0.02
蓝辉铜矿	0.21	重晶石	0.07	绢云母	2.65
辉铜矿	<0.01	绿泥石	0.10	楣石	0.04
斑铜矿	<0.01	石英	80.92	锆石	0.06
方铅矿	0.01	地开石	2.62		

1.1.2 石灰石

石灰石:取自福建省上杭县某石灰石厂,包括 -5 mm、-10 mm+5 mm、-20 mm+10 mm 和 +20 mm 4 个粒级,其中 CaCO_3 占比为 97.87%,纯度较高。

1.1.3 试验菌种与喷淋液

试验菌种取自紫金山铜坑水,采用 9K 培养基驯化培养,进行实时荧光定量 PCR 检测,鉴定菌群组成,主要为嗜酸硫杆菌属、钩端螺旋菌属和铁原体菌属等具有铁氧化能力的细菌,菌种浓度见表 3。喷淋液随现场试验有所波动,主要离子质量浓度为 Cu^{2+} 0.6~1.57 g/L, $\sum\text{Fe}$ 1.45~11.92 g/L; H_2SO_4 质量浓度为 0.22~12.38 g/L。

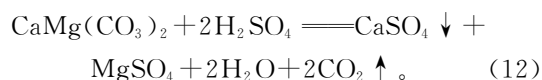
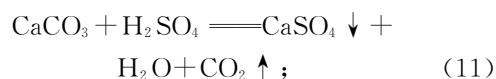
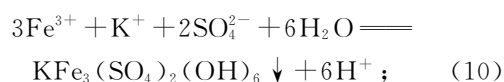
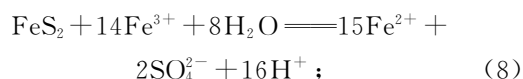
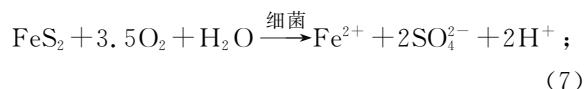
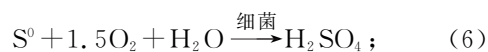
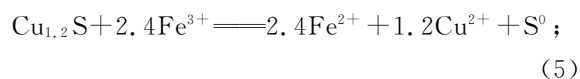
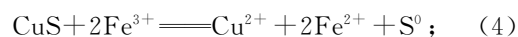
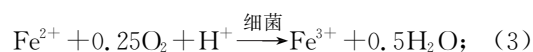
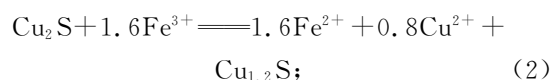
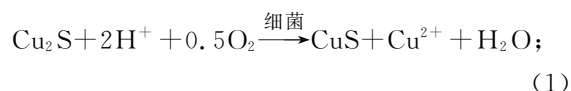
表 3 铜坑水和培养后的试验菌种的 PCR 鉴定结果

菌属	嗜酸硫杆菌属	钩端螺旋菌属	硫化杆菌属	铁原体菌属
铜坑水	7.30×10^7	6.15×10^6	1.73×10^3	1.25×10^2
试验菌种	4.78×10^8	3.67×10^7	0	4.79×10^4

1.2 试验原理

在硫化铜矿生物浸出过程中,微生物通过直接或间接作用氧化硫化铜矿,使 Cu^{2+} 进入浸出液

中;黄铁矿被细菌氧化生成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 作为细菌的能源物质,又可被氧化成 Fe^{3+} ,而 Fe^{3+} 可以氧化黄铁矿形成一个氧化还原循环体系,但过多的 Fe^{3+} 可能会生成铁矾和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,不利于铜矿的浸出;在浸出体系中会产生大量硫酸,因此通过加入石灰石调控 pH。在石灰石调控硫化铜矿生物浸出过程中主要发生的反应如下(铜矿以辉铜矿为例):



