

引文格式:章佳豪,毋争辉,王梅君,等. 乙烯基硫协同生物浸出处理硫化铜尾矿工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(1): 55-64.

ZHANG Jiahao, WU Zhenghui, WANG Meijun, et al. Process of synergistic bioleaching of copper sulfide tailings with ethylene thiourea[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(1): 55-64.

乙烯基硫协同生物浸出处理硫化铜尾矿工艺研究

章佳豪^{1,2}, 毋争辉³, 王梅君^{1,2}, 徐 芳^{1,2}, 谢洪珍^{1,2}, 徐唐灿^{1,2}, 范道焱^{1,2}

(1. 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 福建 厦门 361101;

(2. 厦门紫金矿冶技术有限公司, 福建 厦门 361101; 3. 陇南紫金矿业有限公司, 甘肃 陇南 746005)

[摘 要] 为解决低品位复杂硫化铜尾矿浸出效率低、现有工艺适配性差的问题,本研究采用乙烯基硫脲(ETU)协同生物在硫酸铁体系中浸出海外某企业浮选尾矿,系统考察 ETU 浓度、浸出时间、矿浆浓度对铜浸出率的影响,并探究 ETU 分解规律及残留处理方法,以消除其对后续萃取-电积工序的干扰。结果表明:铜浸出率随 ETU 浓度升高、浸出时间延长而提升,随矿浆浓度降低而提高;在 ETU 浓度 200 mg/L、矿浆浓度 20%、pH=1.5、室温浸出 72 h 的最优条件下,铜浸出率达 87.32%; Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 及曝气会加速 ETU 分解,酸性环境与六偏磷酸钠可稳定 ETU;浸出液中残留 ETU 会导致铜萃取率从 95% 降至 38%、电积阴极铜结瘤,经曝气处理可完全去除 ETU,消除其对后续工序的影响。本研究为类似复杂硫化铜尾矿的高效处理提供了关键工艺参数与技术支持。

[关键词] 硫化铜尾矿; 生物浸出; 乙烯基硫脲(ETU); 协同浸出; 萃取-电积; 曝气处理

[中图分类号] TF811; TF803.2 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2026)01-0055-10

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.01.007

0 引言

在地壳中,铜主要以单质铜和含铜矿物形式存在,其中硫化铜储量最丰富且分布广泛,占比为 70%^[1]。随着高品位铜矿资源的日益枯竭,中低品位铜矿石的处理成为矿业领域的研究重点。目前,中低品位铜矿石的处理方法主要包括火法炼铜和湿法炼铜。

火法炼铜通常要求原料铜品位较高。对于中低品位矿石,采用火法炼铜面临诸多难题。一方面,矿石品位下降导致杂质含量增多,成分愈发复杂,加大了熔炼过程难度,不仅增加了能耗,还难以保证产品质量^[2,3]。例如,当矿石中含有较多砷、锑等杂质时,会严重影响铜的纯度和性能。另一方

面,火法炼铜会排放大量的有害气体 SO_2 ,对环境造成严重污染。同时,该方法投资大、工艺繁琐,需要高温、高压等条件以及复杂的设备,生产成本较高^[4]。

湿法炼铜技术因其环境友好、能耗低、成本低、可处理低品位复杂矿石、操作简便、回收率高等优点,受到越来越多的关注^[5-8]。其中,生物浸出作为湿法炼铜的重要分支,具有独特的优势。生物浸出是利用微生物的代谢作用将矿石中金属以离子形式溶解到溶液中^[9]。其优势在于反应条件温和,一般在常温常压下即可进行,无需昂贵的高温高压设备,从而降低了设备成本和能源消耗。同时,生物浸出对环境的影响较小,减少了有害气体和废渣的排放,符合可持续发展的理念。此外,生物浸出能够处理传统方法难以处理的低品位复杂矿石,有效提高了资源利用率^[10,11]。然而,目前生物浸出方法在工业应用中仍面临一些挑战^[12-18]。例如,浸出速度相对较慢,这使得生产周期延长,影响生产效率;微生物对环境条件要求较为苛刻,如温度、pH 值等,

[收稿日期] 2025-07-12 [修订日期] 2025-08-21

[录用日期] 2025-08-24 [出版日期] 2026-02-01

[第一作者] 章佳豪(1995—),江西抚州人,硕士研究生,中级工程师,主要从事铜和金等金属的湿法冶炼。

环境条件的微小变化可能会抑制微生物的活性,甚至导致微生物死亡,进而影响浸出效果,这些因素限制了其大规模应用。

海外某企业硫化铜矿浮选尾矿碳酸盐含量占比3.46%,白云石高达3.28%,特殊的矿石性质使得以往的研究成果难以直接应用。硫脲在金银提取方面运用的比较广泛^[19, 20],在铜冶炼方面运用相对较少^[21, 22],基于硫脲可以和金银离子形成稳定络合物,本研究针对该硫化铜尾矿开展乙烯基硫脲协同生物搅拌浸出试验。通过系统研究该硫化铜尾矿的硫酸预浸-乙烯基硫脲协同生物浸出-萃取-电积的全工艺流程,以期为处理类似复杂尾矿提供重要的工艺参数和理论依据,助力矿山企业在提高铜回收率的同时,合理控制药剂成本并有效处理乙烯基硫脲残留问题,实现经济效益和环境效益的平衡。

1 试验部分

1.1 试验原料及检测方法

对来自海外某企业浮选尾矿进行主要元素分析和含铜矿物组成分析,结果见表1和表2,尾矿定量矿物分析结果见表3,检测方法见表4所示。

表1 浮选尾矿成分分析(质量分数)

Table 1 Composition analysis of floatation tailings (mass fraction) %

成分	Cu	S	Fe	CaO	MgO	SiO ₂
含量	0.71	0.95	5.00	1.41	4.63	57.56

表2 含铜物相组成分析结果

Table 2 Analysis of copper-containing phase composition

物相组成	氧化铜	次生硫化铜	原生硫化铜	合计
质量含量/%	0.20	0.52	0.012	0.732
分布占比/%	27.32	71.04	1.64	100.00

