中南大学

博士学位论文

含砷难处理金矿细菌浸出基础理论及工艺研究

姓名：闵小波

申请学位级别：博士

专业：有色金属冶金

指导教师：张传福;钟海云

2000.10.1

摘 要

难处理金矿是我国急待开发利用的宝贵资源。本文以广西金牙含砷难处理金矿为研究对象，开展了难处理金矿细菌氧化的基础理论及工艺研究，其主要内容如下：

系统研究了 Fe^{2+}离子氧化与细菌生长的规律。考察了各种因素对细菌氧化 Fe^{2+}离子的影响，建立了 Fe^{2+}离子浓度变化响应细菌生长的动力学模型：

$$\mu_m t = \ln\frac{\rho-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]}{\rho^0-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]}+\frac{K}{(\rho_b^0/Y)+\rho^0}\ln\frac{\rho^0\{\rho-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]\}}{\rho\{\rho^0-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]\}}$$

该模型确立了 Fe^{2+}离子浓度变化与细菌生长动力学参数 μ_m、K、ρ^0_b/Y 之间的关系。根据实验中 Fe^{2+}离子浓度 ρ 随时间 t 变化，用计算机编程拟合，能快速确定细菌生长动力学参数；另一方面，通过改变细菌生长的动力学参数，可以从理论上预示细菌生长过程中 Fe^{2+}离子的氧化规律。

根据细菌浸出过程的特点，绘制了 $FeAsS-H_2O$ 系、FeS_2-H_2O 系电位-pH 图。将此图与细菌活动电位-pH 图进行有机结合，详细分析了细菌浸出过程中毒砂、黄铁矿溶解及产物生成的热力学。细菌生长环境正好处于矿物氧化溶解的范围，这表明细菌浸出毒砂、黄铁矿在热力学上是可能的。而毒砂、黄铁矿的浸出易于生成元素硫；一旦元素硫生成，由于其进一步氧化存在较高的势垒，如果没有细菌对其直接分解作用，三价铁离子不足以使它进一步氧化。此外，在毒砂、黄铁矿的浸出过程中，可能形成砷酸铁和黄钾铁矾两种沉淀产物。

采用新型矿物粉末微电极及稳态极化、循环伏安现代电化学测试手段，研究了毒砂、黄铁矿的电化学行为。考察了毒砂、黄铁矿的溶解规律。比较了细菌、三价铁离子及浸出过程中表面产物层对毒砂、黄铁矿浸出的影响，细菌的作用降低了黄铁矿的静电位，改变了黄铁矿表面物理化学状态，加快了黄铁矿的氧化；而细菌对毒砂的作用相对较小。在含三价铁的介质中，黄铁矿具有较强的反应惰性。

研究了黄铁矿、毒砂细菌浸出过程中主要参数（相关离子浓度、溶液 pH 值、电位、细菌浓度）变化的不同特点。黄铁矿细菌浸出过程中，溶液 pH 值显著下降，细菌大量吸附在黄铁矿表面，对于毒砂，溶液 pH 值下降平缓，表面吸附细菌较少。采用现代微区检测技术（SEM、EDS、XRD）详细分析了

黄铁矿、毒砂浸出过程中表面性质的变化及最终产物的组成。黄铁矿表面形貌呈现明显的选择性腐蚀特征，且硫优先溶出，浸出后主要产物为黄钾铁矾类物质；而毒砂的腐蚀则在整个表面发生，表现出均匀腐蚀的特点，砷优先溶出，浸出产物为元素硫、砷酸铁和黄钾铁矾。黄铁矿、毒砂细菌浸出过程特性的研究发现黄铁矿、毒砂的氧化分别以细菌的直接作用和间接作用为主。这澄清了许多文献报道的有关矿物细菌浸出的直接机理和间接机理的混乱之争。在此基础上，通过建立黄铁矿、毒砂细菌浸出的能带模型，进一步阐明了细菌浸出的机理。毒砂的腐蚀与三价铁离子产生的空穴注入价带有关；而黄铁矿的腐蚀则主要通过吸附在表面的细菌将由溶解氧产生的空穴注入价带引起。

自行设计并组装了实验室规模的细菌半连续浸出新型流态化床反应器。研究了广西金牙含砷浮选金矿细菌预氧化脱砷-氰化工艺，获得了理想的结果。在 pH 值 2.0、三价铁离子浓度 6.5g/L、矿浆浓度 10%、浸出时间 4 天的条件下，批式流态化细菌浸出的脱砷率为 82.5%，后续金的氰化浸出率为 90%。用 3 个串联的流态化生物反应器对金精矿进行半连续试验，浸出过程中各槽参数表现了较好的稳定性，5-6 天内砷的脱除率为 91%，浸出 3-4 天也可脱除掉 82% 的砷，后续的氰化浸金实验中金的浸出率分别可以达到 92%和 87.5%。研究结果可为含砷难处理金矿细菌浸出的工业实践提供重要依据。

关键词 含砷难处理金矿，氧化亚铁硫杆菌，热力学，矿粉微电极，机理，能带模型，流态化床反应器，半连续浸出

Fundamental and technological studies on bioleaching of refractory arsenical gold concentrates by *Thiobacillus ferrooxidans*

Abstract

Fundamental and technological studies on bioleaching of arsenic-bearing refractory gold concentrates by *T. ferrooxidans* were carried on, with GuanXi JinYa gold concentrates being the developed objective of this research. The main subjects in this dissertation are as follows:

The relationship between the oxidation of ferrous ion and *T. ferrooxidans* growth has been studied systematically. Factors affecting biooxidation of ferrous ion were discussed, a response model for bacterial growth in the substrate containing ferrous ion was also built. It can be expressed as,

$$\mu_m t = \ln\frac{\rho-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]}{\rho^0-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]}+\frac{K}{(\rho_b^0/Y)+\rho^0}\ln\frac{\rho^0\{\rho-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]\}}{\rho\{\rho^0-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]\}}$$

The model shows the variation of ferrous ions concentration with the kinetics parameters of bacterial growth such as μ_m ,K and ρ^0_b/Y. Via the computer simulation to the concentration of ferrous ion during *T.ferrooxidans* growth, the kinetic parameters of the bacterial growth were determined. The model, furthermore, can predict the influences of these parameters on the biooxidation of ferrous ion, with changing the parameter values

According to the aspect of bioleaching process, the potential – pH diagrams for arsenopyrite-water and pyrite-water systems were drawn, with which was combined the potential-pH diagram for *T.ferrooxidans* activity. A thermodynamic behavior for the bioleaching of pyrite and arsenopyrite has been examined. *T.ferrooxidans* is active in the regions for dissolving pyrite and arsenopyrite, so pyrite and arsenopyrite is possible to be bioleached thermodynamically. It is easy to form element sulfur during the leaching of pyrite and arsenopyrite. If there is no direct action of *T.ferrooxidans* on the formed sulfur, it is impossible for ferric ion to dissolve the element sulfur because of existing a high-energy obstacle in the further

oxidation of element sulfur. In addition, the diagrams also turn out that the products called jarosite and scorodite are precipitated in leaching pyrite and arsenopyrite.

A novel microelectrode of the mineral powders was applied to study the electrochemical behaviors of pyrite and arsenopyrite, with linear sweep voltammetry and cyclic voltammetry. Influences of some factors including the bacteria, ferric ion and surface product layers, on electrochemical aspects of pyrite and arsenopyrite dissolution were investigated in detail. *T.ferrooxidans* reduces the rest potential of pyrite electrode, changes its surface physic-chemical state, thereby, accelerates the corrosion rate of pyrite. The effect of *T.ferrooxidans* on arsenopyrite dissolution, however, is weak. In the media containing ferric ion, the plots of cyclic voltammetry show that ferric ion is more difficult to oxide pyrite than arsenopyrite.

The variation of main parameters including ions concentration, pH value, potential and biomass, were examined in bioleaching pyrite and arsenopyrite. The pH value of the solution decreases obviously for pyrite bioleaching, and slightly for arsenopyrite. The most of *T.ferrooxidans* adhere to the surface of pyrite, however, *T.ferrooxidans* is hardly absorbed on the surface of arsenopyrite. The surface properties of pyrite and arsenopyrite and products have been determinated by using modern measurement techniques, such as SEM, EDS and XRD. Pyrite is corroded selectively by *T.ferrooxidans* and the sulfur in pyrite is leached preferentially. The main product for bioleaching pyrite is jarosite. However, the corrosion characteristic of arsenopyrite surface is of uniformity, and arsenic is preferential to be dissolved. Element sulfur, jarosite and scorodite are the primary products in bioleaching pyrite and arsenopyrite. It was also found that pyrite is oxidized mainly through the direct role of *T.ferrooxidans* on it while arsenopyrite is dissolved because of indirect action of the bacteria, which clarifies the confusion on dominant mechanism during the bioleaching of pyrite and arsenopyrite. Based on the above mechanism, a band model for bioleaching pyrite and arsenopyrite was built, by which can explain the bioleaching process clearly. The model shows that the holes, which are provided by ferric ion, inject into the valence band of arsenopyrite to result in the dissolution of arsenopyrite. While the holes injecting into the valence band of pyrite through adhered *T.ferrooxidans* result from dissolved oxygen in the solution.

A novel fluid-bed reactor was designed and installed for bioleaching in a semi-

continues way, by which a process for biooxidation – cyanidation of Guangxi Jinya refractory gold arsenical concentrate was studied. An arsenic extraction rate reaches 82.5% after 4-day batch biooxidation of the concentrate under the optimized condition of pH 2.0, ferric ion concentration 6.5 g/L and pulp density 10%. And leaching rate of gold in the following gold cyanidation is over 90%. The parameters of three series fluid-bed reactors exhibit stability during the semi-continues bioleaching of the concentrate. Arsenic in the concentrate can be got rid of 91% after 6-day leaching. Even after 4 days, 82% of arsenic extraction rate was still obtained. The recovery rates of gold are 92% and 87.5% respectively in cyaniding the above bioleached sludges. The results will provide a base for further commercial production of gold development.

