

# 石灰石对低品位铜矿生物堆浸过程中黄铁矿的抑制作用

毋争辉<sup>1</sup>, 王乾坤<sup>1</sup>, 谢洪珍<sup>1</sup>, 伍赠玲<sup>1</sup>, 丘晓斌<sup>2</sup>, 邓莉莉<sup>2</sup>,  
王梅君<sup>1</sup>, 章佳豪<sup>1</sup>, 詹 剑<sup>2</sup>

(1. 厦门紫金矿冶技术有限公司, 福建 厦门 361101; 2. 紫金山金铜矿铜湿法厂, 福建 上杭 364200)

[摘 要] 福建某企业采用“生物堆浸-萃取-电积”的方式处理低品位硫化铜矿, 生产阴极铜。该堆浸工艺为永久堆作业方式, 存在酸、铁过剩问题, 通用的做法是通过末端中和的方式, 将二级萃取后的低铜萃余液中和至 pH 值 7~8, 但该方法因电积液中夹带铁离子浓度较高而降低了电流效率, 而且还存在中和成本高和中和渣堆存的问题。本文为了从源头解决生物堆浸酸、铁过剩问题, 提出在堆浸矿石中混入石灰石矿粒、增加耗酸脉石含量的思路, 并采用不同批次矿石进行了试验, 考察了石灰石配比及喷淋强度对矿石中铜、铁浸出率以及酸耗的影响, 得出以下结论: 随着石灰石配矿比例升高, 吨矿酸耗以及浸渣中黄铁矿含量均依次递增, 表明石灰石配矿可以抑制黄铁矿浸出, 减少体系对外产酸产铁; 增大喷淋强度, 有助于避免 pH 值剧烈变化, 因而可以减少铜、铁离子的水解沉淀, 促进铜、铁的浸出; 石灰石配矿可将浸出体系电位在较长时间内维持在较低区间(450~550 mV vs. Ag/AgCl), 而较低的电位有助于抑制黄铁矿氧化, 减少对外产酸产铁。

[关键词] 生物堆浸; 酸、铁过剩; 石灰石配矿; 黄铁矿; 源头降酸; 喷淋强度; 铜、铁浸出; 体系电位

[中图分类号] TF811; TF803.9 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)04-0057-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.04.008

我国铜矿资源品位低, 采用传统选冶工艺开发能耗大、成本高、环保压力大。国际上兴起的生物堆浸技术给该类资源的开发提供了高效、清洁的利用途径<sup>[1-2]</sup>。福建某低品位硫化铜矿中的含铜矿物以次生铜矿物为主, 采用“生物堆浸-萃取-电积”的方式生产阴极铜。

该企业的堆浸工艺所用矿石含铜 0.2%~0.3%、总硫 3.5%~4.5%、铁 3%~4%, 矿石中含有大量的黄铁矿, 故硫铜物质的量比大于 15; 该堆浸工艺采用较低成本的永久堆作业方式, 即在以前堆浸作业堆的基础上方不断堆叠新矿石, 持续作业喷淋; 在微生物的作用下, 堆浸渣中的黄铁矿持续发生氧化浸出反应; 实际生产作业过程中, 浸出周期超过 1 个月以后, 矿堆从耗酸、铁转变为净产酸和铁,

并随着后续喷淋浸出作业周期延长, 堆场产出的酸和铁量快速增加, 酸过剩量为 2.992 kg/t 矿石<sup>[3-4]</sup>。目前工业上较为通用的做法是通过末端中和的方式, 采用“石灰石+石灰”二段中和将二级萃取后的低铜萃余液中和至 pH 值 7~8, 中和料浆经浓密、溢流作为生产回水, 底流压滤堆存。但该工艺无法从源头降低酸、铁过量, 一方面造成在后续的“萃取-电积”作业中, 因铁的夹带造成电积液中铁离子浓度较高, 进而降低了电流效率(<90%); 另一方面, 过量酸、铁造成末端环保工序的中和成本居高不下, 压缩产品利润空间, 且中和渣占用大量的堆存空间<sup>[5-6]</sup>。

为了从源头解决酸、铁过剩问题, 本研究提出在堆浸矿石中混入石灰石矿粒, 增加矿石中耗酸脉石组成含量, 以期在堆浸过程中从源头减少矿堆产酸、铁量, 扭转当前生产系统指标恶化、中和渣库容不足、末端处理高成本的被动局面。

## 1 试验原理及目的

### 1.1 低品位铜矿生物堆浸原理

生物冶金技术就是利用具有亚铁氧化能力或者

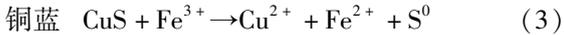
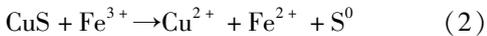
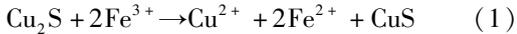
[收稿日期] 2023-02-26

[第一作者] 毋争辉(1988—), 男, 河南焦作人, 硕士, 冶金工程师, 主要从事有色金属湿法冶金领域的工作。

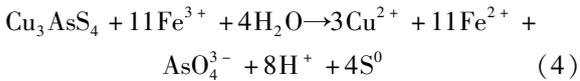
[引用格式] 毋争辉, 王乾坤, 谢洪珍, 等. 石灰石对低品位铜矿生物堆浸过程中黄铁矿的抑制作用[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(3): 57-64.