1.3 试验及分析方法

石灰石混矿生物柱浸采用变量控制法,应用柱浸工艺模拟堆浸,考察石灰石添加量与石灰石粒度对高硫低铜矿石生物浸出的影响。浸出柱直径为 50 cm,装矿量为 1.4 t,装矿高度为 4 m,试验条件见表 4,其中石灰石用量为 2%、3%(相对于高硫低铜矿石质量,下同),石灰石采用分层加入方式,每装矿 100 kg,铺洒一层石灰石。喷淋液取自紫金山铜矿湿法厂堆浸车间的贫液池,通过蠕动泵(WT600-2J/KZ25,至方泵业)控制喷淋速率为 4 L/h,按喷淋面积折合为 0.34 L/($\text{m}^2 \cdot \text{min}$)。浸出液采用不锈钢槽收集,记录体积。

表 4 石灰石混矿生物柱浸试验条件
Table 4 Experimental conditions of limestone mixed biological column leaching

柱号	石灰石粒度/mm	石灰石用量/%	喷淋制度
1#	—	0	
2#	-5	2	
3#	-5	3	
4#	-10+5	2	0~36 d, 连续喷淋
5#	-10+5	3	37~72 d, 喷一停一
6#	-20+10	2	73~130 d, 喷一停三
7#	-20+10	3	131~210 d, 喷一停五
8#	-30+20	2	
9#	-30+20	3	

每天测定喷淋液和浸出液 pH、Eh(ST3100, 深圳市德优平科技), 取样稀释后采用 ICP-OES (iCAP7400, 美国赛默飞) 测定溶液中 Cu^{2+} 、 $\sum\text{Fe}$, 计算铜浸出率 γ 。计算公式见式(13)。浸出结束后取浸出渣, 烘干, 进行 MLA 检测 (MLA650, 美国 FEI)。

$$\gamma = \frac{npV}{mw} \times 10^{-6} \times 100\% \quad (13)$$

式中: m —浸矿总质量, g; w —高硫低铜矿石铜品位, %; ρ —浸出液中铜质量浓度, mg/L; n —稀释倍数; V —溶液体积, mL。

某一天中和硫酸量计算公式如下:

$$m_x = (\rho_{x1} - \rho_{x2}) V_1 \quad (14)$$

式中: m_x —当天中和硫酸量, g; ρ_{x1} —当天浸出液中硫酸质量浓度, g/L; ρ_{x2} —当天喷淋液中硫酸质量浓度, g/L; V_1 —喷淋液流量, L。

中和硫酸总量计算公式如下:

$$m = (m_x - m_{x-1}) + (m_{x-1} - m_{x-2}) + \dots \quad (15)$$

浸出结束后取浸出渣进行 MLA 检测。浸出渣粒度粗细不均, 大块矿样占比较大, 选取粗粒级样品各 5~8 块, 粒度 80~150 mm, 经切割、粗磨、细磨、精细抛磨得到光片, 用于测试铜矿物的嵌布粒度; 细粒级样品中粉样稍多, 最大粒径达 30 mm, 样品经过湿筛分为 -0.1 mm、-0.25 mm+0.1 mm、+0.25 mm 3 个粒级, 分别制成光片, 用于分析铜矿物的粒度解离情况。

2 试验结果与讨论

2.1 柱浸试验

设置了 9 组柱浸试验, 浸出 7 个月, 试验结果 (液计) 见表 5。

表 5 柱浸试验结果 (液计)

Table 5 Test results of column leaching (hydrometer)

柱号	石灰石粒度/mm	石灰石用量/%	喷淋时间/h	喷淋量/L	铜浸出率/%	总铁溶解率/%	中和硫酸量/g
1#	—	0	2 434.50	11 443.27	46.62	2.02	-2 877.22
2#	-5	2	2 084.00	10 103.30	64.79	0.26	15 941.55
3#	-5	3	2 321.00	11 618.00	50.14	-0.85	24 105.56
4#	-10+5	2	2 343.66	12 370.00	71.25	11.9	17 832.14
5#	-10+5	3	2 360.00	11 280.58	60.80	3.68	6 916.57
6#	-20+10	2	2 428.00	10 631.00	56.30	2.92	7 598.73
7#	-20+10	3	2 400.00	11 489.00	50.40	2.50	6 154.48
8#	-30+20	2	2 428.00	11 500.00	42.29	2.34	2 735.07
9#	-30+20	3	2 421.00	10 141.00	51.20	1.27	5 011.50