Keywords: refractory arsenical gold concentrate, *T.ferrooxidans*, thermodynamics, micro-electrode of mineral powder, oxidation mechanism, band model, fluid-bed reactor, semi-continuous bioleaching.

前言

1947 年柯麦尔（Colmer）[1]从煤矿酸性矿坑水中分离出可以分解硫化矿物的氧化亚铁硫杆菌（Thiobacillus ferrooxidans）到现在，短短五十年间，细菌氧化技术已从一种不甚引人注目的方法发展成为具有良好应用前景的生产工艺，利用它来处理的硫化金属矿达 19 种之多[2]。细菌浸出是目前公认的费用低、生产效率高、安全且对环境无害的方法。

随着氧化矿等易处理金矿资源日趋枯竭，难处理金矿资源已经引起了各国注意和重视，但是它不像易处理金矿那样，通过重选和直接氰化等传统工艺有效提取金；难处理金矿中金以显微或次显微状态被包裹于载体硫化矿物中，要想提取金首先必须进行预处理将载体硫化矿物分解。分解硫化矿物传统预处理方法火法焙烧不令人满意，污染大、环保控制费用高。随着社会可持续发展对环保提出越来越高的要求，业已采用的生产处理工艺已逐渐失去了它原有的技术和经济优势。与此相应，新的技术和方法得到了极大的发展，其中比较引人注目的是无污染的细菌氧化技术。当前世界上约有 20%的难处理金矿加工厂选择细菌氧化流程[3]，使其成为了继火法焙烧、加压氧化后第三代难处理金矿预处理的主要方法。1986 年南非菲尔维（Fairview）金矿建成世界上第一座具有工业规模的细菌氧化提金厂[4]，大大增强了人们对该工艺应用前景的信心。到目前为止，细菌氧化技术已在诸如巴西的桑本托、澳大利亚的维鲁纳、澳大利亚的哈伯拉兹、肯尼亚加纳的阿散蒂、澳大利亚的犹安米等十几家工厂获得应用[4,5,6,7]。据估计，1988 年用细菌氧化法得到的金的价值约为 5 千万美元，1998 年，这个数值达到 2 - 3 亿美元[3]。虽然如此，难处理金矿细菌氧化技术仍然不够成熟，尚有许多基本问题需要进一步深入研究，特别在国内是如此。

近十几年来我国黄金产量得到了较快增长，但并未改变生产工艺落后的局面。我国难处理金矿资源，分布广泛，储量丰富，但生产技术水平低，与国外相比有相当大的差距，还没有有效的方法可供利用[8]。细菌氧化技术作为难处理金矿预处理方法，为我国难处理金矿资源早日开发利用提供了一条有效的途径，加强该领域的基础及工艺研究对我国黄金工业的持续发展无疑意义深远。

第一章 概论

本章概述了国内外得到广泛应用的几种难处理金矿预处理方法的基本原理、过程及主要优缺点，并对这几种方法进行了技术经济比较；重点介绍了有关细菌氧化技术研究开发现状，确定了本研究思路。

1.1 难处理金矿预处理研究现状

1.1.1 难处理金矿分类

所谓难处理金矿是指在正常磨矿情况下，采用传统的氰化法直接提金得不到满意金的浸出率的矿石和精矿，其氰化浸金率通常小于 80%[9]。根据其难处理的原因不同，主要有以下三大类[10, 11]：

（1） 微细浸染型金矿。这类金矿通常采用常规氰化法直接氰化，金提取率低于 40%，属于极难处理金矿。金矿物粒度非常细小，金以显微或次显微甚至晶格金的形式分散（浸染）于毒砂、黄铁矿等硫化矿物中[12,13]，从而阻止了金粒与浸金试剂有效接触，妨碍了金的浸出。

（2）碳质金矿。该类金矿中含有一定数量的有机碳及无机碳，金浸出时，除了金转入溶液的氰化过程外，还存在溶液中的金氰络合物被碳质物吸附而产生的“劫金作用[14]”，使得已浸出的金重新回到浸渣中，影响金的浸出。含碳质物的吸附能力在程度上有差别，有的含碳矿石具有很高的吸附能力，而有的吸附活性相对较弱，因而对氰化影响相对较小。

（3）复杂多金属硫化矿型金矿。许多金矿常与铜、锌、锑、汞等硫化矿物及其氧化矿物共生，而这些复杂多金属硫化矿难以经济地分选出单一硫化精矿。氰化时，这些多金属硫化矿物多不稳定，会与氰化物作用消耗大量的氰化物、氧和碱[15]，直接氰化效果差。

通常适合用细菌氧化处理的难处理金矿主要是第一大类，最常见的就是含砷的毒砂、黄铁矿型金矿。

1.1.2 难处理金矿预处理主要方法

对于难处理金矿，通常需要在浸金工序前进行氧化预处理，打开包裹金以及消除有害杂质对后续提金的影响[9]。目前应用及研究最普遍的预处理方法主要有焙烧法、加压氧化及细菌氧化法。

（1） 焙烧法

焙烧法是处理难浸金矿常用的预处理方法之一，其应用已有 70 多年历史。焙烧的主要目的是使包裹金的硫化物分解，砷、硫氧化挥发，形成多孔的、渗透性好的焙砂[16]，为下一步提金创造良好的条件。

黄铁矿、毒砂在氧化焙烧过程中总反应为[16, 17]：

$$3FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 8SO_2 \quad (1\text{-}1)$$

$$2FeAsS + 5O_2 \longrightarrow As_2O_3 + Fe_2O_3 + 2SO_2 \quad (1\text{-}2)$$

对于含砷难处理金矿，大都采用两段焙烧工艺。第一段焙烧在较低温度（550-650℃）及有限空气量条件下进行，以利于脱砷，焙烧产生的低砷焙砂主要由磁铁矿（Fe_3O_4）组成，其反应为：

$$3FeS_2 + 8O_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + 6SO_2 \quad (1\text{-}3)$$

$$12FeAsS + 29O_2 \longrightarrow 6As_2O_3 + 4Fe_3O_4 + 12SO_2 \quad (1\text{-}4)$$

第二段焙烧则在较高温度（650-700℃）及空气充裕条件下进行，产生多孔的赤铁矿（Fe_2O_3），并使硫完全氧化脱除。

$$4Fe_3O_4 + O_2 \longrightarrow 6Fe_2O_3 \quad (1\text{-}5)$$

焙烧过程中最重要的条件是温度[18]，焙烧温度低于 500℃时，硫化矿物氧化速度慢，氧化不完全，氰化浸金效果不理想；焙烧温度过高，高于 700℃，就会形成相当数量易熔共晶混合物而使局部熔化，导致物料结块，得不到疏松多孔的焙砂，达不到预处理目的，因此焙烧过程需严格控制炉内气氛。正是由于这个原因，国内采用回转窑焙烧工艺的矿山能够正常生产的较少，所产低砷金焙砂二次烧结严重，不能直接氰化浸金，只能将焙砂送其他冶炼厂处理[19]。

焙烧过程中，黄铁矿、毒砂中的硫、砷以 SO_2 、As_2O_3 的形式挥发，若直接排空，环境污染严重。烟尘处理回收系统的建立，加大了生产投资及成本，另外，剧毒 As_2O_3 管理与储存是一个需要考虑的问题。

（2） 加压氧化法

加压氧化技术是从处理镍、锌精矿发展而来，工艺较为成熟。黄金涨价后，人们将其用来处理难处理金矿，其基本原理就是在高温、高压下氧化分解含金硫化矿物，使金粒暴露出来[20]。根据其使用介质不同，可分为酸性加压氧化和碱性加压氧化。

酸性介质中，黄铁矿、毒砂氧化生成可溶的硫酸铁和砷酸，从而达到解离金粒的目的[21]：

$$4FeS_2 + 15O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{高温高压}} 2\,Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4 \quad (1\text{-}6)$$

$$2FeAsS + 2H_2O + 7O_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{高温高压}} 2H_3AsO_4 + Fe_2(SO_4)_3 \quad (1\text{-}7)$$

碱性介质中黄铁矿、毒砂氧化分解后所有铁都留在渣中，而溶液中不仅有硫，还有全部的砷[22]：

$$4FeS_2 + 16NaOH + 15H_2O \xrightarrow{\text{高温高压}} 2Fe_2O_3 + 8Na_2SO_4 + 8H_2O \quad (1\text{-}8)$$

$$2FeAsS + 10NaOH + 7O_2 \xrightarrow{\text{高温高压}} Fe_2O_3 + 2Na_3AsO_4 + 2Na_2SO_4 + 5H_2O \quad (1\text{-}9)$$

国外加压氧化工艺通常是在 160~190℃，1500~2000kpa 氧压下的高压釜中进行[23]。在高温高压的条件下，黄铁矿、毒砂的氧化分解速度快，氧化率高，高压浸出渣氰化时，金的回收率非常高，适合于大型矿山大规模生产。我国难处理金矿资源储量虽然大，但是比较分散，各黄金矿山规模相对较小，完全照搬国外加压氧化技术并不实际，在保证好的氧化效果前提下降低氧化温度和压力以及试剂消耗量，成为了加压氧化工艺发展的主要方向。研究表明，在酸性介质中加入少量硝酸盐[24]，浸出温度和压力可大幅度降低。对矿石进行机械活化处理[25]，也可达到降低温度和压力的效果。中国科学院化工冶金研究所提出以硝酸为介质的催化氧化酸浸新技术[26]，可在较低的温度和压力下操作。采用该法预处理团结沟金精矿时，其工艺条件为：100℃，4 个大气压，浸取液固比 4~5，溶剂含 0.3N H_2SO_4、0.12N HNO_3 及 0.1g/L 木质素磺酸钠，浸取时间 2~3 小时，每吨金精矿耗氧量为 110~140M^3。处理后金的氰化浸出率稳定在 95%以上。由于氢氧化钠价格高，以石灰[27]、氨水[28]为介质的碱性加压氧化法得到了研究。氨性催化氧化[29]贵州丹寨含砷锑汞金精矿时，在氨性溶液中以 Cu^+作催化剂，O_2作氧化剂，在 85℃及 200kpa 操作压力下，将砷矿物氧化，使其中的金游离出来，随后氰化金的浸出率达到 80~87%。中南大学[30]研制了一种常压催化氧化预处理工艺，过程是在有 N_{113} 催化剂的硫酸介质中，利用 MnO_2 来分解毒砂和黄铁矿，控制条件为：100℃、400g/L 硫酸、时间 4 小时。脱砷率可达 95.5%，再用多硫化钠浸出，金的浸出率在 98.5%以上。