还原态无机硫氧化能力的嗜酸微生物氧化分解硫化矿石,使得矿石中的金属离子进入溶液,通过后续的富集、分离和提纯,得到最终的金属产品。福建某矿山的含铜硫化矿中,主要成分为辉铜矿、铜蓝和硫砷铜矿,其他硫化矿物主要是黄铁矿。在氧气和水的条件下,各矿物生物氧化原理见式(1)~(5)<sup>[7-8]</sup>。

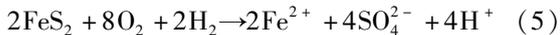
辉铜矿



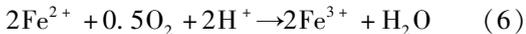
硫砷铜矿



黄铁矿



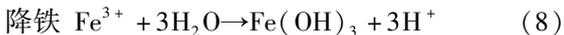
以上反应中,  $\text{Fe}^{3+}$  均为主要的氧化剂,细菌将反应中产生的  $\text{Fe}^{2+}$  通过生物氧化作用重新氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 形成  $\text{Fe}^{3+}$  的循环利用, 见式(6)。



## 1.2 石灰石抑制酸、铁产出原理

堆内添加少量的石灰石作为耗酸脉石,在堆浸过程中,主要反应机理见式(7)~(8)。

除酸



## 2 试验介绍

### 2.1 试验原料及试剂

#### 2.1.1 样品制备与分析

原矿经晾晒干燥后,破碎至 -40 mm,再筛分出 5 个粒级 (-40 + 30 mm、-30 + 20 mm、-20 + 10 mm、-10 + 1 mm 和 -1 mm);各粒级矿样分别进行称重和缩分,得到分析样,待配矿样和备份样。分析

样细磨后送检分析,经加权计算得到原矿主要元素含量。主要元素分析结果表明,原矿 A 含有 Cu 0.31%、Fe 2.38%、S 3.84%;原矿 B 含有 Cu 0.25%、Fe 4.05%、S 5.20%;其中原矿 A 中铜元素含量较高,原矿 B 中的铁、硫元素含量较高。通过表 1~3 物相分析得知,原矿 A 中总硫化铜含量较原矿 B 高出约 58%,原矿 B 中黄铁矿较原矿 A 高出约 81%。表 4 中 MLA 分析结果与前述元素和物相分析结果基本吻合,即原矿 A 含有较多的铜蓝,而原矿 B 含有较多的黄铁矿。

表 1 不同批次原矿的铜物相分析

Table 1 Diagnostic analysis of copper-containing minerals for different batches of ROM copper ores %

样品名称	水可溶铜	稀硫酸可溶铜	总硫化铜	合计
原矿 A	<0.001	0.044	0.30	0.344
原矿 B	<0.001	0.054	0.19	0.244

表 2 不同批次原矿的铁物相分析

Table 2 Diagnostic analysis of iron-containing minerals for different batches of ROM copper ores %

样品名称	磁性铁	硫酸铁	铁矾铁	黄铁矿铁	硅酸铁	合计
原矿 A	0.205	0.56	0.35	2.16	0.037	3.312
原矿 B	0.14	0.25	0.17	3.91	0.057	4.527

表 3 不同批次原矿的硫物相分析

Table 3 Diagnostic analysis of sulfur-containing minerals for different batches of ROM copper ores %

样品名称	单质硫	硫酸盐硫	硫化物硫	明矾硫	合计
原矿 A	0.022	0.62	2.49	1.94	5.072
原矿 B	0.014	1.45	3.88	1.36	6.704

表 4 不同批次原矿的 MLA 分析

Table 4 MLA results for different batches of ROM copper ores %

样品名称	硫砷铜矿	蓝辉铜矿	铜蓝	黄铁矿	褐铁矿	绿泥石	长石
原矿 A	0.08	0.13	0.25	5.43	0.04	0.05	2.78
原矿 B	0.07	0.19	0.13	9.19	0.05	0.05	1.45
样品名称	石英	明矾石	地开石	黝帘石	云母	合计	—
原矿 A	76.03	5.66	7.84	0.14	1.57	100.00	—
原矿 B	75.29	6.12	5.80	0.12	1.28	100.00	—

### 2.1.2 喷淋液

试验所用喷淋液为选冶车间萃余液。萃余液成分随现场生产略有波动,大致范围为: $\text{Cu}^{2+}$  0.5 ~ 0.8 g/L,  $\text{Fe}^{3+}$  6 ~ 8 g/L,  $\text{Fe}^{2+}$  0.25 ~ 0.40 g/L,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  8 ~ 10 g/L。萃余液氧化还原电位为 650 mV ~ 700 mV vs. Ag/AgCl。取用新萃余液时,取样分析  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}_{\text{总}}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度。

### 2.1.3 其他试剂

本试验所用浓硫酸为工业级浓硫酸,浓度约为 95%。以现场生产用水和工业浓硫酸配制成 50% 的硫酸溶液,用于后续试验调节 pH 值。

## 2.2 试验设备及分析方法

试验设备如图 1 所示。试验柱高 2 m, 直径 30 cm。试验柱放置在托盘内, 试验柱和托盘之间铺设有不锈纲纱网, 试验柱和托盘整体安置在支架上。托盘下方设有卡槽, 用于安装引流板。引流板下方放置浸出液桶。试验矿料装柱后, 在矿料表面覆盖一层棉布。喷淋作业时, 蠕动泵将喷淋液桶中的溶液通过软管泵送至试验柱顶部, 溶液透过上层棉布将喷淋液均匀分布在柱面。溶液流经柱内矿石, 最终经引流板收集于浸出液桶中。当溶液循环喷淋时, 将喷淋液桶和浸出液桶交换位置。