各含铜物相中,氧化铜、次生硫化铜(辉铜矿/蓝辉铜矿、铜蓝)、原生硫化铜(黄铜矿、斑铜矿)相中铜含量分别为0.20%、0.52%和0.012%,其中自由氧化铜和次生硫化铜相中铜占比较高,分别为27.32%和71.04%。浮选尾矿矿物组成定量分析进一步揭示了其复杂的矿物种类及含量,如黄铜矿含量为0.14%、斑铜矿为0.26%等为难浸出矿物,铜

蓝较为难浸出矿物,氧化铜矿、辉铜矿/蓝辉铜矿容易浸出矿物,难浸出铜矿物浸出困难的原因是其晶体结构致密和表面容易形成钝化膜。

表3 浮选尾矿矿物组成定量分析结果

Table 3 Quantitative analysis of mineral composition of flotation tailings

矿物分类及含量	矿物名称	含量/%	矿物分类及含量	矿物名称	含量/%
铜矿物 (1.12%)	黄铜矿	0.14	硅酸盐 (89.15%)	石英	31.76
	斑铜矿	0.26		长石	37.61
	辉铜矿/ 蓝辉铜矿	0.49		白云母	9.31
	铜蓝	0.18		黑云母	1.93
	孔雀石	0.02		绿泥石	6.98
	硅孔雀石	0.02		黝帘石	0.66
	自然铜	0.01		普通辉石	0.55
其他金属 硫化物 (0.98%)	黄铁矿	0.98		透闪石	0.57
	方铅矿	<0.01		地开石	0.98
	闪锌矿	<0.01		石榴石	0.47
氧化物 (3.15%)	赤铁矿	2.78		楣石	0.12
	钛铁矿	0.10		独居石	0.03
	金红石	0.27		锆石	0.04
碳酸盐 (3.46%)	方解石	0.18	其他矿物 (0.24%)	磷灰石	0.23
	白云石	3.28		重晶石	0.05
合计			100.00		

1.2 试验设备及试剂

试验过程中用到的设备以试剂相关信息见表5和表6。

1.3 试验原理

1.3.1 硫酸浸出氧化铜矿石原理

使用硫酸进行预处理目的有三个:其一,中和尾矿中碳酸盐(白云石3.28%、方解石0.18%),避免其消耗后续浸出体系中酸,同时防止体系pH异常升高,保障微生物活性与Fe³⁺氧化性;其二,快速溶出氧化铜,为后续协同浸出降低负荷;其三,通过H⁺侵蚀矿物表面,增加反应活性位点,促进ETU与Fe³⁺对硫化铜的络合-氧化协同作用。硫酸浸出氧化铜矿石的主要化学反应见式(1)(2)。

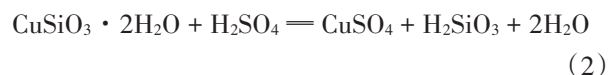
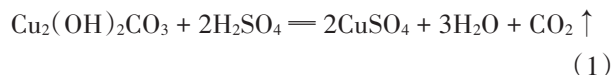


表 4 检测方法及设备

Table 4 Detection methods and equipment

仪器名称/分析方法	仪器型号	主要用途
偏光显微镜	Leica DM2700p	矿物鉴定、矿物组成及含量分析,目标矿物的粒度和解离度分析等
扫描电镜	Tescan Vega3	
矿物自动定量分析系统(BPMA)	Tescan Vega3,能谱 X Flash 7, BPMA v2.7.5	
化学物相分析	ZA3300	目标元素的分步浸出
Q/ZJCS3.11.68	原子吸收(日立 ZA3300)	选冶中间物料中铜、铅和锌量的测定
Q/ZJCS3.11.37	ICP-OES(Avio500)	岩石矿物和选冶中间物料中 25 种元素量的测定
Q/ZJCS3.11.25	原子吸收(日立 ZA3300)	选冶液体样和水质中铜、铅、锌、镍、铁、锰和镉量的测定
Q/ZJCS3.11.36	ICP-OES(Avio500)	西陇选冶液体样和水质中 27 种元素量的测定化学
HJ 849-2017	EClassical 3200	大分子的定量分析

表 5 试验试剂

Table 5 Experimental reagents

药剂名称	纯度	生产厂家
乙烯基硫脲	分析纯	西陇化学
硫酸亚铁	分析纯	西陇化学
六偏磷酸钠	分析纯	西陇化学
硫酸	化学纯	西陇化学
硫酸铵	分析纯	西陇化学
氯化钾	分析纯	西陇化学
磷酸氢二钾	分析纯	西陇化学
硫酸镁	分析纯	西陇化学
硝酸钙	分析纯	西陇化学

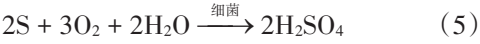
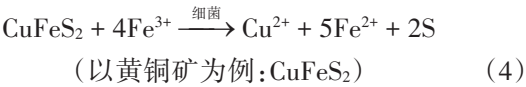
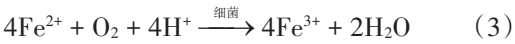
表 6 试验设备

Table 6 Experimental equipment

设备名称	型号	生产厂家
搅拌机	JJ-1	金坛市医疗仪器厂
pH 计	雷磁 PHS-3C	上海仪电科学仪器
电位仪	梅特勒 F2	梅特勒-托利多仪器(上海)
电子天平	FA2004B	上海精科

1.3.2 生物浸出工艺处理铜矿石原理

本试验所使用的活性菌液中含有氧化亚铁硫杆菌等微生物,其可以利用 Fe²⁺作为能源物质,在氧气参与下,将 Fe²⁺氧化为 Fe³⁺,生成的 Fe³⁺具有较强的氧化性,能够与铜矿石中的硫化铜矿物发生氧化还原反应;反应生成的部分单质 S 可以被微生物进一步氧化为硫酸。主要化学反应见式(3)—(5)。