由表 5 可知: 添加石灰石后, 各浸出柱的中和硫酸量均为正值, 与不添加石灰石的 1# 柱对比明显; 石灰石添加粒度越大, 中和酸量越少; 同等粒度下, 石灰石用量越多, 硫酸的相对中和效果越

好; 2#、4#、6# 与 8# 柱的平均中和硫酸量为 11 026.87 g, 石灰石用量按 2% 计算可知, 石灰石质量为 28 kg, 折算为石灰石利用率, 约为 40%; 4# 浸出柱的铜浸出率最高, 达 71.25%, 相比未经

碱性脉石调控的 1[#] 柱,铜浸出率提高 52.83%; 8[#] 浸出柱铜浸出率最低,仅为 42.29%; 2[#] 浸出柱铜浸出率仅次于 4[#] 柱,为 64.79%。说明石灰石粒度对铜浸出率影响明显:粒度越大,对铜浸出率提高幅度越小,甚至可能产生阻碍作用;相同粒度下,石灰石用量越多,越不利于铜的浸出;添加细粒石灰石(-10 mm)能有效除铁,添加粗粒石灰石(-30 mm+10 mm)后,溶液中累积铁含量与不添加石灰石的相近,4[#] 柱累积铁最多,可能与铜矿快速浸出后黄铁矿大量浸出有关^[12]。

2.2 浸出渣性质分析

2.2.1 相对矿物组成

原矿与 1[#]、4[#] 和 8[#] 柱浸出渣的相对矿物组成对比结果见表 6。原矿和各柱浸出渣中铜矿物以蓝辉铜矿、铜蓝及硫砷铜矿为主,还有少量黄铜矿、辉铜矿和斑铜矿;其他硫化物均以黄铁矿为主;硅酸盐矿物中石英占绝大多数,其次为地开石、绢云母等;硫酸盐以明矾石为主,少量为重晶石;铁氧化物主要为褐铁矿。

1[#] 柱因未添加石灰石,其浸出渣中黄铁矿含量比其他柱的低,且会检测到少量黄钾铁矾; 4[#] 柱与 8[#] 柱因加入了石灰石,溶液 pH 得到了有效调控,因此浸出渣中未检测到黄钾铁矾,且浸出渣中黄铁矿相对含量均偏高。说明石灰石的加入可起到除铁作用,同时抑制黄钾铁矾钝化层生成。结合浸出结果分析可知:4[#] 柱添加了石灰石使浸矿环境得到明显改善,因此矿石中铜矿物溶解速度较快,而黄铁矿溶解相对较少;8[#] 柱中黄铁矿与含铜矿物的相对含量均较高,这与其铜浸出率最低相符。

明矾石是主要的脉石矿物,其主要成分是硫酸盐类化合物。由表 6 看出:3 个柱的浸出渣中明矾石相对含量均比原矿有所提高,间接说明其他硫化矿物被溶解;4[#] 柱浸出渣中明矾石相对含量比其他 2 个柱高,推断该柱浸出体系中的矿物溶解程度更高,反应产生的大量 K⁺ 与浸出液中的 SO₄²⁻ 发生再次结晶,生成了较多的硫酸盐; 4[#]、8[#] 柱浸出渣中褐铁矿相对含量也有所提高,这是由于矿石中的黄铁矿等含铁矿石在浸出过程中被氧化,生成大量铁离子,加入石灰石调控 pH 后生成氢氧化铁沉淀,但 pH 随硫化铜矿石持续溶解而降低,导致氢氧化铁水解,造成褐铁矿含量升高^[10]。

表 6 原矿与浸出渣的相对矿物组成

主要矿物	原矿	1 [#] 柱	4 [#] 柱	8 [#] 柱
铜蓝	0.06	0.11	0.034	0.14
硫砷铜矿	0.04	0.02	0.091	0.12
黄铜矿	0.01	<0.01	0.007	0.08
蓝辉铜矿	0.21	0.01	0.019	0.09
辉铜矿	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
斑铜矿	<0.01	<0.01	<0.01	0.02
黄铁矿	7.27	6.95	9.14	8.54
石英	80.92	83.38	67.21	80.15
褐铁矿	0.44	0.51	1.18	0.34
明矾石	5.29	7.79	19.57	8.37
地开石	2.62	0.04	1.13	0.56
绿泥石	0.10	0.17	0.17	0.10
绢云母	2.65	0.64	0.65	0.29
重晶石	0.07	0.17	0.03	—
黄钾铁矾	—	<0.01	—	—