尽管加压氧化法是难处理金矿预处理的一种理想的方法，但是加压氧化需要严格控制工艺条件，其反应器高压釜需要昂贵的耐磨、耐腐蚀材料（合金）来制作，反应所需氧气还要专门的制氧车间提供，投资大，生产成本高。

（3） 细菌氧化法

难处理金矿细菌氧化预处理主要是通过细菌及其代谢产物作用来分解载金硫化矿物，达到解离包裹金的目的。通常最适宜氧化分解黄铁矿、毒砂的细

菌是氧化亚铁硫杆菌（Thiobacillus ferrooxidans，简称 T. f 菌），它通过氧化还原态的铁或硫来获得生长繁殖的能量[31]。细菌细胞内含有各种蛋白酶是生物化学反应的催化剂，它的存在大大提高了硫化矿氧化分解速度。如果把硫化矿物简单暴露在没有细菌的水和空气中，细菌氧化速度可比前者的氧化速度提高 50-100 万倍[32]。

通常情况下，人们认为硫化矿细菌氧化出直接作用和间接作用来完成。直接作用是细菌固结在硫化物表面直接参与氧化，完成将电子从硫化物传递到氧过程；间接作用是由细菌生长代谢的产物三价铁参加硫化物的化学氧化，将硫化物分解。

以黄铁矿的细菌浸出为例，氧化亚铁硫杆菌能够直接酶解氧化黄铁矿的晶格，获得它所需的能量[31,33]：

$$4FeS_2 + 15O_2 + 2H_2O \xrightarrow{细菌} 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4 \quad (1\text{-}10)$$

产生的硫酸高铁是一种强氧化剂，可反过来氧化黄铁矿：

$$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 3FeSO_4 + 2S^0 \quad (1\text{-}11)$$

$$FeS_2 + 7Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O \longrightarrow 15FeSO_4 + 2H_2SO_4 \quad (1\text{-}12)$$

产生的硫酸亚铁和元素硫又可以作为能源被氧化亚铁硫杆菌氧化成硫酸高铁和硫酸：

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{细菌} 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \quad (1\text{-}13)$$

$$2S^0 + 2H_2O + 3O_2 \xrightarrow{细菌} 2H_2SO_4 \quad (1\text{-}14)$$

同样，在氧化亚铁硫杆菌作用毒砂的过程中也存在这两种作用，其反应为：

$$4FeAsS + 10O_2 + 2H_2O \xrightarrow{细菌} 4HAsO_2 + 4FeSO_4 \quad (1\text{-}15)$$

$$4FeAsS + 2Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 9O_2 \longrightarrow 4H_3AsO_4 + 8FeSO_4 + 2S^0 \quad (1\text{-}16)$$

$$HAsO_2 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \longrightarrow H_3AsO_4 + 2FeSO_4 + H_2SO_4 \quad (1\text{-}17)$$

细菌氧化是一个常温常压过程，流程简单，操作方便。设备投资少，生产费用较低。没有环境污染问题，具有较高社会效益。

通过细菌及其代谢产物对硫化矿作用，可以有效地消除金矿的难处理性。中国崇阳难处理金矿石含有硫化矿、粘土矿物和碳质矿物。金银含量分别为 4.97g/t 和 0.22g/t。浮选金精矿不进行生物氧化时，即使经过焙烧处理，金回收率也只有 46%强。采用生物氧化方法，利用有效容积为 1 升左右的三个浮选槽进行半连续试验，金的回收率为 76%，余下不能回收的金是同粘土和含碳矿物共生的金[34]。希腊奥林匹亚含砷金精矿化学组成：Fe 38.5%，As 13.1%，Au 27g/t，Ag 36g/t，其主要矿物黄铁矿约占 70%，毒砂约占 30%。直接氰化

金的回收率低于 10%。超过六天的细菌浸出可使 90%的毒砂和 75%的黄铁矿氧化，细菌氧化渣氰化，金的回收率最高可达 90%，而银的回收率较低，不超过 40%[35]。将 Goictick 矿山含金 2.0g/t，银 1.1g/t，硫 0.63%， 砷 14.7%难处理砷黄铁矿磨至小于 74 微米直接氰化， NaCN 浓度为 15g/L 时浸出 48 小时没有金浸出，细磨至小于 38 微米和小于 30 微米氰化，金浸出率分别为 53.2%和 55.3%。在试验室规模条件下细菌预浸出两天后氰化，金的浸出率可达到 97.3%[36]。以硫脲为浸金试剂，且用氧化亚铁硫杆菌生成的硫酸高铁为氧化剂浸出印度某石英片岩中的金，金的浸出率可达 88%[37]。采用细菌浸出法[38]回收品位为 3.2g/t 细粒分散于黄铁矿中的金，矿石先在含有细菌、三价铁、溶解有氧气的硫酸溶液中浸出，浸出后用碱性溶液处理直到流出液 pH 值在 9-10 之间，在细菌和硫代硫酸盐作为浸出药剂的溶液中浸金，最佳浸出条件 12 天内有 80%的金被浸出，金最终提取率取决于前段黄铁矿细菌氧化程度。文献[39]在 45℃用细菌浸出含砷大于 17%的含金毒砂精矿，浸出液中砷浓度达到 25g/L，浸出后有 90%包裹金暴露。

针对细菌浸出反应速度慢的特点，有人利用金属离子[40,41]（Ag^{+}、Cu^{2+}、Bi^{3+}、Co^{2+}、Sn^{2+}等）和表面活性剂[42]来提高细菌浸出速率。基于细菌氧化硫化矿物的间接机理，英国 Davy Mckee 公司和 Cardiff 理工学院联合开发一种称为分离器-发生器的概念设计流程（Separator- Generator Concept），对于容易氧化的含砷金精矿，该方法可以使反应周期缩短三天左右[43,44]。文献[45,46]报导了在直流电势作用下氧化亚铁硫杆菌生长活性，以及某些贱金属硫化物的溶解行为。当采用-500mV(SCE)电势时，可从含有闪锌矿和黄铜矿或黄铁矿的二元混合矿物中，选择性细菌浸出锌。而黄铁矿和黄铜矿的细菌浸出分别在 400mV 和 600mV 正电势下显著增强。

为了能获得足够的生物量来浸出硫化矿，六十年代，研究者将两根铅电极（6V）插入细菌培养槽中，使得细菌产量增加了 6 倍[47]，二十年后，开始用电化学手段还原细菌生长溶液中的 Fe^{3+}离子，产出的细菌浓度是常规培养的 4-11 倍[48,49]，利用这种方法，可以在容量为 45 升的容器中培养出浓度为 9.5×10^{9} 个/毫升的细菌，基本可以达到工业应用要求[50]。

除了以上三种主要预处理方法外，其它预处理方法有：氯气氧化法[51]、硝酸法即尼特鲁克斯（NITROX）[24]和阿瑟诺（ARSENO）法[52]、Caro 酸氧化法[53]、重铬酸钾法[54]、机械化学法[55]、高铁氧化法[56,57]、电氧化法[58]等。

1.1.3 三种主要预处理方法的技术经济评价

表 1-1 对比了细菌氧化法、加压氧化法和焙烧法三种预处理方法的主要技术经济指标。细菌氧化作为一个与加压氧化和焙烧相匹敌的难处理金矿预处理新方法，有其独到之处。

表 1-1 三种主要预处理方法技术经济指标对比[3,59,60]

项目		细菌氧化法	加压氧化法	焙烧法
1.	选择性氧化	是	不是	不是
2.	操作温度	30-80℃	180-220℃	550-880℃
3.	操作介质	酸性介质	酸性或碱性	固体
4.	基建费用	较低	高	高
5.	生产能耗	低	中	高
6.	工艺成熟度	未完全成熟	完全成熟	完全成熟
7.	工业应用比例	20%	40%	40%
8.	操作要求	低	高	中
9.	金的回收率	高	高	较高
10.	工艺副产品	无	无	硫酸、白砒
11.	环境污染	无	无	大气污染
12.	安全与保健	低浓度的毒性化合物	操作危险，低浓度毒性化合物	高浓度砷化合物和二氧化硫

细菌氧化具有选择性[61]。与氧化条件剧烈的预处理方法如焙烧和加压氧化法不同，细菌氧化可以利用不同性质矿物的氧化速度差异达到选择性氧化[62]。在黄铁矿-毒砂型金精矿细菌氧化中，毒砂总是被优先氧化。细菌氧化的这种选择性使得只要部分氧化硫化矿物就可达到相当高的金回收率。细菌还选择性地吸附在硫化矿物的晶界、位错区及某些活性中心区，对矿物进行分解，这些部位往往是次显微金以及“晶格金”富集的地方[63]。细菌氧化的选择性大大减少了矿石中需要氧化的硫量，缩短了细菌氧化的停留时间，节省了搅拌和充气的能量。

细菌氧化对环境友好，它不象焙烧法那样放出有毒二氧化硫和三氧化二砷，细菌浸出液用石灰中和，砷和硫呈碱性的砷酸铁（$FeAsO_4$）（$FeOH_3$）和硫酸钙形式沉淀，排出液中砷含量可以小于 0.5ppm，符合排放要求[6]。

表 1-2 三种预处理方法的实际投资费用和生产费用比较（100t/d）[6,10,64]

预处理方法	实际投资费用（万美元）	实际生产费用（美元/t 矿）
细菌氧化法	377.8	43.09
焙　烧　法	488.9	55.90
加压氧化法	748.1	42.79