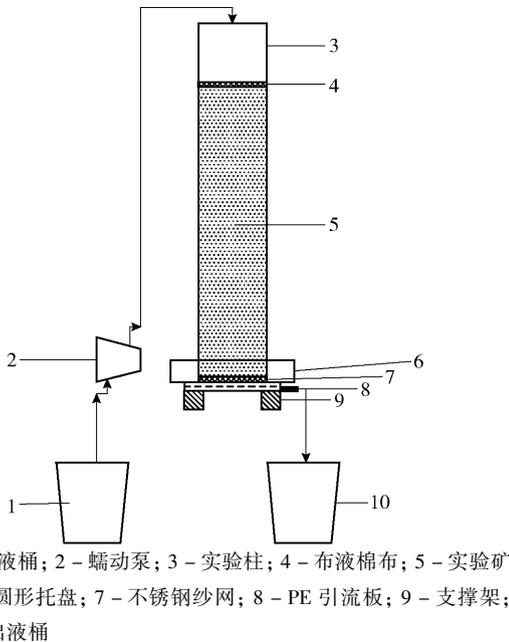


图 1 柱浸试验装备示意图

Fig. 1 Schematic installation of experimental apparatus

喷淋制度模拟现场生产(表 5), 即在试验前期

(第 1 个月), 柱内铜矿快速溶解, 脉石耗酸速度较快, 需连续喷淋; 试验中期(第 2 个月), 铜浸出速率较慢, 改为喷 1 d 停 1 d; 试验后期(第 3 ~ 4 个月), 铜浸出速率进一步降低, 且为提高柱内氧含量, 增加提高浸矿微生物活性, 喷淋制度改为喷 1 d 停 3 d; 试验末期, 改为喷 1 d 停 5 d。停泵前需监测桶内溶液 pH 值和电位, 并取样分析 Cu、Fe、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。在桶内溶液开路、萃取以及中和操作前后, 溶液均需取样分析。

浸出液主要元素浓度, 如 Cu 和 Fe, 采用耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)(PS-6, Baird Co., Deford, 马萨诸塞州, 美国)进行测量分析。pH 值用 pH 计(PhSJ-4A, 上海雷茨公司, 中国上海)测量。氧化还原电位用 Pt 电极测量, 参考 Ag/AgCl 电极(3.0 mol/L KCl)(BPH-221, 大连贝尔公司, 中国大连)。

### 2.3 试验设计

试验设计方案见表 5。为了考察石灰石配矿比例在铜矿堆浸过程中对含铜矿物以及黄铁矿氧化浸出的影响, 对堆浸体系的 pH 值、电位、铜铁浸出率以及吨矿酸耗进行了长期跟踪。

表 5 柱浸试验条件及参数设定

Table 5 Experimental variables and operation parameters of the column leaching tests

试验参数	原矿 A			原矿 B		
	A1 <sup>#</sup>	A2 <sup>#</sup>	A3 <sup>#</sup>	B1 <sup>#</sup>	B2 <sup>#</sup>	B3 <sup>#</sup>
石灰石配矿比/%	0	1	2	0	2	2
喷淋强度/ $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$	7	7	7	12.5	12.5	35
喷淋制度	1 ~ 30 d: 连续喷淋; 30 ~ 60 d: 喷 1 停 1; 60 ~ 120 d: 喷 1 停 3; 120 d 以上: 喷 1 停 5					

首先以原矿 A 为研究对象, 分别配入 0%、1% 和 2% 的石灰石粒(试验柱编号为 A1<sup>#</sup>、A2<sup>#</sup> 和 A3<sup>#</sup>), 喷淋强度均设置为  $7 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。试验期间, A1<sup>#</sup> ~ A3<sup>#</sup> 均采用闭路循环喷淋; 当浸出液  $\text{Cu}^{2+} > 2 \text{ g}/\text{L}$  时, 通过萃取控制浸出液  $\text{Cu}^{2+}$  浓度, 而铁离子浓度不控制; 当  $\text{pH} > 1.8$  时, 补酸调整 pH 值为 1.5 ~ 1.6。

后续考虑到现场通常采用  $50 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  的喷淋强度, 且堆高通常为 8 m, 而本研究采用的柱高为 2 m, 因此喷淋强度相应降低为  $12.5 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ; 同时, 由于现场试验条件限制, 最大喷淋强度只能为  $35 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。因此, 本研究后期为考察喷淋强度对黄铁矿氧化浸出过程的影响, 以原矿 B 为研究对象, 分别配入

0%、2%和2%的石灰石粒,喷淋强度分别为 $12.5 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ 、 $12.5 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ 和 $35 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ (试验编号为B1<sup>#</sup>、B2<sup>#</sup>和B3<sup>#</sup>)。为提供较为充足的氧化驱动力,溶液中需保持合适的三价铁离子浓度,同时为了避免酸铁累积造成溶液离子强度增大而离子活度降低,故B1<sup>#</sup>~B3<sup>#</sup>试验柱采用闭路循环为主,开路为辅的喷淋方式。当体系中铜、铁、酸含量超出设定值,即 $\text{Cu}^{2+} > 2 \text{ g/L}$ ,或 $\text{Fe}^{3+} < 4 \text{ g/L}$ 或 $\text{Fe}_{\text{总}} > 12 \text{ g/L}$ ,或 $\text{H}_2\text{SO}_4 > 14 \text{ g/L}$ 时,则开路溶液,换用新喷淋液。当 $\text{pH} > 1.8$ 时,补酸调整 $\text{pH}$ 值为 $1.5 \sim 1.6$ 。

## 2.4 试验步骤

原矿破碎后筛分出5个粒级(-40+30 mm、-30+20 mm、-20+10 mm、-10+1 mm、-1 mm)并称量,得到各粒级比重分布,且各粒级样品混合均匀待用(表6)。根据每根柱子所需入柱样品总量(约250 kg)以及粒级比重分布,计算并称取各粒级对应矿样。根据表5试验设计,配入不同比例的石灰石粒(试验所用的石灰石粒度为-5 mm,有效CaO含量为55.25%),将各粒级配矿样和石灰石粒混合均匀后,得到对应试验柱的入柱样品。