2.2.2 浸出渣中铜矿物的嵌布粒度

浸出后对浸出渣中粗粒(80~150 mm)和细粒(0~30 mm)分别进行嵌布粒度与解离度分析,结果见表 7、8。

表 7 浸出渣中粗粒级的铜矿物嵌布粒度占比

Table 7 Particle size distribution of copper minerals in coarse fractions of leaching residue

粒径/ μm	占比/%			
	原矿	1 [#] 柱	4 [#] 柱	8 [#] 柱
0~10	0.25	0.87	2.29	2.28
10~20	1.11	3.14	17.86	10.81
20~38	11.54	16.68	18.38	24.80
38~75	24.25	25.51	5.03	32.84
75~150	30.48	8.60	56.44	29.27
150~250	7.52	45.20	—	—
250~600	24.85	—	—	—
合计	100.00	100.00	100.00	100.00

由表 7 可知:铜矿物嵌布粒度相对较细,原矿中铜矿物最大嵌布粒度达 250~600 μm ,其他 3 个柱浸出渣最大粒度均在 75~250 μm 范围内。

由表 8 可知:经生物浸出后,细粒级矿样中,4[#] 柱浸出渣的铜矿物单体解离度(解离范围为 100)最高,达 83.75%,其中未单体解离的铜矿物主要与脉石连生;其次是 1[#] 柱浸出渣,单体解离度为 59.83%; 8[#] 柱浸出渣单体解离度最低,为 43.99%,其中未单体解离的铜矿物主要以与脉石连生,也有部分与黄铁矿连生,另外因浸出过程中生成了石膏,这些石膏会包裹住铜矿,从而影响铜浸出率。

表 8 细粒级矿样中铜矿物的粒度及解离-连生情况

Table 8 Particle size distribution and association-disassociation of copper minerals in fine fraction ore samples

解离范围	1#柱			4#柱			8#柱		
	解离度/%	连生占比/%		解离度/%	连生占比/%		解离度/%	连生占比/%	
		与硫化物	与脉石		与硫化物	与脉石		与硫化物	与脉石
100	59.83	—	—	83.75	—	—	43.99	—	—
80~100	20.09	9.82	10.27	3.29	1.00	2.29	8.76	2.54	6.22
50~80	5.22	1.38	3.84	2.76	0.78	1.98	14.06	1.11	12.95
<50	14.86	7.56	7.30	10.20	1.28	8.92	33.19	7.19	26.00
合计	100.00	18.76	21.41	100.00	3.06	13.19	100.00	10.84	45.17

结合表 5 中的铜浸出率可知:铜矿物单体解离度与铜浸出率正相关,4#柱铜浸出率最高,说明其中的铜矿物氧化溶解程度最高,剩余矿物大多以单体形式解离;8#柱铜浸出率低于 4#柱,说明其铜矿物解离度较低。铜矿样加入石灰石生物浸出后,石灰石调控 pH 对铜矿溶解起到关键作用,在此过程中,石灰石抑制了黄铁矿的溶解,导致浸出渣中黄铁矿含量增加。

2.3 柱浸溶液性质的变化分析

2.3.1 pH、Eh 的变化

对比未添加石灰石的 1#柱、铜浸出率最高的 4#柱与铜浸出率最低的 8#柱,分析柱浸过程中 pH 与 Eh 变化和铜铁酸含量变化,从而进一步探讨石灰石在浸矿过程中的作用与影响。浸矿过程中,统计喷淋液与 1#、4#、8#柱浸出液 pH、Eh 的极值与平均值,结果见表 9,溶液 pH、Eh 的变化和 Eh-pH 关系如图 1~3 所示。

表 9 喷淋液与浸出液 pH、Eh 的极值与平均值

Table 9 Extreme and average values of pH and Eh of spray solution and leaching solution