一般来说，难处理金矿的细菌氧化相对于焙烧和加压氧化成本较低，表 1-2 比较了三种预处理方法实际投资费用和生产费用（处理量 100t 精矿/d）。焙烧工艺需要建立庞大尾气处理系统来净化含砷二氧化硫烟气，其基建投资及生产成本较高；而加压氧化需要昂贵的高压釜，并且还需专门制氧车间和提供蒸汽的锅炉；就基建投资来看，细菌氧化最低，其作业成本低于焙烧工艺，与加压氧化法相当。细菌氧化作业成本最主要的是动力消耗。其降低途径可以采用选择性的不完全氧化缩短氧化时间，减少单位能耗。

1.2 难处理金矿细菌氧化预处理

1.2.1 细菌氧化技术发展

近年来，细菌氧化技术得到了快速发展，其应用领域越来越广泛，涉及到冶金、矿物、环保、材料等多个方面[2,,65,66]。在各种硫化矿物中，业已被证明能够被细菌浸出的有黄铁矿和白铁矿（FeS_2），毒砂（FeAsS），磁黄铁矿（FeS），黄铜矿（$CuFeS_2$），斑铜矿（Cu_5FeS_4），靛铜矿（CuS），辉铜矿（Cu_2S），黝铜矿（$Cu_8Sb_2S_7$），硫砷铜矿（$3Cu_2S\,As_2S_5$），辉钴矿（CoAsS），镍黄铁矿（Fe，Ni）$_9S_8$，紫硫镍矿（Ni_2FeS_4），方硫铁镍矿（Ni，Fe）S_2，针镍矿（NiS），辉铁镍矿（Ni_3S_4），辉锑矿（Sb_2S_3），辉钼矿（MoS_2），闪锌矿（ZnS），方铅矿（PbS），砷硫锑铅矿 Pb_5（Sb，As_2）S_8，Ga_2S_3 等[2,67,68]。

细菌氧化技术是人类对自然界中本以存在的生物地球化学过程有意识的利用。早在我国北宋时期，人们就用酸性矿坑水浸出铜，即所谓的“胆水浸铜”[69]，其实就是利用细菌氧化产生的硫酸来溶解铜，当时有多处矿场使用这种方法生产铜，产量达到数百万斤，1762 年，西班牙 Riotinto 矿利用含菌矿坑水浸出黄铁矿中的铜[70]，在当时并不知道是细菌在起作用，直到 1947 年 Hinkle 与 Colmer 从酸性矿坑水中分离并鉴定出氧化亚铁硫杆菌，人们才意识到浸矿细菌的作用。自此，细菌氧化技术得到快速发展。美国 Kennecott 铜矿

公司 Utah 矿首先取得了细菌浸铜工业应用成功，于 1958 年获得第一个有关细菌浸铜技术专利[71]，葡萄牙“锰公司”自 1953 年起开始进行铀矿细菌浸出研究，开发了细菌堆浸提铀工艺，并在 1956 年的第二届国际和平利用原子能会议上发表了“铀的自然堆浸法”研究报告[69]，加拿大斯坦波克矿从 1964 年利用细菌浸出铀，平均每月回收氧化铀 6804Kg，占当时全矿总产量的 70%[72]。

细菌氧化技术在铜、铀浸出中的成功应用，大大推进了难处理金矿细菌氧化预处理的研究与探索步伐。与铜、铀矿石的氧化不同，金矿石在细菌浸出中一般不溶解金，仅仅是将金包裹体氧化溶解，以利于后续金的氰化浸出。60 年代末，前苏联[67]开始了细菌脱除金精矿中砷的研究，取得了较好效果。80 年代金价的大幅度上涨，难处理金矿细菌氧化研究加快，1983 年北美开始用搅拌反应槽对难处理金矿石或金精矿进行细菌氧化浸出，并评估了其商用可能性[73]。同时，加拿大 Giant Bay 微生物技术公司对北美和澳大利亚的几十种难处理金精矿进行了细菌氧化试验研究[74]。在南非，简敏（Genmin 即 the General Mining Metals and Minerals Group）集团公司经过 20 余年努力，研究开发了 Genmin BIOX 工艺[6,7,75]，1984 年开始中试，1986 年成功应用于南非菲尔维（Fairview）金矿山细菌处理厂，实现了难处理金矿石细菌氧化预处理法在世界上首次商用。随后，在巴西的桑本托（Sao Bento）、澳大利亚的维鲁纳（Wiluna）、澳大利亚的哈伯拉兹（Harbour Lights）、肯尼亚加纳的阿散蒂（Ashanti）、澳大利亚的犹安米（Youanmi）等十几家矿山开始中试或投产[4,5,6,7]。

1.2.2 难处理金矿细菌氧化预处理技术现状

（1）浸矿细菌

总体说来，目前大部分有关难处理金矿的浸出所用菌种主要有四种[68,76]：（1）氧化亚铁硫杆菌（Thiobacillus ferrooxidans，简称 T. f 菌）、（2）氧化硫硫杆菌(Thiobacillus thiooxidans，简称 T. t 菌)、（3）氧化亚铁螺旋菌(Leptospirilum ferrooxidans 简称 L. t 菌)、（4）硫叶杆菌（ Sulfolobus），表 1-3 列出了它们部分生理特性。由于前三种细菌的生长环境相近，通常我们所说氧化亚铁硫杆菌实际上是这三种细菌的混合菌[77]。

表 1-3 常见浸矿细菌生理特性[85]

微生物名称	最佳生长温度	最佳生长 PH 值	形态学特征	特殊的生理特性
氧化亚铁硫杆菌	28-35℃	2.5-2.8	杆状，大小 0.3-0.5×1.0-1.7，典型革兰氏阴性菌，单鞭毛，可动	严格好氧，严格无机化能自养，可氧化铁，还原态硫，硫化矿
氧化亚铁钩端螺旋菌	30℃	2.5-3.0	螺旋状，0.2-0.4×0.9-1.1，典型革兰氏阴性菌，有鞭毛，可动	严格好氧，严格无机化能自养，可利用铁和黄铁矿为能源，但不能氧化硫
氧化硫硫杆菌	28-35℃	2.0-3.5	杆状，大小 0.5×1.0-2.0，典型革兰氏阴性菌，单鞭毛，可动	严格好氧，严格无机化能自养，可氧化还原态硫，但不能氧化铁和金属硫化矿
硫化叶菌	55-80℃	2.0-3.0	球状，0.8-1.0，典型革兰氏阴性菌，不可动	严格好氧，在无机化能营养条件下可氧化亚铁、硫和硫化矿

用于浸矿的细菌主要从野外适宜环境中采集培养。国内从 60 年代开始这方面工作，取得了一定进展。1973 年中科院微生物所从广东云浮县茶洞毒砂矿中分离得到了耐砷能力强的氧化亚铁硫杆菌，在国内得到了广泛应用[78]；1990 年中科院兰州化学物理研究所从白银公司所属铜矿中采集了 T-901 号菌种，生长温度上限可提高到 50℃，是国内目前唯一有关嗜热菌的报道[79]。另外，中科院化工研究所从江西方年银金矿中分离筛选了 W2 氧化亚铁硫杆菌[82]；内蒙古工业大学从炭窑口硫铁矿矿井水中分离得到 C-1#氧化亚铁硫杆菌[80]；中南工业大学自德兴铜矿得到 DX-1 氧化亚铁硫杆菌[81]；地矿部陕西地勘局驯化培养了氧化黄铁矿、毒砂的 T1101、T1103、T1123 号菌种[82]。在国外，有关耐高温的菌种报道较多，比如从西班牙 Rio Tinto 矿[83]以及英国 Brich Coppice 煤矿矿坑[81]分离的 Sulfolobus 系列菌种。文献[59]报道了一种中等耐热培养菌，适宜于热带和干旱地区使用，在西澳大利亚金矿进行试验表明，这种细菌能够在 50℃的温度下作用，已经用于澳大利亚、东南亚、北美国家

的一些难处理金矿。

（2） 细菌浸出工艺

细菌浸矿方法有很多种，根据菌液与矿石接触方式不同，可分为两大类：渗滤浸出和搅拌浸出[85]。渗滤浸出是菌液在重力和压力作用下通过固定矿石层的一种浸出方法。最典型的渗滤浸出就是细菌堆浸[86]，细菌堆浸已广泛应用到了低品位铜矿、铀矿细菌浸出，在难处理金矿预处理中也已得到了应用，图 1-1 给出了难处理金矿细菌堆浸工艺流程[87]。北美最大黄金厂家 Newmont 公司采用细菌堆浸金矿石工艺是[69]：将金矿石破碎至小于 19mm，筑堆，将细菌接种到堆内，使其渗透到整个矿堆，再供入足够的氧以及细菌营养基，每堆矿石 500-30000t，预处理持续 2~6 个月，随后拆卸细菌浸堆，进行中和处理，在送到氰化浸出垫上筑堆，进行常规堆浸作业。1996 年陕西地勘局第三地质队及堆浸技术中心申请了“微生物氧化堆浸提金工艺及其所用的细菌放大培养装置”专利[82]，大大地推进了我国细菌堆浸提金技术发展。

对于含较高金品位的矿石或精矿，通常采用搅拌槽浸出[88]。细菌堆浸一般

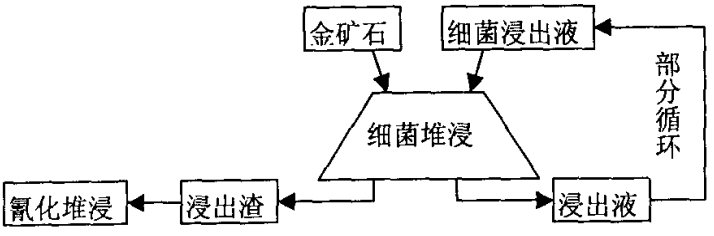


图 1-1 难处理金矿细菌堆浸工艺流程图[87]

需要几月到数年时间完成，而搅拌反应槽处理金精矿仅需几天时间。搅拌的作用是使被浸矿物与细菌浸矿溶剂充分混合，使矿浆中固体保持均匀悬浮状态；提供细菌生长及矿物氧化必须的氧气和二氧化碳，提高氧的传递速率。难处理金矿细菌搅拌浸出工艺流程见图 1-2[89]。