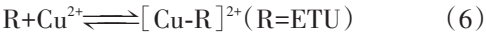


此外,微生物在代谢过程中还会分泌一些胞外聚合物,这些聚合物可以吸附在矿物表面,改变矿物表面的性质,促进矿物与溶液中氧化剂的接触,从而提高浸出效率。

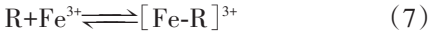
1.3.3 乙烯基硫脲在生物浸出过程中的作用机理

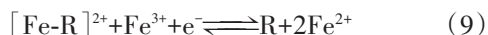
乙烯基硫脲(ethylene thiourea,简称 ETU)在生物浸出过程中发挥着重要作用。从化学角度来看,ETU 分子中含有氮、硫等原子,这些原子具有孤对电子,能够与铜离子形成稳定的络合物。当 ETU 存在于浸出体系中时,与铜离子会发生络合反应,改变铜离子在溶液中的存在形式和活性。

在无氧化剂存在的情况下,ETU 与铜离子的络合作用可以改变铜矿物表面的电子云分布^[23]。铜矿物中的铜离子与矿物晶格之间通过化学键相连,硫脲与铜离子络合后,削弱了铜离子与矿物晶格之间的作用力,使铜离子更易脱离矿物晶格进入溶液,从而提高了铜的浸出率。主要化学反应见式(6)。



当体系中有氧化剂(如 Fe³⁺)存在时,ETU 的作用更为复杂^[20]。一方面,ETU 与铜离子的络合促进了矿物晶格中铜离子的溶解;另一方面,ETUETU 可以作为电子传递的媒介,促进 Fe³⁺接受铜矿物表面的电子,加速氧化还原反应的进行,进而提高铜的浸出速率。主要化学反应见式(7)—(9)。





此外,ETU 还可能与微生物产生协同作用^[25]。微生物在代谢过程中会产生一些具有氧化还原活性的物质,ETU 可以增强这些物质与铜矿物之间的反应,进一步提高生物浸出的效果。

1.4 试验方法

1.4.1 硫酸预浸出

取一定量尾矿,按液固比 1:1 加入稀硫酸,整个酸浸过程控制 pH=1.5 左右,室温搅拌预浸 2 h,过滤得到预酸化渣,用于后续浸出试验。浸出液用于硫酸预酸化工序循环浸出,过程中补加一定量的硫酸维持酸化 pH 值,当循环浸出液铜离子浓度累计达到一定量时,将此溶液转去萃取工序。

1.4.2 ETU 协同生物浸出

将预酸化渣加入反应体系,调节矿浆浓度至设定值,加入活性菌液($\text{Fe}^{3+} = 9 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 1.5$, 电位 $> 650 \text{ mV}$)及定量 ETU,室温($28 \sim 32 \text{ }^\circ\text{C}$)下以 300 r/min 搅拌浸出。通过单因素试验考察 ETU 浓度($0 \sim 1000 \text{ mg/L}$)、浸出时间($1 \sim 72 \text{ h}$)、矿浆浓度($20\% \sim 40\%$)对铜浸出率的影响。

1.4.3 ETU 分解影响因素

配制含 $\text{ETU} = 150 \text{ mg/L}$ 的系列溶液($\text{pH} = 1.5$),分别考察 Fe^{3+} 浓度($0 \sim 9 \text{ g/L}$)、 Cu^{2+} (2 g/L)、六偏磷酸钠(1 g/L)、曝气等因素对 ETU 分解的影响,定期取样检测 ETU 浓度及体系电位变化。

1.4.4 萃取-电积

1) 萃取试验。有机相为 10% M5640+90% 煤油(体积比),水相为浸出原液($\text{Cu}^{2+} \approx 1 \text{ g/L}$, $\text{Fe}^{3+} \approx 10 \text{ g/L}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \approx 10 \text{ g/L}$),相比 1:1,搅拌萃取 5 min,静置分离 5 min;洗涤液为 20 g/L 稀硫酸,反萃液为 180 g/L 硫酸溶液,洗涤与反萃条件同萃取。

2) 电积试验。温度 $45 \text{ }^\circ\text{C}$,电解液中 $\text{Cu}^{2+} \approx 45 \text{ g/L}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 160 \text{ g/L}$,电流密度 300 A/m^2 ,分别对未处理与曝气处理(连续鼓气 2 d)的浸出液进行“萃取-电积”试验,分析阴极铜纯度与形貌。

2 试验结果与讨论

2.1 ETU 对硫化铜尾矿浸出的影响

在室温、矿浆浓度 20%、pH 值 1.5 的条件下,分别采用添加或未添加 $\text{ETU} = 200 \text{ mg/L}$ 的稀硫酸或活性菌液($\text{Fe}^{3+} = 9 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 1.5$, 电位 $> 650 \text{ mV}$)浸出预

酸化渣,浸出时长 6 h。试验结果如图 1 所示。

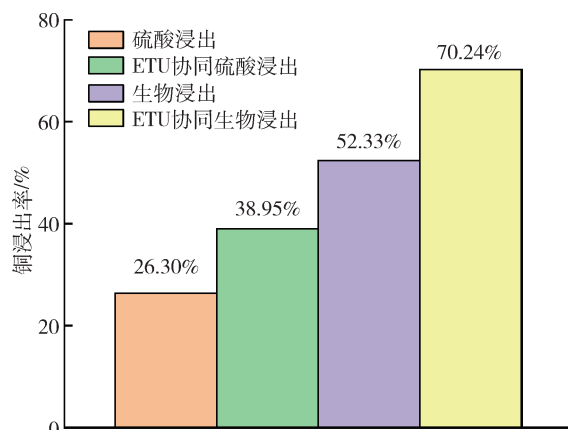


图1 ETU 对硫化铜尾矿浸出的影响

Fig. 1 Effect of ETU on leaching of copper sulfide tailings

单纯硫酸浸出预酸化加浸出阶段总酸耗约为吨矿 65 kg 硫酸。图 1 结果表明,ETU 因其铜离子络合作用,在无氧化剂时可提高铜浸出率约 12.6%,有氧化剂 Fe^{3+} 时可提高约 18%,表明其在氧化浸出过程中有良好协同作用。