溶液	pH			Eh/mV		
	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值
喷淋液	1.19	2.87	1.87	425.30	664.20	539.68
1#柱浸出液	1.22	2.80	1.82	431.70	670.00	552.19
4#柱浸出液	1.25	2.75	1.87	409.10	693.90	493.75
8#柱浸出液	1.26	2.82	1.84	471.00	653.10	560.96

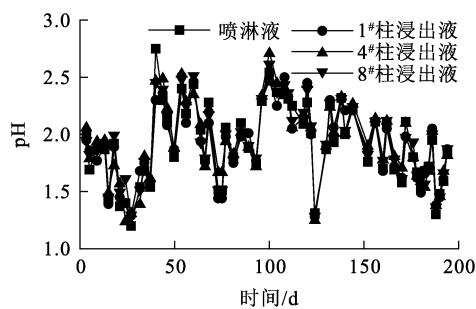


图 1 喷淋液与浸出液 pH 变化曲线

Fig. 1 Variation curves of pH of spray solution and leaching solution

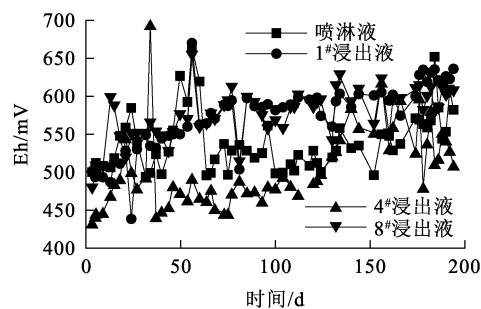


图 2 喷淋液与浸出液 Eh 的变化曲线

Fig. 2 Variation curves of Eh of spray solution and leaching solution

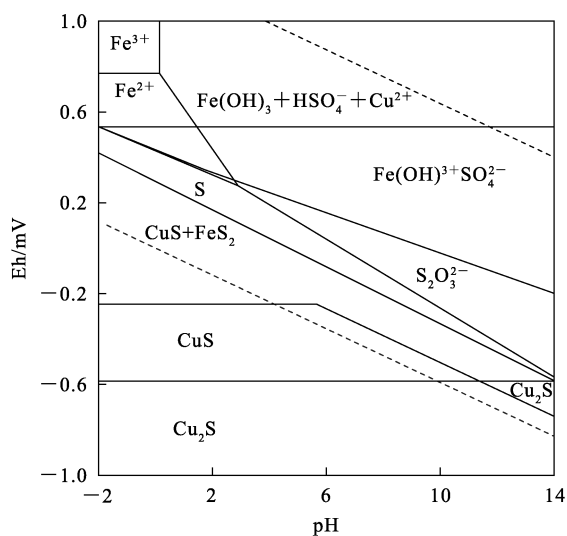


图 3 Cu-Fe-S-H₂O 系的 Eh-pH 关系
Fig. 3 Eh-pH diagram of Cu-Fe-S-H₂O system

由表 9、图 1~3 看出:喷淋液的溶液性质并不稳定,pH 波动范围为 1.19~2.87。浸出液 pH 变化与喷淋液 pH 类似,波动范围较大;浸矿过程中,4[#]柱浸出液 pH 相对较高,说明石灰石中和的酸量较多;从 pH 平均值来看,1[#]柱<8[#]柱<4[#]柱,说明石灰石越细,越易与酸发生反应,使 pH 显著升高,同时 pH 升高易形成铁的氢氧化物沉淀,pH 越高,降酸除铁效果越明显^[13]。

由图 2 看出:喷淋液 Eh 变化范围为 425.30~664.20 mV,平均为 539.68 mV,表现为较强的氧化性;浸出液 Eh 受喷淋液给料的影响,波动频繁,其中 4[#]柱整体 Eh 偏低,这与较低电位有利于辉铜矿的溶解理论相符,因此 4[#]柱铜浸出率最高;8[#]柱与 1[#]柱的 Eh 变化趋势相似,整体值偏高,不利于辉铜矿的生物溶解^[14],致使铜浸出率较低。