南非 BIOX 工艺作为当前世界上最先进的细菌搅拌槽浸工艺，其主要技术特点为[6,7,75]：

- 所用菌种主要是氧化亚铁硫杆菌，种菌就地放大，菌株能在相对较短时间内适应新环境。

- 矿浆在 BIOX 工厂停留时间一般为 4 天。
- 流程由两段细菌氧化组成，每段通常包括三个并联浸出槽用于初步氧化，三个串联槽用于二段浸出，矿浆用石灰中和固定砷后氰化浸出。
- 根据硫的氧化速度，矿浆停留时间每段 2 天。
- 浸出过程操作温度 40℃左右，使用插入式螺旋冷却管。
- 矿浆 pH 控制在 1.6-1.8 之间。
- 浸出槽都采用机械搅拌并充入空气。

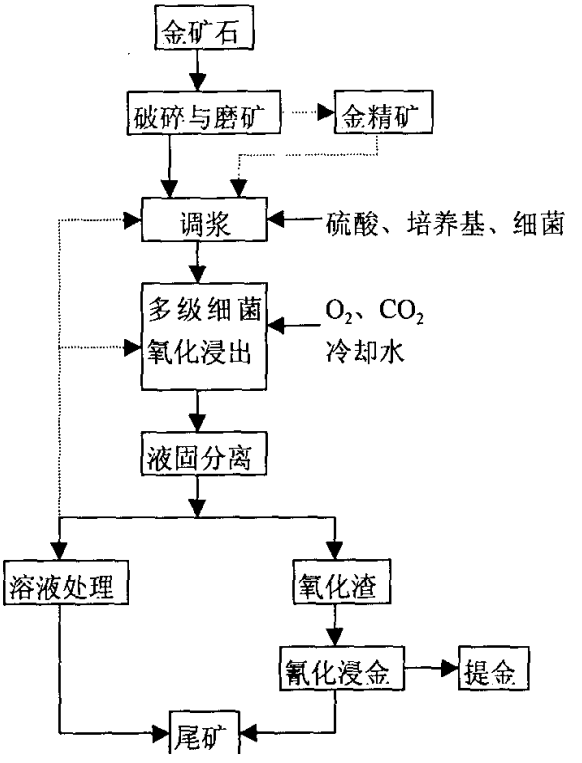


图 1-2 难处理金矿细菌搅拌浸出工艺流程图[89]

- 充气充足以保持溶液中足够的二氧化碳及氧，溶液中氧含量不低于 1.5ppm。
- 按负荷要求，能够设计充分充气搅拌的最大槽尺寸为±880m³。
- 采用轴流型搅拌器，耗能低。

整个生产过程采用计算机控制，所有装置露天。

（3） 细菌浸出反应器

细菌氧化难处理金矿，可以采用堆浸和槽浸两种主要方式。当前细菌氧化难处理金矿工艺研究集中在金精矿槽浸上，由于细菌氧化所需要时间较长（3 天以上），所以在搅拌槽中直接处理原矿石就显得不经济[90]。硫化精矿细菌氧化是一个包括气、液、固相的复杂放热反应。所选用的反应器内必须维持在最大反应速率和细菌能成功培养条件范围内。图 1-3 给出了典型细菌浸出用带充气机械搅拌反应器[91]。空气分散和固体悬浮由机械搅拌来完成。传统平叶或鲁

什顿（Rushton）透平搅拌器[92,93]能耗高，空气分散及固体悬浮的效果较差。采用轴流型搅拌器[92, 94,]，像 BX04 或 A315 叶轮能分散大量空气，混合是在整个反应器内发生，比传统搅拌器耗能低，搅拌效果好。

反应过程中温度的控制通过冷却水套获得，冷却水套[97]投资少，简单易行，但由于其相对传热面积小，控温效果较差；螺旋蛇形管[92, 96]（如图 1-4 所示）具有较大传热面积，并可根据需要调节传热面积，这种蛇形管制作成本较高，与冷却水套相比，其操作及维护费用较高；用一组垂直竖管[96, 97]代替传统反应器的挡板（如图 1-5 所示），由于它处于反应器中湍动区，因此具有高的热交换速率，能使矿浆同交换器表面有很好接触，但其在反应器中固定较难。

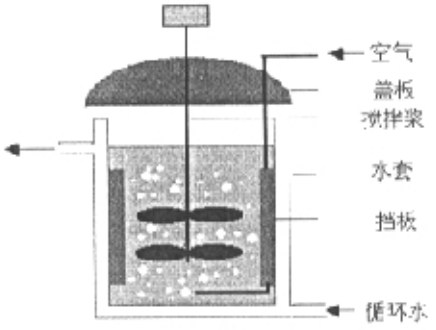


图 1-3 典型细菌浸矿用充气搅拌槽

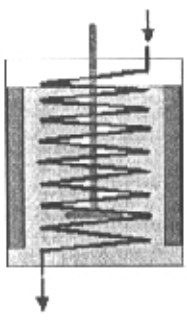


图 1-4 螺旋蛇形管

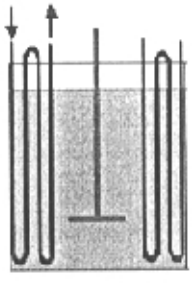


图 1-5 垂直竖管

细菌浸出硫化矿物过程中所产生的溶液对诸如低碳钢、铝、铜、镀锌板等都具有较强的腐蚀作用[92]。反应器防腐是要解决的主要问题，国外大都采用不锈钢材质，其造价要比普通钢设备高 8-10 倍。国内则大都采用普通钢浸槽防腐涂层处理，相对造价低，但寿命短[82]。

（4）细菌浸出硫化矿机理

尽管硫化矿细菌氧化技术得到了广泛应用，但有关细菌氧化硫化矿机理一直是有争议的研究课题[3,31,98,99] 。细菌间接作用的产生主要是有它对浸出体系中 Fe^{2+}离子氧化，使之转化成氧化能力强 Fe^{3+}离子[100,101]，因此凡是能利用 Fe^{3+}

离子为氧化剂的金属硫化矿浸出都可称为细菌的间接作用[99,102]。另外一种机理就是细菌对矿物的直接作用，检测在元素硫或固体硫化矿物中培养的细菌表面，可以发现某种类似蛋白质的有机物，这中有机物使得细菌能够粘附在矿物表面[103,104,105,106]。对细菌及硫化矿物表面电性质测试[107]也证明了这一点。细菌能够吸附在矿物表面，为细菌产生对矿物的直接浸出创造了必要的条件。各种微区分析检测技术[62,83,108,109,110] 的发展与应用，加深了人们对细菌作用矿物的了解。利用扫描电镜（SEM）观察被细菌浸出的黄铜矿表面，可以发现不同于 Fe^{3+}离子化学侵蚀时的表面形貌特征[83,111]，为细菌的直接作用硫化矿物提供了有力证据。既然细菌浸出过程中既有间接作用，又有直接作用，在这两种机理不能排除的情况下，很自然就会有细菌作用的复合作用机理的提出[112]。图 1-6 给出了细菌直接作用和间接作用机理简图。

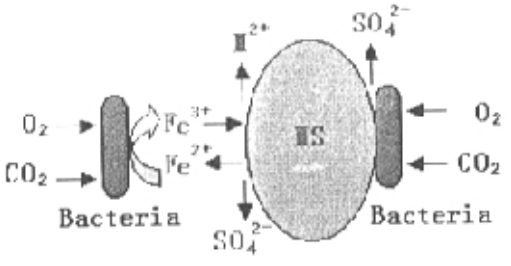


图 1-6 硫化矿物细菌氧化机理示意图

有关硫化矿物细菌氧化两种机理的相对重要性，人们争议较大[99, 105, 106, 113]。比如黄铁矿的细菌氧化机理。自从 Silverman 和 Ehrlich[114]提出了直接作用机理后，对于业已存在的两种机理，很多作者表达了看法。Boogerd 等[113]认为浸出过程中直接作用占优，而 Espejo 和 Ruiz[115]则认为以间接化学氧化为主。Boon 等[116, 117]的试验得到了细菌氧化黄铁矿过程中氧的消耗速率与细菌氧化 Fe^{2+}离子时相同，从这个结果，许多作者推断细菌的作用仅仅是氧化 Fe^{2+}离子。

应用电化学测试手段来研究细菌氧化硫化矿过程，可以进一步揭示细菌作用矿物的规律。在高酸度（$[H^+]$=1mol/L）、低电位（小于 0.8VSCE）条件下，黄铁矿氧化有部分元素硫生成；低酸度（pH>1.5）、高电位（大于 0.8VSCE）条件下，几乎不生成元素硫[118,119,120]。Paleccia[121]等利用线形电位扫描和计时电流法研究了有菌及无菌硫酸介质中黄铁矿氧化，认为细菌存在对黄铁矿氧化

溶解影响不大。张永柱[122]则对比了有菌及无菌含三价铁介质中黄铁矿电化学行为，指出细菌作用机理可描述为：细菌吸附在黄铁矿电极表面，减少了含氧钝化层厚度，降低了黄铁矿静止电位及阻抗，从而大大加速了黄铁矿溶解。

有关毒砂在酸性介质中电化学研究报道很少，大部分工作均是研究碱性介质中毒砂的电化学行为[123]。 Beattie 和 Poline[124]报道 pH 大于 7 的溶液中，表面形成铁的氢氧化物阻碍了毒砂氧化，随着 pH 值降低，生成的元素硫将会覆盖在表面。Scanchez 和 Hiskey[125]用循环伏安法研究表明，毒砂在碱性介质中的氧化分两步完成。Wang 等[126]指出毒砂氧化时除了产生氢氧化铁外，还会有类似雄黄的混合物出现，在高氧化电位下，毒砂氧化产物是元素硫和砷酸盐。Lin 和 Zheng[127]报道了毒砂在氯化物介质中的氧化规律。Lazaro 与 Cruz[128]认为酸性介质中毒砂氧化也分为两步进行，首先毒砂氧化会产生雄黄（As_2S_2）和 Fe^{2+}离子（电位小于 0.55V），最终氧化为砷酸和三价铁离子（电位大于 0.55V）。他们另一研究[129]证明了元素硫及砷酸铁存在。