进一步分析,在无氧化剂情况下,ETU 与铜离子的络合可能改变了铜矿物表面的电子云分布,使铜离子更易脱离矿物晶格进入溶液。而在有 Fe^{3+} 存在时,ETU 可能促进了 Fe^{3+} 与铜矿物的氧化还原反应,加速铜的浸出,其具体反应机制有待进一步研究。

2.2 ETU 协同生物浸出硫化铜尾矿

采用添加了 $\text{ETU} = 200 \text{ mg/L}$ 的活性菌液($\text{Fe}^{3+} = 9 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 1.5$, 电位 $> 650 \text{ mV}$)浸出预酸化渣。单因素试验中,除考察因素变化外,其他固定试验条件依据室温、矿浆浓度 20%、pH 值 1.5、浸出时间 6 h 等来设置。

2.2.1 ETU 浓度的影响

考察 ETU 初始浓度对生物浸出的影响,将其分别设置为 0、25 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、500 mg/L 和 1000 mg/L,活性菌液中初始 $\text{Fe}^{3+} = 9 \text{ g/L}$ 。浸出结果如图 2 所示。

图 2 结果表明,随 ETU 浓度上升,铜浸出率显著提高。与空白试验的铜浸出率 53.42% 相比,添加 $\text{ETU} 200 \text{ mg/L}$ 时常温浸出 6 h 铜浸出率可达 70%。

从化学反应动力学角度看,ETU 浓度增加可能使更多的铜离子与 ETU 形成稳定络合物,降低了溶

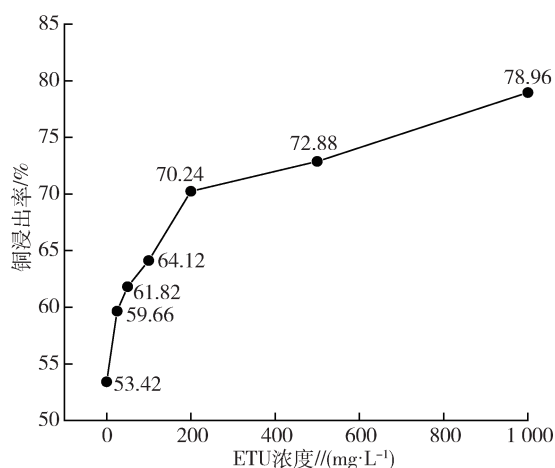


图2 ETU 浓度对协同浸出的影响

Fig. 2 Effect of ETU concentration on synergistic leaching

液中铜离子的有效浓度,从而促进铜矿物的持续溶解,遵循勒夏特列原理。但过高浓度的ETU可能会导致其他副反应发生(如:浓度越高自身氧化分解速度越快及容易和溶液中的 Fe^{2+} 形成 $[\text{Fe-ETU}]^{2+}$ 造成其消耗。ETU浓度越高,其在酸性环境与 Fe^{3+} 作用下的自身氧化分解速度越快,且易与溶液中 Fe^{2+} 发生竞争络合形成 $[\text{Fe-ETU}]^{2+}$,导致有效ETU被额外消耗),导致浸出效果增加不明显且添加量越多成本越高,故没有在提高其浓度上限进行相关研究。

2.2.2 浸出时间的影响

考察浸出时间对ETU协同生物浸出的影响,将其分别设置为1 h、3 h、6 h、24 h、48 h和72 h。试验结果如图3所示。

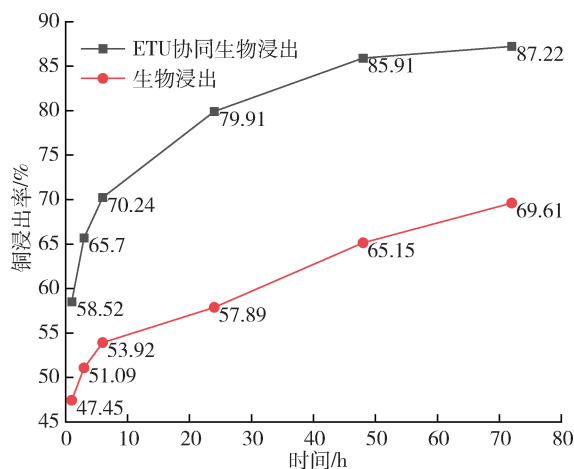


图3 浸出时长对ETU协同浸出的影响

Fig. 3 Effect of leaching time on ETU co-leaching

图3结果表明,浸出时长由1 h延长至6 h时,两种浸出方式下铜浸出率均快速上升,48~72 h增速放缓。采用200 mg/L的ETU协同生物浸出72 h时,铜浸出率约87%,高出生物浸出72 h的17.61%。且ETU协同生物氧化浸出与常规生物浸出的差距在24 h后逐渐减小,表明ETU协同强化浸出主要作用于浸出前期,浸出后期作用较弱。

在浸出初期,存在较多晶体结构相对疏松的辉铜矿,铜矿物表面的反应活性位点较多,且ETU的浓度较高,ETU与氧化剂协同作用加速了铜的浸出。随着时间推移,辉铜矿转变成结构较为致密的铜蓝,矿物表面反应逐渐趋于平衡,且随着反应的进行,ETU的浓度逐渐降低,铜浸出率增速变缓。对于不同铜矿物,ETU的作用效果差异可能源于其晶体结构和化学性质的不同,如辉铜矿晶体结构相对疏松,更易与ETU和氧化剂发生反应。