2.3.2 铜浸出率、全铁溶解率和中和硫酸量的变化

1[#]、4[#]和 8[#]柱在浸矿过程中铜浸出率、全铁溶解率和中和硫酸量随时间的变化曲线如图 4~6 所示。

由图 4 看出:在整个浸出周期内,前期(0~30 d)铜浸出率增加迅速,结合图 1~3 可知,在该浸出周期内,pH 在 1.3~2.0 之间,电位 Eh 在 450~600 mV 之间,此时溶出大量的 Cu²⁺,为铜的快速溶解阶段;中期(30~60 d)铜浸出率增加稍缓;后期(60~200 d)铜浸出率增加缓慢^[15],在 60~85 d 铜浸出率增速稍快,这是由于矿物表面 S⁰溶解,反应方程见式(6),导致矿物暴露在浸出液中,同时现场生产中此阶段 pH 降低使得铜矿溶解加

快。在浸出前期,氧化反应主要受 Fe³⁺ 向反应点扩散的控制,同时,也受到细菌氧化产生 Fe³⁺ 的控制,在浸出前期发生的主要反应方程为式(1)~(3)。因为此时大量 Fe³⁺ 被还原为 Fe²⁺,为细菌的生长提供丰富的能源,细菌大量繁殖并将 Fe²⁺ 再氧化为 Fe³⁺,硫化铜矿的氧化和细菌的生长繁殖处于良性循环中,浸出速率较高^[16]。当进入浸出中期时,细菌氧化表面元素硫的氧化速率远小于 Fe²⁺ 的氧化速率,同时结合图 3 可知,此时已经开始产生硫单质,产生的硫单质在硫化铜矿物表面开始积聚,造成粒度的内扩散限制,硫化铜矿物氧化速率下降^[17],此阶段发生的主要反应为式(4)、(5)。

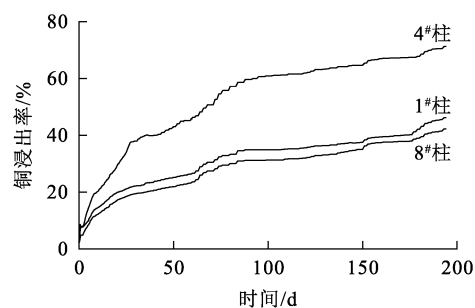


图 4 铜浸出率随时间的变化曲线
Fig. 4 Variation curves of copper leaching rate over time

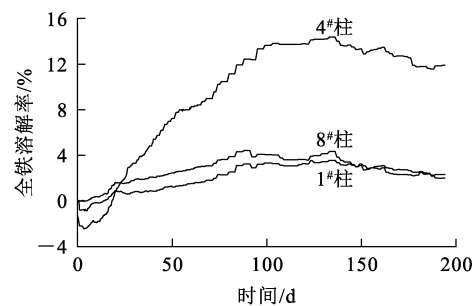


图 5 全铁溶解率随时间的变化曲线
Fig. 5 Variation curves of total iron solubility over time

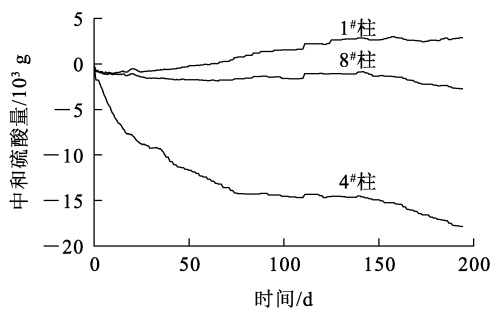


图 6 中和硫酸量随时间的变化曲线
Fig. 6 Variation curves of sulfuric acid yield over time

由图 5 看出:1# 柱在浸出 10 d 后开始产生铁,4# 柱在浸出 30 d 后开始产生铁,8# 柱铁溶解率一直保持正值;4# 柱中后期产铁量大幅提高。

由图 6 看出:未添加石灰石的 1# 柱在浸出 60 d 后开始产生硫酸;加入石灰石后,浸出液中耗酸明显;细粒石灰石具有更强的中和能力。

结合铜铁酸的溶解情况,在前期(0~30 d)主要发生硫化铜矿的生物氧化,中期(30~60 d)铜铁溶解,酸铁开始积累,后期(60~200 d)以铁的溶解为主,主要发生的反应如式(7)~(10);加入石灰石能显著中和系统产生的硫酸,结合图 3 可知,pH 升高有一定沉铁作用;细粒石灰石的添加能调控溶液 pH 与 Eh,促进铜的生物浸出。