## 3 试验结果与讨论

### 3.1 原矿A系列柱浸试验

原矿A系列柱浸试验考察周期为396 d,A1<sup>#</sup>~

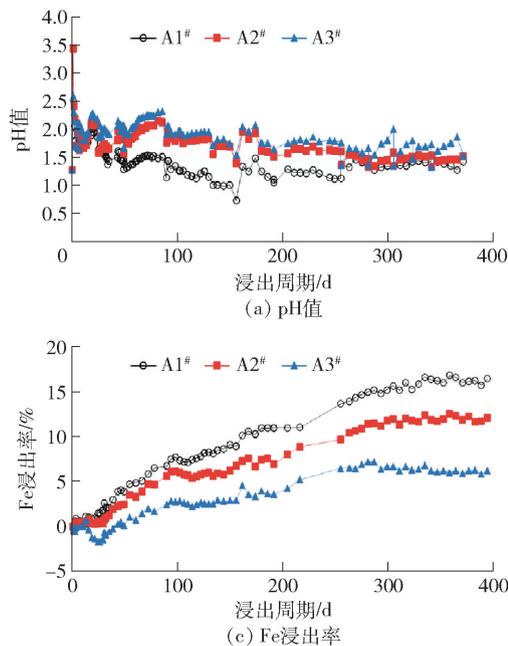


图2 石灰石配矿对原矿A浸出过程的影响

Fig.2 Effect of Blended Limestone on the Leaching Process of Copper Ore A

表6 各批次矿样的粒度分布

Table 6 Particle size distribution of each batch of ore sample

粒度分布/ mm	原矿 A		原矿 B	
	质量/kg	占比/%	质量/kg	占比/%
-40 + 30	727.52	47.80	367.38	25.73
-30 + 20	265.28	17.43	281.80	19.73
-20 + 10	246.41	16.19	259.96	18.20
-10 + 1	161.79	10.63	402.32	28.17
-1	121.00	7.95	116.58	8.16
合计	1 522.12	100.00	1 428.04	100.00

A3<sup>#</sup>试验柱的 $\text{pH}$ 值、吨矿酸耗、铁浸出率和铜浸出率变化情况如图2所示。

1) 溶液 $\text{pH}$ 值变化。如图2(a)所示,在整个浸出周期内,空白参照试验柱(A1<sup>#</sup>)的 $\text{pH}$ 值始终低于1%和2%石灰石配矿试验柱(A2<sup>#</sup>和A3<sup>#</sup>)。试验后期,随着石灰石粒的消耗,A2<sup>#</sup>试验柱的 $\text{pH}$ 值变化趋缓,不再出现剧烈振荡,而A3<sup>#</sup>试验柱的 $\text{pH}$ 值仍缓慢上升,说明柱内依然有部分未消耗的石灰石粒,需通过补酸调节 $\text{pH}$ 值。

2) 吨矿酸耗变化。如图2(b)所示,随着石灰石配矿比例上升,A1<sup>#</sup>~A3<sup>#</sup>试验柱的吨矿酸耗依次显著增加。浸出130 d,A1<sup>#</sup>试验柱的吨矿酸耗开始由

正转负(-0.02 kg/t),说明体系开始对外净产酸; A2<sup>#</sup>和 A3<sup>#</sup>试验柱对应的吨矿酸耗依然为正,且持续升高,说明柱内依然有部分未消耗的石灰石粒。浸出396 d,配入柱内的石灰石矿依然发挥着控酸作用。

3) 铁浸出率变化。如图2(c)所示,随着石灰石配矿比例上升,A1<sup>#</sup>~A3<sup>#</sup>试验柱的铁浸出率依次显著降低。值得注意的是,在A3<sup>#</sup>试验柱试验初期,配入的石灰石粒快速大量消耗了溶液中的酸,造成pH值剧烈上升,三价铁离子水解沉淀进入渣相,因而A3<sup>#</sup>试验柱溶液中的铁离子浓度不升反降,铁浸出率为负。通过补酸调整pH值,以及后续石灰石粒的中和速率的放缓,A3<sup>#</sup>试验柱铁浸出率缓慢上升,但整个浸出周期内始终低于A1<sup>#</sup>和A2<sup>#</sup>试验柱的铁浸出曲线。

4) 铜浸出率变化。如图2(d)所示,A1<sup>#</sup>~A3<sup>#</sup>试验柱的铜浸出曲线彼此贴近,变化趋同,差异不明

显。浸出前期铜浸出率快速上升,后期浸出速率放缓。浸出396 d后,A2<sup>#</sup>和A3<sup>#</sup>试验柱的铜浸出率略微低于A1<sup>#</sup>试验柱。

经渣液合计,浸出396 d,A1<sup>#</sup>~A3<sup>#</sup>试验柱的铜浸出率分别是53.00%、48.58%和51.65%,铁浸出率分别为16.31%、12.11%和6.39%,吨矿酸耗分别为-1.04 kg/t、4.07 kg/t和6.97 kg/t。从最终的浸出结果可见,随着石灰石配矿比例的升高,铁浸出率依次降低,而吨矿酸耗依次升高,说明石灰石配矿有利于减少体系对外产酸产铁。虽然石灰石配矿对矿石中铜浸出率产生了一定延后影响,但A1<sup>#</sup>~A3<sup>#</sup>试验柱之间的铜浸出率差距较小(1.35%~4.42%),随着浸出周期的延长,有望进一步缩小。