2.2.3 矿浆浓度的影响

考察矿浆浓度对ETU协同生物浸出的影响,将其分别设置为20%、30%和40%。试验结果如图4所示。

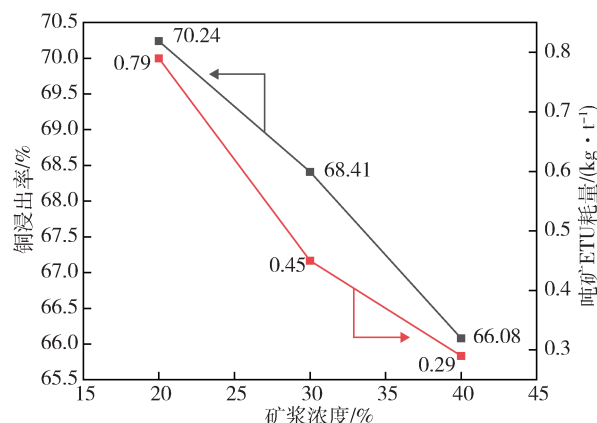


图4 矿浆浓度对ETU协同生物浸出的影响

Fig. 4 Effect of slurry concentration on ETU synergistic bioleaching

图4结果表明,随着矿浆浓度由20%上升至40%,吨矿ETU添加量从0.79 kg/t大幅降低至0.29 kg/t,有效减少了药剂消耗成本,但是铜浸出率由70.24%降低至66.08%,说明矿浆浓度对ETU协同浸出影响较为明显,因此在实际过程中使用什么矿浆浓度需要进行经济平衡计算。

矿浆浓度增加时,单位体积内的矿物颗粒增多,相互碰撞几率增大,但ETU被矿物颗粒吸附或发生团聚的几率也增大,使得ETU和氧化剂与矿物颗粒的有效接触面积减少,导致铜浸出率降低。

2.2.4 最优条件验证试验

采用添加了ETU=200 mg/L的活性菌液(Fe^{3+} =9 g/L, pH=1.5, 电位>650 mV)浸出预酸化渣。在室温、矿浆浓度20%、pH值1.5、浸出时间72 h的条件下,进行验证试验。试验结果为渣含铜0.09%、浸出率87.32%。浸出渣铜物相分析见表7。

表7 浸出渣含铜物相组成分析结果

Table 7 Analysis results of the copper-bearing phase composition in the leaching residue

含铜物相	氧化铜	次生硫化铜	原生硫化铜	合计
质量含量/%	0.000 47*	0.081	0.008	0.089 47
分布占比/%	0.53	90.53	8.94	100.00

注:带“*”数据低于仪器检测下限(0.05%),为能够计算各相占比,含量保留五位小数。

根据表2和表6的试验数据可得,氧化铜浸出率为99.77%,次生硫化铜矿的浸出率为84.42%,原生硫化铜矿的浸出率为33.33%。浸出渣中含铜矿物大部分为次生硫化铜矿。常温条件下,ETU协同生物浸出对黄铜矿浸出效果不佳,对于辉铜矿/蓝辉铜矿、铜蓝浸出效果较好。

2.3 ETU分解影响因素

通过考察ETU协同生物氧化浸出体系中多种因素(包括三价铁离子浓度、铜离子、氢离子、六偏磷酸钠和曝气)对ETU分解的影响,明晰影响ETU分解的主要因素,从而采取措施延长ETU协同浸出作用时间,降低药剂消耗。

将活性浸矿菌液(Fe^{3+} =9 g/L, pH=1.5, 电位>650 mV)、硫酸亚铁培养基(Fe^{2+} =9 g/L, pH=1.5)、稀硫酸(pH=1.5)、硫酸铜和六偏磷酸钠分别配制成7个样品溶液(ETU=150 mg/L, pH=1.5),分别为 Fe^{3+} 9 g/L、 Fe^{3+} 4.5 g/L、 Fe^{3+} 4.5 g/L+ Fe^{2+} 2 g/L、 Fe^{3+} 4.5 g/L+ Cu^{2+} 2 g/L、 Fe^{3+} 4.5 g/L+六偏磷酸钠(SHMP)1 g/L、 Fe^{3+} 4.5 g/L+曝气,以及稀硫酸(空白),监测溶液电位变化,取样分析ETU浓度变化,考察ETU降解过程。试验结果如图5和图6所示。

图5图6结果表明,酸性溶液中ETU稳定性较

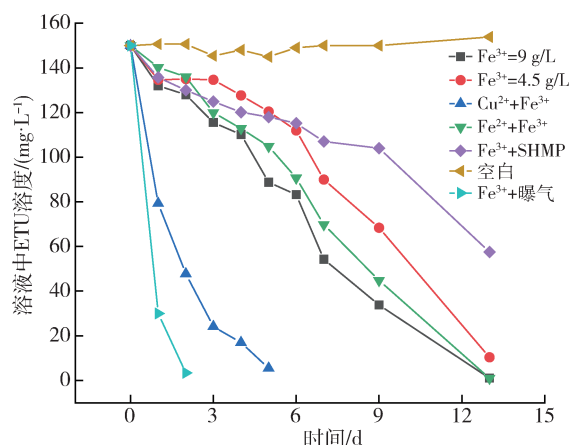


图5 考察不同因素对ETU浓度变化的影响

Fig. 5 investigates the effects of different factors on ETU concentration changes

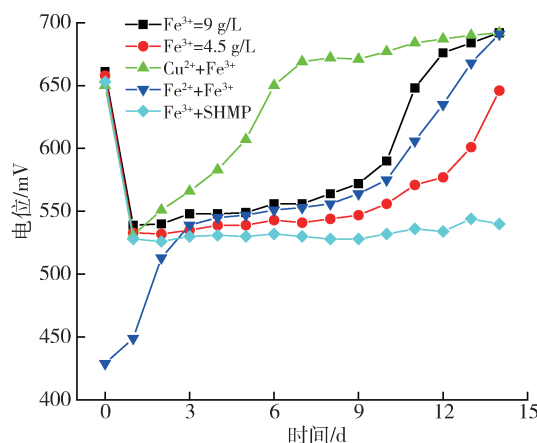


图6 考察不同因素对体系电位变化的影响

Fig. 6 investigates the influence of different factors on the potential change of the system

好,但曝气和铜离子会加速其分解,六偏磷酸钠可抑制其氧化分解, Fe^{3+} 会缓慢氧化ETU且浓度越高分解越快。

曝气加速ETU分解可能是因为空气中的氧气在溶液中引发了自由基反应,攻击ETU分子结构使其分解。铜离子与ETU的络合降低了溶液中游离ETU浓度,同时可能改变了ETU的电子云结构,使其更易被氧化。六偏磷酸钠的稳定作用可能是通过与ETU分子形成某种稳定的复合物或改变溶液的离子环境。基于此,可采用“分段浸出”及添加ETU稳定剂(如六偏磷酸钠)的方式降低ETU分解,延长助浸剂作用时间,减少药剂损耗。