3 结论

1)在石灰石混矿生物柱浸中,向 1.4 t 矿石中添加 2% 粒度为 -10 mm+5 mm 的石灰石,能显著调控浸出液 pH 和 Eh,浸出 7 个月后,铜浸出率可达 71.25%,相比未添加石灰石的 46.62% 提高 52.83%。-10 mm+5 mm 细粒石灰石混矿柱浸能显著降酸,石灰石平均利用率为 40%;未添加石灰石的生物柱浸系统 2 个月后开始产生硫酸。

2)石灰石混矿柱浸过程中,前期(0~30 d)主要发生硫化铜矿的生物氧化,中期(30~60 d)铜铁溶解,酸铁硫酸产量开始增加,全铁溶解率升高,后期(60~200 d)以铁的溶解为主;加入石灰石能显著中和系统产生的硫酸,有一定的沉铁作用,减少了钝化层的生成;石灰石添加量越多,粒度越细,浸出液平均 pH 越高;浸出液平均电位越低,铜浸出率越高。

3)在生物氧化作用下,粗粒级浸出渣中铜矿物嵌布粒度变细;加入石灰石的浸出组的黄铁矿含量相对偏高,未检测出黄钾铁矾钝化层;细粒级浸出渣中铜矿物的解离度与铜浸出率正相关,铜矿物被氧化溶解较多,剩余的矿物大多单体解离。

4)石灰石改性调控铜矿堆浸工艺可从源头治理高酸废水,大幅减少末端环保成本,同时优化浸出环境,具有显著的经济效益。

参考文献:

[1] CHEN W, TANG H, YIN S, et al. Copper recovery from low-grade copper sulfides using bioleaching and its commu-

nity structure succession in the presence of Sargassum[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 349. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.119549.

- [2] 曾伟民. 黄铜矿生物浸出过程中钝化膜的形成机制及其消除方法探讨[D]. 长沙:中南大学, 2011.
- [3] O'CONNOR G M, EKSTEEN J J. A critical review of the passivation and semiconductor mechanisms of chalcopyrite leaching[J]. Minerals Engineering, 2020, 154. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106401.
- [4] 谢浩松, 肖庆飞, 裴英杰, 等. 黄铜矿生物浸出的钝化机制及强化浸出方法[J]. 金属矿山, 2022(6): 74-81. XIE Haosong, XIAO Qingfei, PEI Yingjie, et al. Passivation mechanism and enhanced leaching method of chalcopyrite bioleaching[J]. Metal Mine, 2022(6): 74-81.
- [5] TINKLER O S, SOLE K C. Copper solvent extraction on the african copperbelt: from historic origins to world-leading status[J]. Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2023, 123(7): 349-356.
- [6] 林斌. 某湿法提铜萃余液回收铜锌工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2020(2): 172-176. LIN Bin. Study on recovery of copper and zinc from the raffinate of copper hydrometallurgy[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2): 172-176.
- [7] 兰馨辉, 边艳爱, 付勇, 等. 某酸性矿山废水综合治理试验研究[J]. 黄金, 2024, 45(4): 91-95. LAN Xinhui, BIAN Yan'ai, FU Yong, et al. Experimental study on comprehensive treatment of acid mine drainage in a mine[J]. Gold, 2024, 45(4): 91-95.
- [8] MASINDI V, AKINWEKOMI V, MAREE J P, et al. Comparison of mine water neutralisation efficiencies of different alkaline generating agents[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(4). DOI: 10.1016/j.jece.2017.07.062.
- [9] 李海伟, 宋红娜, 李利娟, 等. 不同配比和粒度下黄铁矿和石灰石静态浸泡试验[J]. 净水技术, 2023, 42(12): 110-118. LI Haiwei, SONG Hongna, LI Lijuan, et al. Static soaking test of pyrite and limestone at different proportions and particle sizes[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(12): 110-118.
- [10] 毋争辉, 王乾坤, 谢洪珍, 等. 石灰石对低品位铜矿生物堆浸过程中黄铁矿的抑制作用[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(4): 57-64. WU Zhenghui, WANG Qiankun, XIE Hongzhen, et al. Inhibitory effect of limestone on pyrite during bio-heap leaching of low-grade copper ore[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023, 52(4): 57-64.
- [11] 申丽, 赵红波, 邱冠周. 低碳生物冶金技术进展[J]. 中国矿业大学学报, 2022, 51(3): 419-433. SHEN Li, ZHAO Hongbo, QIU Guanzhou. Review of low-carbon bio-hydrometallurgical technology[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2022, 51(3): 419-433.