### 3.2 原矿 B 系列柱浸试验

原矿 B 系列柱浸试验考察周期为132 d,B1<sup>#</sup>~B3<sup>#</sup>试验柱的pH值、吨矿酸耗、电位、亚铁浓度、铁浸出率和铜浸出率变化情况如图3所示。

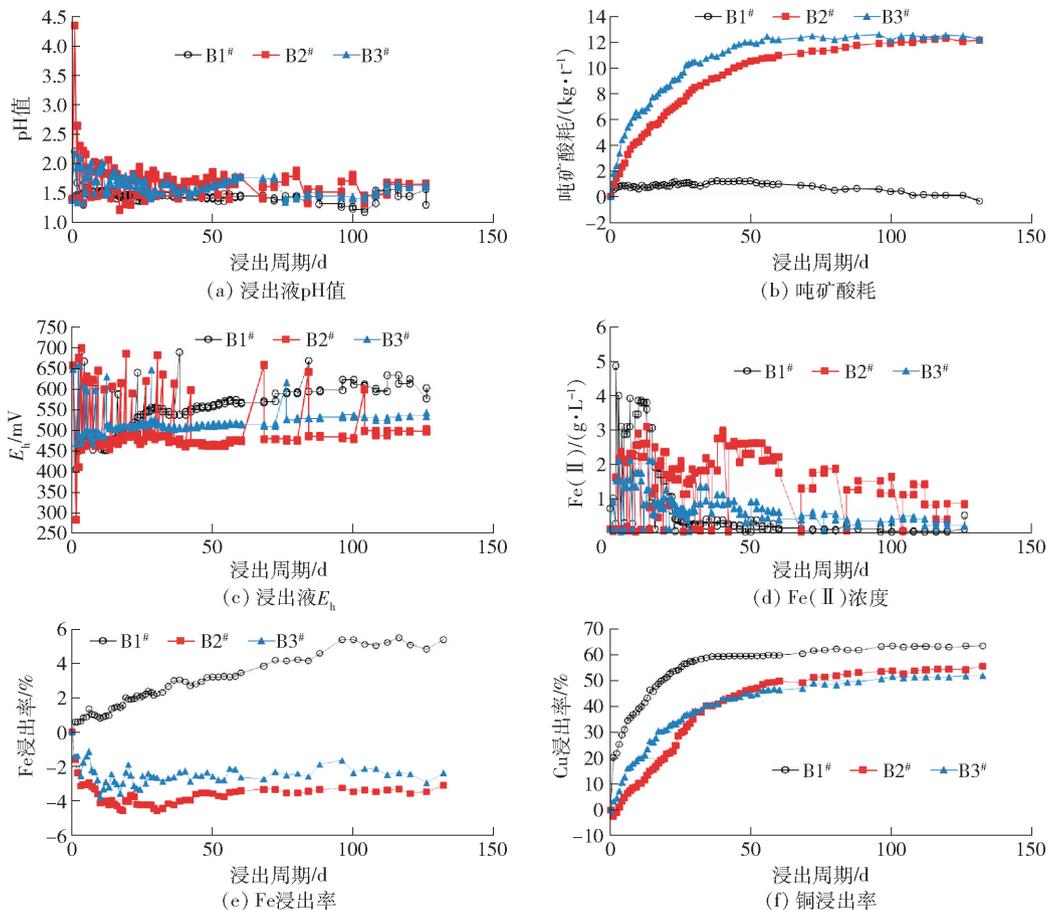


图3 石灰石配矿比例以及喷淋强度对原矿 B 浸出行为的影响

Fig.3 Effect of Blended Limestone on the Leaching Process of Copper Ore B

1) 溶液 pH 值的变化。如图 3(a) 所示, B1<sup>#</sup> 试验柱未配入石灰石矿, 喷淋周期内溶液 pH 值变化相对平缓, 稳定在 1.35 ~ 1.55; 即使喷淋第 1 d 酸耗较高, 但浸出液中仍含有约 6 g/L 的自由酸。与 B1<sup>#</sup> 试验柱相比, B2<sup>#</sup> 试验柱由于配入了 2% 的石灰石, 喷淋液中的酸被快速大量消耗, 导致浸出液 pH 值升高过快, 喷淋第 1 d, B2<sup>#</sup> 试验柱浸出液中自由酸浓度低于 1 g/L, 三价铁离子出现水解沉淀, 因此, 试验初期需频繁开路换液维持浸出体系酸浓度和三价铁离子浓度。与 B2<sup>#</sup> 试验柱相比, B3<sup>#</sup> 试验柱同样配入 2% 石灰石矿, 但采用较高的喷淋强度 35 L/m<sup>2</sup>·h, 在单位时间提供了更多的酸, 避免浸出液的 pH 值出现较大变化, 喷淋第 1 d, B3<sup>#</sup> 试验柱浸出液中自由酸浓度为 2.4 g/L, 高于 B2<sup>#</sup> 试验柱。石灰石配矿在浸出初期可引起浸出液 pH 值发生较大变化, 但随着石灰石矿的消耗, 浸出液 pH 值变化趋缓, 溶液中 Fe<sup>3+</sup> 离子水解量减少, 浸出液开路次数减少。