1.3 本研究目的及思路

1.3.1 本研究目的

我国含砷难处理金矿资源丰富。自 80 年代以来，在广西西林、隆林、凌云、凤山、乐业、天峨及百色，贵州忘谟、册亨、兴仁、兴义、安龙及云南文山等地，陆续发现了一批不同规模的微细粒浸染型金矿床，构成了滇、桂、黔“金三角”。另外，在川西北、秦岭、湘中、鄂西南、赣西北及新疆等地也找到了一批类似的金矿床。地质勘探已经投入了大量的资金，但由于没有合适选冶技术，目前大部分资源未得到有效开发利用。

与氧化焙烧和加压氧化法相比，细菌氧化技术具有污染小、投资少、成本低、工艺简单等优点，在我国难处理金矿资源开发利用方面具有很大潜力和应用前景。近年来，国内许多研究机构如中科院化冶所、中科院兰州化物所、中科院微生物所、东北大学、北京有色冶金研究总院、云南地质科学研究所、陕西地勘局堆浸中心、中南工业大学等都在进行不同程度的难处理金矿细菌预氧化试验研究，而且工程化方面有一定成效。1981 年中科院微生物所在广西平南县六芩金矿进行的处理能力为 1034kg/d 金精矿粉试验是目前国内已报导的最大规模的生产尝试；1994 年地矿部陕西地勘局堆浸中心建成投产的 1000kg/d 细菌氧化提金车间是国内目前唯一正式运行的生产厂家；1994 年陕西地勘局第三地质队及堆浸技术中心在陕西双王金矿九坪沟矿段进行了国内首场 2000

吨级工业规模微生物预氧化堆浸试验，1995 年又与甘肃鹿儿坝金矿签定协议，对鹿儿坝金矿难浸原生矿资源进行了 5000 吨级工业性生产后转入工业生产。但我国难处理金矿细菌氧化技术与国外相比还有一段相当长的差距，而且国内至今没有一家运行很成功的工业生产厂家。究其原因，国内细菌氧化研究一直属于应用科学领域，相关基础研究较少，过程控制不稳定，技术本身存在某些障碍性因素，工程设计不完善等。细菌氧化周期长是细菌氧化技术存在的最突出的问题，设计高效合理、造价低廉的反应器是缩短氧化周期，提高其实用性与竞争力的重要手段。因此，进一步加强细菌预氧化过程相关基础研究及新型反应器的开发，对我国难处理金矿细菌预氧化技术的工程应用有着非常重要的理论指导意义和实用价值。

1.3.2 本研究思路

细菌对二价铁离子氧化是细菌浸出过程的基础。通过对细菌与二价铁作用规律的研究，了解细菌氧化二价铁的本质及细菌生长繁殖规律，建立相应的细菌生长动力学模型，将有助于有效控制细菌浸出过程。

细菌与矿物之间的作用机理一直是人们力图解决且争议较大的课题。黄铁矿、毒砂是含砷难处理金矿中主要组成矿物。为了能全面理解细菌作用黄铁矿、毒砂机理及规律，将黄铁矿、毒砂电位-pH 图和细菌活动电位-pH 有机结合，详细分析矿物分解过程热力学；系统研究黄铁矿、毒砂电极电化学行为；在此基础上，通过对黄铁矿、毒砂细菌浸出过程行为研究，确定细菌作用机理，建立相应浸出模型。

考察国内典型含砷难处理金矿“广西凤山金牙金矿”的矿物学特点，根据矿物细菌氧化的要求，设计一套新型反应器，并将用此反应器研究广西金牙金矿细菌浸出工艺过程。

第二章 试验原料及研究方法

本章介绍了本研究所用试验矿物的基本特点，试验方法及分析测试手段，详细分析广西金牙含砷难处理金矿主要矿物学特征。

2.1 试验矿物

2.1.1 黄铁矿、毒砂纯矿物

试验用黄铁矿、毒砂单矿物标本购自北京地质博物馆。两种矿物经过初碎，细磨，分级，用 5 mol/L 的盐酸酸洗后烘干得到纯黄铁矿、毒砂粉末，密闭保存备用。取少量黄铁矿、毒砂粉末细磨后（-360 目）进行 X 衍射物相分析，分析结果表明黄铁矿、毒砂为主要物相。黄铁矿和毒砂化学成分见表 2-1。

表 2-1 黄铁矿、毒砂主要成分含量

矿物名称	Fe(w/%)	S(w/%)	As(w/%)
黄铁矿	45.28	50.07	-
毒 砂	30.03	17.05	46.16

2.1.2 广西金牙含砷难处理金矿

（1）原矿基本矿物学特征

广西金牙金矿为典型的含砷微细浸染型难处理金矿。其原矿的主要化学成分见表 2-2。其化学组成中砷、铁、硫的总量达到了 14.13%，含金 5.6 g/t，含银较少，铜、铅、锌含量甚微。

表 2-2 原矿化学成分及其含量

组分	Au g/t	Ag g/t	Fe	S	As	Cu
含量(%)	5.60	9.16	4.04	4.81	5.28	0.005
组分	Pb	Zn	Sb	SiO2	MgO	Al2O3
含量(%)	0.013	0.038	0.15	51.16	3.52	12.23
组分	CaCO3	C	有机 C	合计	余量	
含量(%)	1.05	1.32	0.45	84.02	15.98	

原矿中主要金属矿物为黄铁矿、毒砂及少量斜方砷铁矿，半金属矿物为雄

黄和少量雌黄，脉石矿物主要为石英、绢云母、粘土矿物、碳酸盐及少量有机碳，其组成矿物百分含量详见表 2-3。

表 2-3 原矿中主要矿物百分含量

矿物名称	黄铁矿	毒砂	雄黄	雌黄
含量（%）	5.2	2.7	0.6	4.7
矿物名称	斜方砷铁矿	石英	绢云母	水云母
含量（%）	0.6	36.0	20.0	7.0
矿物名称	高岭石	绿泥石	白云石	方解石
含量（%）	6.5	6.0	7.0	3.0
矿物名称	其他	合计		
含量（%）	0.5	100.0		

（2）浮选金精矿主要矿物学特征

金矿中主要载金矿物为毒砂、黄铁矿，金矿浮选时，首先将易浮的雄黄和碳质物浮出，然后混合浮选毒砂、黄铁矿，可以得到金精矿。其主要化学成分见表 2-4。金的品位 43.5 g/t，砷、铁、硫的含量分别为 12.35%、27.92%、31.18%。浮选金精矿粉末的 XRD 分析表明主要硫化矿物为黄铁矿、毒砂。

表 2-4　金精矿主要化学成份

成分	As	S	Fe	Sb	Cu
含量（%）	12.35	27.92	31.18	0.66	0.04
成分	SiO_2	Al_2O_3	Zn	Pb	Au（g/t）
含量（%）	24.23	1.27	0.12	0.10	43.5

砷物相分析表明，砷主要以毒砂形式存在，其次为砷酸盐及氧化态砷，其分析结果见表 2-5。

表 2-5 砷物相分析

物相	毒砂中砷	砷酸盐中砷	氧化态砷	合计
含量（%）	10.56	1.33	0.85	12.76
占有率（%）	82.8	10.5	6.7	100.0

在高倍（500 倍）显微镜下观察以下三种样品（人工重砂分离富集重矿物；

磨制的原矿及精矿光片；盐酸、硝酸及氢氟酸溶矿后的残渣）均未发现显微可见金存在。金的赋存状态分析结果见表 2-6，单体及连生体金占有率仅为10.28%，金主要以包裹体的形式存在于硫化矿物中，占有率为 87.9%，氧化物及脉石中金含量较少。金精矿粒度分布见表 2-7。

表 2-6 金精矿中金的赋存状态

金赋存状态	单体及连生体金	硫化物包裹金	脉石中金	氧化物包裹金	合计
含量（g/t）	4.65	39.73	0.56	0.26	45.20
占有率（%）	10.28	87.90	1.24	0.58	100.0

表 2-7 金精矿粒度分布

粒级（目）	+45	-45～+110	-110～+200	-200～+320	-320
分布（%）	0.70	4.90	10.50	16.70	67.20

2.2 浸矿菌种及培养基组成

浸矿用氧化亚铁硫杆菌为中科院微生物所裘荣庆教授从广东云浮茶洞毒砂矿酸性矿坑水中分离得到 T 系列菌种，该菌株经过长期的耐砷驯化，具有较强的耐砷能力。

培养基为改进的 3L 培养基，其组成（g/L）为： $(NH_4)_2SO_4$ 0.45；K_2HPO_4 0.15；$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5；KCl 0.05；$Ca(NO_3)_2$ 0.01，以上试剂均为分析纯，用去离子水配制。培养基 pH 值根据需要用 6mol/L 的硫酸调节。

2. 3 试验研究方法

2.3.1 细菌浸出试验

根据试验需要，细菌氧化浸出试验主要为摇瓶浸出、充气搅拌浸出、机械搅拌（带充气）浸出以及流态化浸出，各种细菌氧化浸出试验的具体过程详见各章节。

2.3.2 菌液离心[132]

利用高速离心机可以将细菌与溶液分离，一方面实现细菌与溶液中离子（如铁、砷离子）分离，制备无铁、砷菌液，另一方面可以实现菌液增浓，可以获

得生物量大浓菌液。将培养好的细菌活性溶液在 2000-3000r/min 转速下离心 10 分钟除去溶液中沉淀得到上清液，将该上清液于 10000 r/min 速度下离心 30 分钟，用 pH 值 2.0 的培养基洗涤沉淀物，再离心分离，重复三次。得到无铁的细菌溶液。

2.3.3 细菌计数[133]