2.4 ETU对萃取-电积的影响

采用添加了ETU=200 mg/L的活性菌液($\text{Fe}^{3+}=9\text{ g/L}$, $\text{pH}=1.5$, 电位 $>650\text{ mV}$)浸出预酸化渣, 浸出液中会含有一定量的ETU, 如果不处理, ETU将进入到萃取-电积的工序。需要考察浸出液中ETU对萃取-电积产品的影响。

2.4.1 ETU对萃取的影响

以ETU浸出液为萃取原液进行“萃取-洗涤-反萃”试验, 考察ETU在水相中的浓度变化, 从而推断ETU浸液中ETU是否会被萃入有机相。试验结果见表8。

从表8的试验结果可知, 反萃液和洗涤液中ETU占剩余量1%左右, 萃余液中占40%左右, 经计算有机相中占60%左右。使用萃取后的空载有机

相再次萃取, 铜萃取率从95%降至约38%, 表明ETU严重影响萃取剂性能。经连续2 d鼓入空气曝气处理, 未检测到ETU, 由此可得出, 曝气处理可消除ETU对萃取的影响。

ETU影响萃取剂性能可能是因为在有机相和水相之间的分配行为改变了萃取剂的化学环境, 影响了萃取剂与铜离子的络合作用。曝气处理消除影响可能是将ETU氧化分解为无害物质或使其转化为不易被萃取的形式, 但具体氧化产物及反应路径需进一步研究。

2.4.2 ETU对电积的影响

将浸出液直接萃取-电积和经曝气处理后萃取-电积, 得到的阴极铜成分分析见表9, 形貌如图7和图8所示。

表8 ETU浸出液直接萃取试验

Table 8 ETU leachate direct extraction experiment

指标 参数	实际料液中ETU 浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	料液体 积/mL	萃余液ETU浓 度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	洗涤液ETU浓 度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	反萃液ETU浓 度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	空载有机相中ETU 浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	萃余液中ETU 占比/%	有机相中 ETU占比/%
结果	42.80	95	16.31	0.70	0.10	25.69	38.11	60.02

表9 浸出液处理方式对电积阴极铜成分的影响(质量分数)

Table 9 Effect of leaching solution treatment on composition of electrowinning cathode copper(mass fraction) %

处理方式	Cu	Fe	As	Sb	Bi	Pb
曝气后萃取-电积	99.85	<0.02	<0.02	<0.02	<0.08	<0.05
直接萃取-电积	99.54	<0.02	<0.02	<0.02	<0.08	<0.05
处理方式	Sn	Ni	Zn	S	Se	Te
曝气后萃取-电积	<0.02	<0.03	<0.03	<0.03	<0.02	<0.02
直接萃取-电积	<0.02	<0.03	<0.03	<0.03	<0.02	<0.02



图7 处理后电积阴极铜板

Fig. 7 Electrodeposited Cathode Copper Plate After Treatment

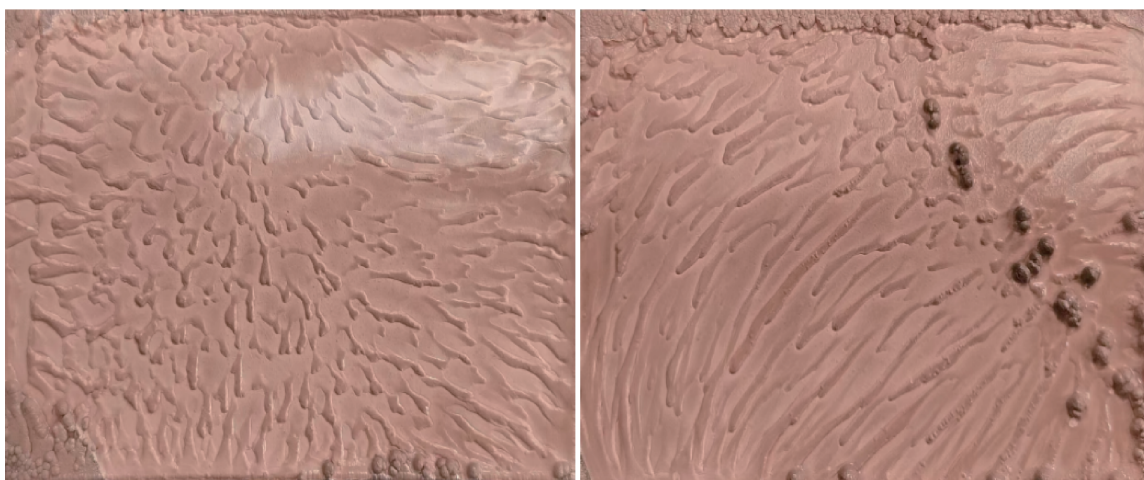


图8 未处理电积阴极铜板

Fig. 8 Untreated electrodeposited cathode copper plate

结果显示,浸出液直接萃取后电积试验阴极铜虽元素含量符合一定标准,但表面凹凸不平、结瘤严重,这与文献[25]研究结果相符,电流效率为99.9%,表明ETU对电积过程有不利影响,ETU对电积过程的影响可能源于其在电极表面的吸附或与铜离子的共沉积,改变了铜的沉积动力学过程,导致晶体生长不均匀。浸出液曝气处理后可基本消除该影响,但增加药剂成本,后续需研究回收残余ETU。

3 结论

针对单一生物浸出低品位硫化铜尾矿处理周期长的问题,本文采用乙烯基硫脲(ETU)协同生物浸出低品位硫化铜尾矿,考察了ETU对浸出过程的影响,及影响ETU分解的因素,以及ETU对萃取-电积的影响,得到以下主要结论。