2) 吨矿酸耗的变化。如图 3(b) 所示, B1<sup>#</sup> 试验柱的吨矿酸耗在初期较快上升, 后期较长时间基本保持不变, 此时柱浸体系内的脉石耗酸与硫化矿产酸达到动态平衡状态。自浸出第 72 d 起, 吨矿酸耗持续下降, 说明体系酸平衡朝着产酸方向偏移。当浸出 132 d 时, 吨矿酸耗为负 (-0.33 kg/t), 柱浸体系对外表现为净产酸。B2<sup>#</sup> 和 B3<sup>#</sup> 试验柱在浸出初期吨矿酸耗持续稳定上升, 由于较高的喷淋强度使得单位时间内与石灰石中和反应的酸量较多, 因此 B3<sup>#</sup> 试验柱的吨矿酸耗高于 B2<sup>#</sup> 试验柱。浸出后期, 随着石灰石的消耗, B2<sup>#</sup> 和 B3<sup>#</sup> 试验柱之间的吨矿酸耗逐步接近, 浸出 100 d 起两者差距小于 5%, 认为基本一致。浸出 132 d 时, B1<sup>#</sup>、B2<sup>#</sup> 和 B3<sup>#</sup> 试验柱的吨矿酸耗分别是 -0.33 kg/t、12.13 kg/t 和 12.21 kg/t。根据酸碱反应计算可知, 此时 B2<sup>#</sup> 试验柱和 B3<sup>#</sup> 试验柱已分别消耗 64% 和 65% 的石灰石量。

3) 溶液电位和亚铁离子浓度的变化。初始喷淋液的氧化还原电位为 673 mV, Fe<sup>3+</sup> 离子浓度为 6.71 g/L, Fe<sup>2+</sup> 离子浓度为 0.25 g/L。如图 3(c) 和 (d) 所示, 经过 1 d 喷淋, B1<sup>#</sup> 试验柱浸出液的氧化还原电位降至 448 mV, Fe<sup>3+</sup> 离子浓度降至 2.42 g/L, Fe<sup>2+</sup> 离子浓度升至 4.85 g/L。浸出后期, 浸矿反应速率放缓, Fe<sup>2+</sup> 生成量减少 (< 0.1 g/L); 在微生物的持续氧化作用下, Fe<sup>2+</sup> 离子逐渐被氧化为 Fe<sup>3+</sup> 离子。浸出 132 d, 溶液电位缓慢上升至 602 mV。

不同于 B1<sup>#</sup> 试验柱, 浸出 1 d 后, B2<sup>#</sup> 和 B3<sup>#</sup> 试验柱的电位分别降至 281 mV 和 468 mV, Fe<sup>3+</sup> 离子浓度分别降至 0.21 g/L 和 3.07 g/L, Fe<sup>2+</sup> 离子浓度分别降至 0.03 g/L 和 0.90 g/L。并且 B2<sup>#</sup> 和 B3<sup>#</sup> 试验柱的总铁浓度均低于 B1<sup>#</sup> 试验柱, 说明此时存在铁离子水解沉淀。在三价铁水解、浸矿反应、微生物氧化和喷淋强度的综合作用下, 浸出 132 d 内, 浸出液电位维持在较低区间, 分别为 450 ~ 500 mV 和 500 ~ 550 mV; B2<sup>#</sup> 和 B3<sup>#</sup> 试验柱的 Fe<sup>2+</sup> 浓度均处于较高水平, 分别为 1 ~ 2 g/L 和 0.5 ~ 1 g/L。

4) 铁浸出率变化。如图 3(e) 所示, 随着浸出时间的延长, B1<sup>#</sup> 试验柱浸出液中的总铁浓度持续上升, 铁浸出率持续增长。B2<sup>#</sup> 和 B3<sup>#</sup> 试验柱在考察周期内铁浸出率持续为负, 说明 2% 石灰石配矿可以显著抑制铁浸出。较强的喷淋强度 (35 L/m<sup>2</sup>·h) 使 B3<sup>#</sup> 试验柱溶液中的酸保持较高浓度水平, 铁水解量较低, 故其铁浸出率高于 B2<sup>#</sup> 试验柱。浸出 132 d 时, B1<sup>#</sup> ~ B3<sup>#</sup> 试验柱的铁浸出率分别为 5.85%、-3.76% 和 -2.86%。

5) 铜浸出率变化。如图 3(f) 所示, 由于矿石中的蓝辉铜矿较易浸出, 因此 B1<sup>#</sup> 试验柱的铜浸出率在浸出初期快速上升, 浸出第 1 d, B1<sup>#</sup> 试验柱的铜浸出率高达 20% 左右。由于溶液中 Fe<sup>3+</sup> 离子发生水解, B2<sup>#</sup> 和 B3<sup>#</sup> 试验柱浸出初期体系氧化剂不足, 硫化铜矿的氧化反应速率较慢, 铜浸出率低于 B1<sup>#</sup> 试验柱。特别是 B2<sup>#</sup> 试验柱, 在较低的喷淋强度下, pH 值变化更为剧烈, 造成铜离子浓度不增反降, 溶液中有少量铜离子水解。通过开路或补酸操作, 维持各柱浸体系离子浓度在合适范围内, 因此随着浸出反应继续, 铜浸出率持续上升, 说明水解沉淀的铜离子经溶解又返回了溶液体系。浸出 132 d 时, 铜浸出率分别为 63.63%、55.15% 和 51.22%。考察周期内, 2% 的石灰石配矿一定程度上延缓了含硫化铜矿的浸出, 较强的喷淋强度有助于硫化铜矿的浸出。

## 4 原矿和浸渣的 MLA 矿物组成分析

为获得石灰石配矿对浸渣物相的影响, 对浸渣进行了 MLA 定量分析, 结果如表 7 所示, 结合表 4 中原矿 MLA 结果, 分析得出以下结论。

1) 黄铁矿含量的变化。A1<sup>#</sup> ~ A3<sup>#</sup> 试验柱内浸渣的黄铁矿含量随石灰石配矿比例上升而微弱增

表7 各试验柱浸渣 MLA 分析结果

Table 7 Summary of the MLA analysis results of different column leaching residues