细菌计数采用血球计数板在显微镜（油镜头）下直接观察计数，随机选取 10-15 小格，记录每一小格中细菌数目，并计算细菌数目的平均值 Q，则菌液浓度按下试计算。

$C_{bact} = Q \times 4 \times 10^6$（个/ml）

若菌液浓度较大，则须进行适当稀释。

2.3.4 矿物表面形貌观测（SEM）

扫描电镜（SEM）用于观测黄铁矿、毒砂细菌浸出过程中表面腐蚀形貌的变化。所用扫描电镜型号为：KYKY-2800。

2.3.5 矿物表面成分分析（EDS）

利用扫描电镜上所带的 Finder-1000 能谱仪对所观测区域进行表面能谱测试，可以对矿物表面成分进行分析。

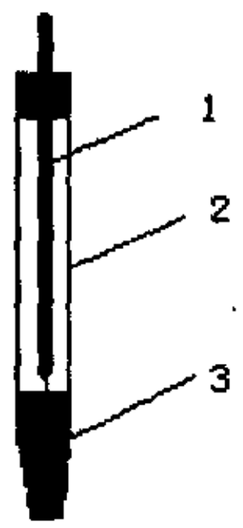
2.3.6 物相分析（XRD）

物相分析使用 D-5000 型 X 射线衍射仪，用以鉴定矿物的物相组成。测试样品主为黄铁矿、毒砂粉末及其细菌氧化后浸渣，样品粒度为-360 目。

2.3.7 电化学测试

（1）矿物粉末微电极制备

将直径为 200 微米的铂丝在火焰喷嘴上封入玻璃管中，大部分铂丝嵌在下面实心玻璃管中，与铂丝相连的铜丝起导电作用，如图 2-1 所示。将铂丝电极



1 铜导线　2 玻璃管　3 铂丝

图 2-1 矿物粉末微电极示意图

下端面磨平后放在沸腾的王水中腐蚀铂丝。腐蚀时间 1 小时，腐蚀完后用细探针可以感觉得到有铂丝腐蚀后留下的微孔。试验过程中，将细粉末均匀放在平整的玻璃板上，碾压进电极微孔中，即构成矿物粉末微电极。测试完后用超声波清洗仪清洗孔中残留粉末，烘干备用。

（2） 测试方法

稳态极化曲线和循环伏安曲线的测定采用典型的三电极测量体系[134]，研究电极为矿物粉末微电极，参比电极为氯化钾饱和甘汞电极，用 2cm×2cm 的铂片电极作为辅助电极，参比电极和工作电极之间由带有鲁金毛细管的盐桥连接。电化学测试系统由 HD-1A 型信号发生器，HDV-7C 晶体管恒电位仪和 LZ3-204 函数记录仪组成，其装置如图 2-2。试验溶液用分析纯试剂和二次蒸馏水配置，试验时将溶液注入电解槽中，温度由恒温水浴箱控制，每次试验前向电解槽中通氮气以除去溶液中溶解氧，试验初始延迟时间为 15 分钟。

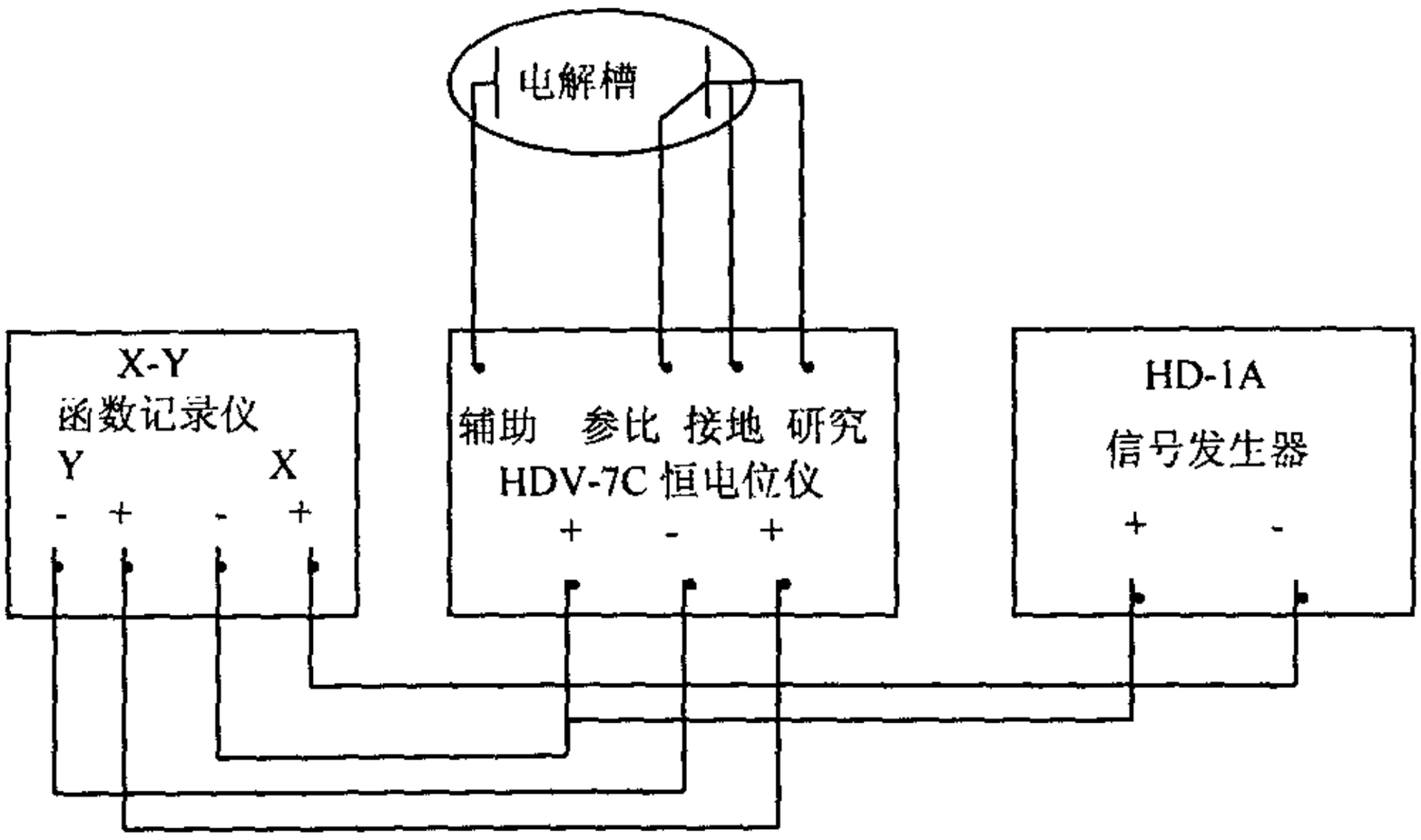


图 2-2 电化学测试装置图

2.3.8 细菌浸渣氰化

细菌氧化后浸渣的氰化在带充气的机械搅拌槽中进行。细菌浸渣用氢氧化钠调节 pH 值使其稳定在 10-11 之间，氰化时矿浆浓度 20%，氰化物浓度为 0.2%，氰化 48 小时后将矿浆过滤，多次水洗后烘干，测定渣中金的含量。计算金的

浸出率。

2.3.9 分析方法

（1）Fe 的测定。溶液中 Fe^{2+} 离子和总铁浓度用邻菲罗啉分光光度法测定[135]。

（2）As 的测定。溶液中砷浓度采用原子吸收法测定；固态渣中砷含量用铜试剂银分光光度法测定。

（3）Au 的测定。浸渣中金测定采用火法试金的方法。

出于在细菌浸出过程中溶出的铁、砷会以沉淀的形式重新回到渣中，影响了铁砷浸出率的计算，为了测定溶出的铁和砷实际浓度，将取出的矿浆用相同体积的 5mol/L 盐酸在室温下处理 30 分钟溶出沉淀的铁和砷，再测定溶液中铁和砷的浓度。

第三章 Fe^{2+} 离子的氧化与细菌生长动力学

本章详细研究了 Fe^{2+}离子氧化与细菌生长的规律，探讨了细菌作用 Fe^{2+}离子机理，考察了 Fe^{2+}离子响应细菌生长的各种影响因素，并根据细菌生长与 Fe^{2+}离子氧化的相关关系，建立了 Fe^{2+}离子浓度变化响应细菌生长动力学模型，确定了细菌生长动力学参数。

3.1 引言

在细菌浸矿过程中，氧化亚铁硫杆菌对 Fe^{2+}离子的氧化起着极为重要的作用。一方面[99]，它的氧化产物 Fe^{3+}离子能够作为硫化矿浸出的氧化剂，细菌快速将溶液中 Fe^{2+}离子转化为 Fe^{3+}离子，使得细菌对矿物的间接作用增强；另一方面[2]，Fe^{2+}离子的氧化提供了细菌生长发育所必须的能量，促进了细菌生长繁殖，增大了细菌的生物量，为细菌对矿物的直接作用奠定了基础。

Fe^{2+}离子的氧化与细菌生长有着密切的关系，本章分析了细菌氧化 Fe^{2+}离子过程中电子传递途径，细菌氧化磷酸化过程；考察了初始 pH 值、温度、氧化方式、细菌接种量、细菌接种状态、雄黄、雌黄对 Fe^{2+}离子氧化及细菌生长的影响，为细菌浸矿工艺条件的控制与优化提供参考。建立了 Fe^{2+}离子浓度变化响应细菌生长的动力学模型，该模型确立了 Fe^{2+}离子的氧化与细菌的生长之间的关系。利用该模型，通过计算机拟合，确定了模型中细菌生长动力学参数，并用该模型预示了各参数变化时对 Fe^{2+}离子氧化的影响。

3.2 细菌氧化 Fe^{2+}离子机理

氧化亚铁硫杆菌[136]是一种化能自养菌，专性好氧，嗜酸，革兰氏阴性，宽为 0.3～0.5μm，长 1.0～2.0μm。主要代谢特点：碳源为 CO_2，氮源为 NH_4^+，以氧化二价铁、元素硫以及还原态硫的化合物来获得生长过程所需的能量。细菌以 Fe^{2+}离子作为生长基质，过程可由下面三式表示，总的净反应消耗 Fe^{2+}、O_2、H^+而产生 Fe^{3+}、H_2O，氧化还原电对 Fe^{3+}/Fe^{2+}，O_2/H_2O 的标准电位值

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e \qquad (3\text{-}1)$$

$$e + \frac{1}{4}O_2 + H^+ \rightarrow \frac{1}{2}H_2O \qquad (3\text{-}2)$$

……

$$Fe^{2+} + \frac{1}{4}O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + \frac{1}{2}H_2O \qquad (3\text{-}3)$$