- [12] 洪娴静,冯守帅,全艳军,等. 基于铁氧化/还原菌改善黄铁矿-水草酸解液体系下低品位辉铜矿生物浸出过程[J]. 微生物学通报,2021,48(11):3971-3984.
HONG Xianjing, FENG Shoushuai, TONG Yanjun, et al. Improvement of low-grade chalcocite bioleaching process under the pyrite-aquatic weed acid hydrolysate system based on iron-oxidizing and iron-reducing bacteria [J]. Microbiology China, 2021, 48(11): 3971-3984.
- [13] 付金帅,宁增平,李航,等. 除铁减酸反应池处理酸性矿山废水的效果研究[J]. 地球与环境,2024,52(4):509-524.
FU Jinshuai, NING Zengping, LI Hang, et al. Effectiveness of reduction of iron and acidity using microbiology system on treating acid mine drainage [J]. Earth and Environment, 2024, 52(4): 509-524.
- [14] 刘海珍. 辉铜矿的电化学浸出行为研究[J]. 中国矿山工程,2021,50(5):56-59.
LIU Haizhen. Application of electrochemical separation to copper flotation [J]. China Mine Engineering, 2021, 50(5): 56-59.
- [15] 洪娴静. 嗜酸铁氧化/还原菌生物浸出法利用低品位辉铜矿[D]. 无锡:江南大学,2022.
- [16] HE S, CHENG G W, BIAO W, et al. Bioleaching and dissolution kinetics of pyrite, chalcocite and covellite [J]. Journal of Central South University, 2021, 28(7). DOI: 10.1007/S11771-021-4751-5.
- [17] JI G, LIAO Y, WU Y, et al. A review on the research of hydrometallurgical leaching of low-grade complex Chalcocopyrite [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2022, 8(3): 964-977.

Regulation and Mechanism of Biological Column Leaching of High-Sulfur and Low-Copper Ore by Limestone

LIU Jinyan^{1,2}, HUANG Lan^{1,2}, LI Hongxu³, SUN Yihao^{1,2}, ZUO Weiran^{1,2}

(1. Zijin School of Mining and Geology, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. Fujian Key Laboratory of Green Extraction and High Value Utilization of New Energy Metals, Fuzhou 350108, China;

3. Zijin Mining Group Co., Ltd., Shanghang 364200, China)

Abstract: To address the problem of excessive accumulation of iron acid in bio-heap leaching of high-sulfur and low-copper ore, the regulation and mechanism of leaching of high sulfur and low copper ores by limestone were studied by bio-column leaching method and MLA detection and analysis method. The results show that the pH and Eh of the leaching solution can be significantly regulated by adding limestone with mass fraction of 2% and particle size of -10 mm+5 mm to 1.4 t ore. After 7 months of biological column leaching, the copper leaching rate can reach 71.25%, which is 52.83% higher than that of the control group without adding limestone. The distribution size of pyrite in the leaching slag of limestone addition group increases, and no xanax passivation layer is found, and the dissociation degree of fine copper minerals is positively correlated with the leaching rate. The addition of limestone can effectively enhance the copper leaching efficiency in high-sulfur and low-copper ore and reduce the burden of acid-iron wastewater treatment, which is of great significance for the sustainable development of sulfide ore mining operations.

Key words: high-sulfur and low-copper ore; limestone; bio-column leaching; pH; Eh