组分	A 矿			B 矿		
	A1 <sup>#</sup> 浸渣	A2 <sup>#</sup> 浸渣	A3 <sup>#</sup> 浸渣	B1 <sup>#</sup> 浸渣	B2 <sup>#</sup> 浸渣	B3 <sup>#</sup> 浸渣
硫铜矿	0.03	0.02	0.04	0.10	0.03	0.08
蓝辉铜矿	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.02
铜蓝	0.18	0.18	0.12	0.07	0.14	0.08
黄铁矿	4.63	4.85	4.90	7.92	8.71	8.92
褐铁矿	0.03	0.02	0.03	0.04	0.11	0.07
单质铁	<0.01	—	0.02	—	0.04	—
方解石	—	0.03	0.10	—	0.03	0.01
白云石	—	0.10	0.18	—	0.04	0.01
绿泥石	0.05	0.07	0.05	0.07	0.12	0.03
长石	1.81	2.46	1.52	1.19	1.32	0.99
石英	77.24	74.88	76.74	72.02	71.17	74.67
明矾石	9.74	8.98	9.47	12.16	12.78	10.91
地开石	4.77	6.73	5.67	4.75	4.13	2.95
黝帘石	0.10	0.04	0.05	0.13	0.03	0.01
云母	1.19	1.31	0.87	1.19	0.91	0.86
合计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

加; B2<sup>#</sup> ~ B3<sup>#</sup> 试验柱中浸渣的黄铁矿含量也高于 B1<sup>#</sup> 试验柱。A 矿与 B 矿的柱浸试验观察结果基本一致, 无论喷淋强度大小, 石灰石配矿均可一定程度上抑制黄铁矿浸出, 减少体系产酸产铁, 该结果与较低的铁浸出率和较高的吨矿酸耗结果相对应, 也与国外采用石灰石配矿抑制黄铁矿浸出的相关研究结论较为一致<sup>[9-10]</sup>。

2) 褐铁矿含量的变化。与 B1<sup>#</sup> 试验柱浸渣相比, B2<sup>#</sup> 和 B3<sup>#</sup> 试验柱浸渣中褐铁矿含量较高, 原因可能是浸出过程中存在部分 Fe<sup>3+</sup> 离子水解沉淀, 造成其铁浸出率较低, 因而减少了体系对外产铁。但随着浸出周期的延长, 柱内硫化矿物的氧化持续进行, 体系 pH 值逐渐降低, 如原矿 A 系列试验所示, 柱内水解沉淀的褐铁矿返溶, 因而原矿 A 各试验柱内的褐铁矿含量没有明显差别。

3) 蓝辉铜矿含量的变化。原矿 A 系列试验各试验柱内均未发现蓝辉铜矿, 猜测由于该系列试验的浸出周期长达 396 d, 柱内的蓝辉铜矿基本都转化为铜蓝等较难浸出的含铜矿物。与 B1<sup>#</sup> 试验柱相比, B2<sup>#</sup> 和 B3<sup>#</sup> 试验柱浸渣中均剩余有少量蓝辉铜

矿, 分析认为, 132 d 浸出周期较短, 石灰石配矿造成浸堆内有少量蓝辉铜矿未完全反应, 这与其较低的铁浸出率相对应。若延长浸出周期, 柱内的蓝辉铜矿有望进一步浸出或转化为铜蓝等矿物。

4) 铜蓝含量的变化。原矿 A 中的铜蓝初始含量高于原矿 B, 并且原矿 A 系列试验柱浸的浸渣中剩余铜蓝含量 (0.12% ~ 0.18%) 也高于原矿 B 系列试验柱浸的浸渣 (0.07% ~ 0.14%)。有研究指出, 随着铜离子的溶出, 原辉铜矿中的铜硫比逐渐降低, 当转化为铜蓝时, 浸出速率降低<sup>[11-12]</sup>, 对于铜蓝含量较高的试验柱, 其对应的铜浸出率也较低。试验中 A1<sup>#</sup> 和 B1<sup>#</sup> 试验柱为不同原矿系列柱浸试验的空白参照, 但 A1<sup>#</sup> 试验柱在浸出 396 d 时的铜浸出率为 53.00%, 显著低于 B1<sup>#</sup> 试验柱在 132 d 时的铜浸出率 63.63%, 验证了上述结论。

## 5 结论

针对低品位铜矿在生物堆浸过程产生过量酸和铁的问题, 本研究在配矿过程中加入了石灰石, 并对配矿量和喷淋强度做了不同参数的试验, 考察其对浸出液 pH 值、黄铁矿含量及浸出体系电位的影响, 得出以下结论。

1) 随着柱浸堆中的石灰石配矿比例升高, 对应石灰石配矿柱的吨矿酸耗以及浸渣中黄铁矿含量均依次递增, 而对应的铁浸出率显著递减, 说明石灰石配矿可以减少体系对外产酸产铁。

2) 增大喷淋强度, 有助于避免 pH 值剧烈变化, 因而可以减少铜、铁离子的水解沉淀, 促进铜、铁浸出。

3) 试验观察到, 石灰石配矿可将浸出体系电位在较长时间内维持在较低区间 (450 ~ 550 mV vs. Ag/AgCl), 而较低的电位有助于抑制黄铁矿氧化, 减少对外产酸产铁。