1) ETU结合生物可大幅提升硫化矿浸出率,延长浸出时间、减小矿浆浓度和增加ETU浓度均利于提高铜浸出率。在ETU 200 mg/L的活性菌液($\text{Fe}^{3+}=9\text{ g/L}$, $\text{pH}=1.5$, 电位 $>650\text{ mV}$)、室温、矿浆浓度20%、 $\text{pH}=1.5$ 、浸出时间6 h的条件下,铜浸出率达到70.9%,吨尾矿酸耗约65 kg/t, ETU耗量约0.79 kg/t。

2) Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 和曝气可使ETU加速分解,而酸性溶液或者六偏磷酸钠可稳定ETU,延长助浸剂作用时间,减少药剂损耗。

3) 浸出液中ETU含量42.8%,不经处理不但影响萃取剂与铜离子的络合作用,而且电积阴极铜表

面凹凸不平、结瘤严重;采用曝气处理可消除ETU对萃取的影响。

4) 本研究为处理类似复杂尾矿提供了重要的工艺参数和技术依据,在实际应用中,企业可根据自身原料特性和生产条件,参考本研究优化浸出工艺参数,在提高铜回收率的同时,合理控制药剂成本和处理ETU残留问题,实现经济效益和环境效益的平衡。

[参考文献]

- [1] LI Y B, QING G J, LI J, et al. Kinetics and roles of solution and surface species of chalcopyrite dissolution at 650 mV [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 161: 188–202.
- [2] 田国才, 胡均贤, 字富庭. 氧化剂在黄铜矿氧化浸出中的应用的研究进展[J]. *过程工程学报*, 2017, 17(4): 664–676.
TIAN Guocai, HU Junxian, ZI Futing. Research progress on the application of oxidants in oxidative leaching of chalcopyrite [J]. *Chinese Journal of Process Engineering*, 2017, 17 (4) : 664–676.
- [3] 库建刚, 刘殿文, 张文彬. 浮选铜精矿加压酸浸工艺研究[J]. *矿冶工程*, 2007, 27(5): 31–34.
KU Jiangang, LIU Dianwen, ZHANG Wenbin. Research on pressure acid leaching technology of flotation copper concentrate [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2007, 27 (5) ; 31–34.
- [4] 王玉芳, 蒋开喜, 王海北, 等. 铜冶炼加压浸出研究进展[J]. *矿冶*, 2017, 26(4): 6.
WANG Yufang, JIANG Kaixi, WANG Haibei, et al. Research progress of copper smelting pressure leaching [J]. *Mining and Metallurgy*, 2017, 26(4): 6.
- [5] 徐唐灿, 钟怡玮, 谢佳俊, 等. 二次资源中有价金属湿法回收利用研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2024, 34(03): 855–876.

- XU Tangcan, ZHONG Yiwei, XIE Jiajun, et al. Research progress of hydrometallurgical recovery and utilization of valuable metals from secondary resources [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2024, 34(3): 855-876.
- [6] 冯金婷, 秦庆伟, 汤海波, 等. 用加压氨浸法从低品位铅冰铜中浸出铜锌试验研究[J]. 湿法冶金, 2023, 42(1): 8-12.
- FENG Jinting, QIN Qingwei, TANG Haibo, et al. Ammonia leaching of Cu and Zn from low grade lead matte by oxygen pressure[J]. Hydrometallurgy of China, 2023, 42(1): 8-12.
- [7] 刘妍, 姜超, 赵景富, 等. 刚果(金)某低品位氧化铜矿柱浸试验研究[J]. 有色矿冶, 2024, 40(6): 34-40.
- LIU Yan, JIANG Chao, ZHAO Jingfu, et al. Leaching test of a low-grade copper oxide pillar in Congo[J]. Non-Ferrous Mining And Metallurgy, 2024, 40(6): 34-40.
- [8] 王沐芝, 杨晓龙, 苗雨, 等. 某高纬度寒冷地区低品位铜矿资源综合利用试验研究[J]. 黄金, 2024, 45(8): 85-88.
- WANG Muzhi, YANG Xiaolong, MIAO Yu, et al. Experimental study on the comprehensive utilization of low-grade copper ore resource in a high-latitude cold region[J]. Gold, 2024, 45(8): 85-88.
- [9] FANG C, JUN W, QIU G. Advancements on chemical - biological dissolution mechanism and leaching kinetics of chalcocite [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2024, 34(1): 283-297.
- [10] 张兴勋. 某低品位次生硫化铜矿生物柱浸试验[J]. 矿产综合利用, 2020(3): 111-116.
- ZHANG Xingxun. Experiment of biological column leaching of a low-grade secondary copper sulfide ore [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3): 111-116.
- [11] 杨宝军, 刘洋, 刘红昌, 等. 生物冶金技术的研究现状及发展趋势[J]. 生物学杂志, 2024, 41(3): 1-10.
- YANG Baojun, LIU Yang, LIU Hongchang, et al. Research status and development trends of bioleaching technology [J]. Journal of Biology, 2024, 41(3): 1-10.
- [12] 肖雄, 刘文, 陈明军, 等. 生物浸出技术在贵金属二次资源回收中的应用[J]. 贵金属, 2024, 45(4): 67-75.
- XIAO Xiong, LIU Wen, CHEN Mingjun, et al. Application of bioleaching technology in the recovery of precious metals from secondary resources[J]. Precious Metals, 2024, 45(4): 67-75.
- [13] KAMALI Ali Reza, KHAKI Jalil V ahdati. Copper leaching from nanoparticles of chalcopyrite concentrate [J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2008, 49(3): 138-143.
- [14] 杜均, 李春, 袁绍军, 等. 钛铁矿机械活化-稀硫酸解反应耦合[J]. 化学反应工程与工艺, 2014, 30(4): 321-328.
- DU JUN, LI Chun, YUAN Shaojun, et al. A coupling process of mechanical activation and acid digestion of ilmenite [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2014, 30(4): 321-328.
- [15] BALÁŽ P, ACHIMOVIČOVÁ M, BALÁŽ M, et al. Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(18): 7571-7637.
- [16] NY AMJARGAL Lkhamtogmid, BA TDEMBEREL Ganbat, BURMAA Gunchin, et al. Effect of roasting temperature for copper leaching of sulfide concentrate by combined methods[J]. Open Journal of Applied Sciences, 2018, 8(12): 545-553.
- [17] 路雨禾, 谢锋, 白云龙, 等. 微波活化预处理对黄铜矿加压浸出的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(10): 1-5.
- LU Yuhe, XIE Feng, BAI Yunlong, et al. Effect of microwave activation treatment on pressure leaching behavior of chalcopyrite [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(10): 1-5.
- [18] WANG J X, FARAJI Fariborz, GHAHREMAN Ahmad. Effect of ultrasound on the oxidative copper leaching from chalcopyrite in acidic ferric sulfate media[J]. Minerals, 2020, 10(7): 633.
- [19] LI K, LI Q, JIANG T, et al. Thiourea leaching of gold in presence of jarosite and role of oxalate [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2024, 34(1): 322-335.
- [20] 任传裕, 武彪, 尚鹤, 等. 酸性生物预氧化渣硫脲浸金过程动力学[J]. 稀有金属, 2024, 48(11): 1661-1670.
- REN Chuanyu, WU Biao, SHANG He, et al. Kinetics study on gold leaching with thiourea from acid bio-oxidation slag [J]. Chinese Journal of Rere Metals, 2024, 48(11): 1661-1670.
- [21] REN Z, KRISHNAMOORTHY P, SANCHEZ P Z, et al. Catalytic effect of ethylene thiourea on the leaching of chalcopyrite[J]. Hydrometallurgy, 2020, 196: 105410.
- [22] REN Z, CHAO C, KRISHNAMOORTHY P, et al. New perspective on the depassivation mechanism of chalcopyrite by ethylene thiourea [J]. SSRN Electronic Journal, 2022: 4161827.
- [23] 郑粟, 王云燕, 柴立元. 基于配位理论的碱性硫脲选择性溶金机理[J]. 中国有色金属学报, 2005(10): 153-159.
- ZHENG Su, WANG Yunyan, CHAI Liyuan. Mechanism of gold dissolution selectively in alkaline thiourea solutions based on complex theory [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005(10): 153-159.
- [24] 周鹤. 碱性硫脲浸金体系的电化学研究[D]. 北京有色金属研究总院, 2018.
- ZHOU He. Electrochemical studies of gold leaching in alkaline thiourea solutions [D]. General Research Institute for Nonferrous Metals, 2018.
- [25] 宋言, 朱若林, 代泽宇, 等. 类硫脲结构添加剂在电解铜箔制备中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(17): 1245-1249.
- SONG Yan, ZHU Ruolin, DAI Zeyu, et al. Application of thiourea-like additives in preparation of electrolytic copper foils [J]. Electroplating & Finishing, 2022, 41(17): 1245-1249.