### [参考文献]

- [1] 尹升华, 王雷鸣, 吴爱祥, 等. 我国铜矿微生物浸出技术的研究进展[J]. 工程科学学报, 2019, 41(2): 143-158.  
YIN Shenghua, WANG Leiming, WU Aixiang, et al. Progress of research in copper bioleaching technology in China[J]. Chinese Journal of Engineering, 2019, 41(2): 143-158.
- [2] 尹升华, 吴爱祥, 王洪江, 等. 微生物浸出低品位矿石技术现状与发展趋势[J]. 矿业研究与开发, 2010, 30(1): 46-49.  
YIN Shenghua, WU Aixiang, WANG Hongjiang, et al. Current status and present situation and developing trend of low-grade ore bioleaching technology [J]. Mining R&D, 2010, 30(1):

- 46-49.
- [3] 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): 338-343.  
WEN Jiankang, RUAN Renman, ZHOU Laichang, et al. Analysis of acid balance in the bioleaching process of Zijinshan Copper Mine [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, 32(3): 338-343.
- [4] 温建康, 阮仁满, 周峨, 等. 蓝辉铜矿的细菌氧化浸出研究[J]. 稀有金属, 2007, 31(6): 818-823.  
WEN Jiankang, RUAN Renman, ZHOU E, et al. Study on bacterial oxidation leaching of digenite [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(6): 818-823.
- [5] 朱秋华, 褚仁雪, 张蓉, 等. 膜分离技术处理紫金某铜矿含铜酸性废水[J]. 有色冶金设计与研究, 2011, 32(2): 45-47.  
ZHU Qiuhua, CHU Renxue, ZHANG Rong, et al., Treatment of copper-bearing acid mine drainage from a certain copper mine in Zijin with membrane separation technology [J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2011, 32(2): 45-47.
- [6] 朱秋华, 方荣茂, 张玲文, 等. 紫金山含铜酸性废水治理工业实践[J]. 现代矿业, 2014(3): 92-95.  
ZHU Qiuhua, FANG Rongmao, ZHANG Lingwen, et al. Commercial application of treatment for copper contained acid drainage from Zijinshan [J]. Modern Mining, 2014(3): 92-95.
- [7] 路殿坤, 蒋开喜, 王春. 辉铜矿和铜蓝的浸出机理研究[J]. 有色金属, 2002, 54(3): 31-35.  
LU Diankun, JIANG Kaixi, WANG Chun. Study on the leaching mechanism of chalcocite and covellite [J]. Nonferrous Metals, 2002, 54(3): 31-35.
- [8] 伍赠玲. 硫砷铜矿浸出动力学研究现状[J]. 湿法冶金, 2018, 37(5): 349-355.  
WU Zengling. Research situation on leaching kinetics of enargite [J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(5): 349-355.
- [9] F. Pagnanelli, C. Cruz Viggi, L. Toro. Acid mine drainage attenuation by inhibition of pyrite bioleaching using limestone and olive pomace [J]. Chemistry and Ecology, 2012, 28(3): 293-303.
- [10] Elsa Nyström, Hanna Kaasalainen, Lena Alakangas. Prevention of sulfide oxidation in waste rock by the addition of lime kiln dust [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019(26): 25945-25957.
- [11] 路殿坤, 蒋开喜, 王春, 等. 低品位次生硫化铜矿的细菌浸出研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2002(5): 2-5.  
LU Diankun, JIANG Kaixi, WANG Chun, et al. The research of bioleaching low grade secondary copper sulphide ore [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2002(5): 2-5.
- [12] Yu Shichao, Yang Baojun, Fang Chaojun, et al. Dissolution mechanism of the oxidation process of covellite by ferric and ferrous ions [J]. Hydrometallurgy, 2021, 201(3-4): 105585.

## Inhibitory effect of limestone on pyrite during bio-heap leaching of low-grade copper ore

WU Zhenghui<sup>1</sup>, WANG Qiankun<sup>1</sup>, XIE Hongzhen<sup>1</sup>, WU Zengling<sup>1</sup>, QIU Xiaobin<sup>2</sup>, DENG Lili<sup>2</sup>,  
WANG Meijun<sup>1</sup>, ZHANG Jiahao<sup>1</sup>, ZHAN Jian<sup>2</sup>

(1. Xiamen Zijin Mining & Metallurgy Technology Co. Ltd., Xiamen 361101, China;

2. Hydrometallurgy Plant of Zijinshan Gold & Copper Mine, Shanghang 364200, China)

**Abstract:** A low-grade copper sulfide ore was treated by bio-heap leaching-extraction-electrowinning method to produce cathode copper in a Fujian enterprise. The heap leaching process applies a permanent heap operation mode, generating a problem of excess acid and iron. The common practice is to neutralize the low copper raffinate after secondary extraction to a pH 7-8, however, this method reduces the current efficiency due to the high carry-over iron ions in the electrowinning solution, and also generates problems of high neutralization cost and neutralization residue storage. In order to solve the problem of excess acid and iron in bio-heap leaching at source, this paper puts forward the idea of mixing limestone particles into heap leaching ores to increase the content of acid-consuming gangue, and carries out test work with different batches of ores. The effects of limestone content ratio and spray intensity on the extractions of copper and iron, and other parameters were investigated, and the following conclusions were drawn. With the increase of the proportion of limestone ore blending, the acid consumption and the pyrite content in the leaching residue increase, indicating that the limestone can inhibit the leaching of pyrite and reduce the system's external acid production and iron production; increasing the spray intensity is helpful to avoid the drastic change of pH value, thus reducing the hydrolysis precipitation of copper and iron ions and promoting the leaching of copper and iron; limestone blending can maintain the low potential (450~550 mV vs. Ag/AgCl) of the leaching system for a long time, and the lower potential helps to inhibit the oxidation of pyrite and reduce the production of external acid and iron.

**Key words:** bio-heap leaching; excess acid and iron; limestone blending; pyrite; reduce acid at source; spray intensity; copper and iron leaching; system potential