Process of synergistic bioleaching of copper sulfide tailings with ethylene thiourea

ZHANG Jiahao^{1,2}, WU Zhenghui³, WANG Meijun^{1,2}, XU Fang^{1,2}, XIE Hongzhen^{1,2}, XU Tangcan^{1,2},
FAN Daoyan^{1,2}

(1. State Key laboratory of Comprehensive Utilization of Low-Grade Refractory Gold Ores, Xiamen 361101, China;

2. Xiamen Zijin Mining and Technology Co., Ltd., Xiamen 361101, China;

3. Longnan Zijin Mining Co., Ltd., Longnan 746005, China)

Abstract: To address the problems of low leaching efficiency and poor adaptability of existing processes for low-grade complex copper sulfide tailings, this study adopts ethylene thiourea (ETU) synergistically with microorganisms for leaching flotation tailings from an overseas enterprise in a ferric sulfate system. The effects of ETU concentration, leaching time, and pulp density on copper leaching efficiency were systematically investigated, along with the decomposition law of ETU and treatment methods for its residues, aiming to eliminate interference with subsequent solvent extraction-electrowinning (SX-EW) processes. The results show that the copper leaching efficiency increases with the rise of ETU concentration and extension of leaching time, while decreasing with the increase of pulp density. Under the optimal conditions (ETU concentration of 200 mg/L, pulp density of 20%, pH=1.5, and leaching at room temperature for 72 h), the copper leaching efficiency reaches 87.32%. Fe^{3+} , Cu^{2+} , and aeration can accelerate ETU decomposition, whereas an acidic environment and sodium hexametaphosphate can stabilize ETU. Residual ETU in the leachate reduces the copper extraction rate from 95% to 38% and causes nodulation on electrodeposited cathode copper. Complete removal of ETU and elimination of its impact on subsequent processes can be achieved through aeration treatment. This study provides key process parameters and technical support for the efficient treatment of similar complex copper sulfide tailings.

Key words: copper sulfide tailings; bioleaching; ethylene thiourea (ETU); synergistic leaching; solvent extraction-electrowinning (SX-EW); aeration treatment

中国五矿“十五五”首个重大投资项目博茨瓦纳科马考铜矿扩建项目开工

2月6日,中国五矿博茨瓦纳科马考铜矿扩建项目开工仪式在博茨瓦纳马翁举行。该项目是中国五矿“十五五”时期第一个开工的重大投资项目,也是第一个重大资源扩产项目。

中国五矿集团有限公司(以下简称“中国五矿”)副总经理徐基清表示,中国五矿收购科马考矿山以来,通过管理整合与工艺优化,已实现稳定运营并取得良好效益。本次扩建项目总投资近10亿美元,建成后年产铜金属量约13万吨、伴生银超过400万盎司,年矿石处理量将超过800万吨,预计年产值可达14亿美元,约占博茨瓦纳国内生产总值的7%。该项目将严格遵守国际采矿标准,深化本地化运营,通过创造就业、技能培训和支

持本地企业发展,切实履行社会责任,实现企业与社区共同成长。扩建项目主要包括新建采矿系统、现代化选矿厂及相关配套设施。该项目建成后,科马考矿山将形成集多座地下矿山、选矿厂及尾矿库于一体的综合生产体系。

(资料来源:中国有色金属报)