分别为 0.77V，1.23V，则总反应产生的能量为：

$$\triangle G = -nF\triangle E$$
$$= -1\times 96.5\times (E_{O_2/H_2O} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}})$$
$$= -44.39 + 5.70pH + 5.70\lg[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]\ KJ/mol$$

该反应产生的能量与溶液 pH 值有较大关系，pH=2.0 时，1mol Fe^{2+}离子氧化产生的能量为 32.99kJ，而当 pH = 7 时，产生的能量为 4.49kJ，在酸性环境下产生的能量高，这可能是 T.f 菌嗜酸原因之一。另外根据 Krebs[137]测算的结果，T. f 菌体内每生成 1mol ATP（腺苷三磷酸）所需能量为 37.2 - 66.9kJ，因此，产生 1mol ATP 需消耗 2mol 或更多的 Fe^{2+}离子。为了获得足够的能量来维持正常生长，细菌必须迅速地氧化大量 Fe^{2+}离子。

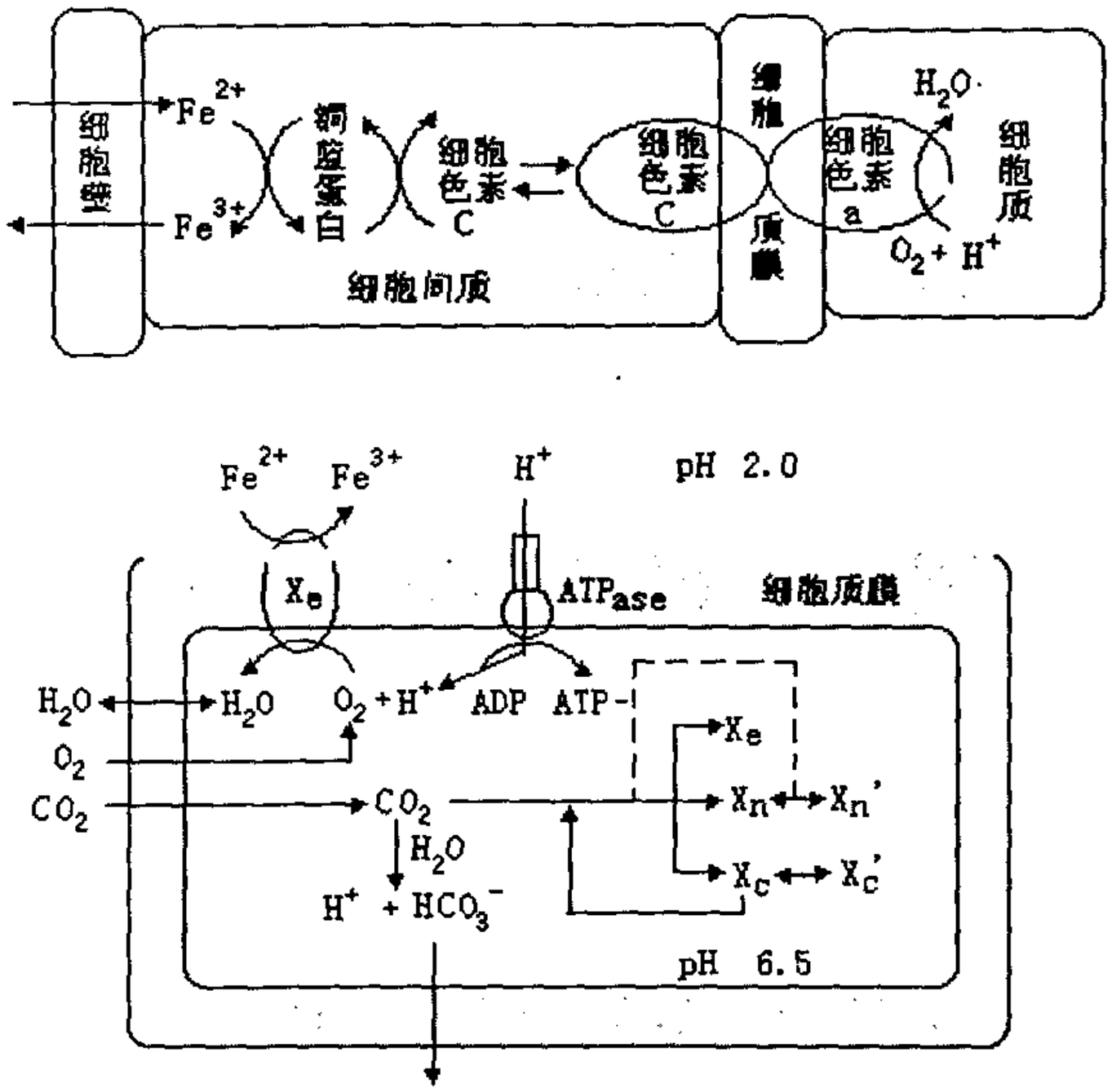


图 3-1 氧化亚铁硫杆菌氧化 Fe^{2+}离子电子传递及磷酸化示意图

细菌对 Fe^{2+}离子的氧化非常迅速。在细菌氧化 Fe^{2+}离子过程中，细菌细胞内各种细胞色素起着重要的作用。细胞色素是细菌体内一类电子传递蛋白质，含有铁卟啉辅基，呈红色。根据其还原状态与吸收光谱不同，细胞色素可以分为 a、b、c 三族，由它们组成的细菌体内电子传递链（呼吸链）完成了电子从 Fe^{2+}离子到 O_2 的传递。溶液中 Fe^{2+}离子经过细菌细胞壁膜进入细胞间质，在那里，Fe^{2+}离子氧化成 Fe^{3+}离子，首先将电子传递给铜蓝蛋白[138]，然后通过存在于细胞质膜两侧的细胞色素 c 和细胞色素 a 将电子交给最终受体 O_2，H^+ 通过转移酶 ATPase 进入细胞质中，氧的还原反应发生在细胞质膜内侧，O_2 和 H^+结合生成水。图 3-1 给出了细菌氧化 Fe^{2+}离子时电子传递及磷酸化过程[139, 140, 141]（图中 X 表示细菌新陈代谢中各种酶）。细菌氧化磷酸化包括两个同时进行的过程：氧化过程中脱下的还原当量经电子传递链传给氧生成水，磷酸化过程将电子传递时释放的能量通过 ATP 合成酶将 ADP（腺苷二磷酸）磷酸化生成 ATP（腺苷三磷酸），氧化磷酸化作用使得氧化过程释放的能量得到有效的利用。ATP 这种高能化合物是细菌体内各种生命活动能量的直接供给者，CO_2 通过卡尔文（Calvin）循环固定，合成细菌细胞物质，同时消耗储存在 ATP 中的能量。虽然细菌生长外部环境是酸性，但细胞质内的 pH 值接近中性（6.5）。Fe^{2+}离子的氧化主要发生在细胞间质中，细胞质膜对 Fe^{2+}离子是不通透的，若 Fe^{2+}离子进入细胞质中，在较高 pH 值下，Fe^{2+}离子氧化成 Fe^{3+}离子后水解产生沉淀，使细胞质变酸。

由于细菌体内各种氧化还原酶的参与，大大催化了 Fe^{2+}离子氧化，各种影响酶催化活性的因素（如 pH 值、温度）以及 O_2、CO_2 及 Fe^{2+}离子传质的因素都将对 Fe^{2+}离子氧化及细菌的生长产生影响。

3.3 Fe^{2+}离子响应细菌生长

3.3.1 试验过程

试验方法采用摇瓶试验，取 100mL 液体培养基（含 Fe^{2+}）置于 250mL 已灭菌的锥形瓶中，用洗净干燥的吸液管吸取试验所需数量的菌种（10^8 个/mL）加入到培养基中（考察雄雌黄影响时加入量为 1g 粉末，粒度-360 目），以相同层数纱布封口，在一定培养条件下于恒温水浴或恒温振荡器中，静置、振荡培养（转速为 150r/min）。定时取样测定溶液中 Fe^{2+}离子浓度，计算其氧化率。考察接种物生理状态（即迟缓期、对数期、静止期、衰退期）对 Fe^{2+}离子氧化的影响时，用静置方式在恒温水浴锅中培养细菌以获得处于不同接种状态的菌

种，通过调整所取菌液体积确保培养液中有相同的生物量，确定方法为血球记数器法。

3.3.2 影响Fe^{2+}离子响应细菌生长的因素

（1）pH 值

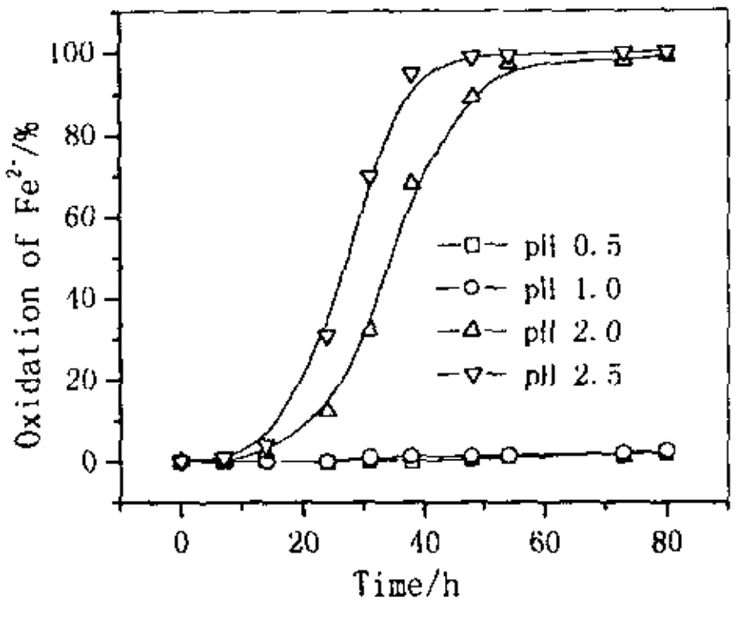


图3-2 pH对细菌氧化二价铁的影响

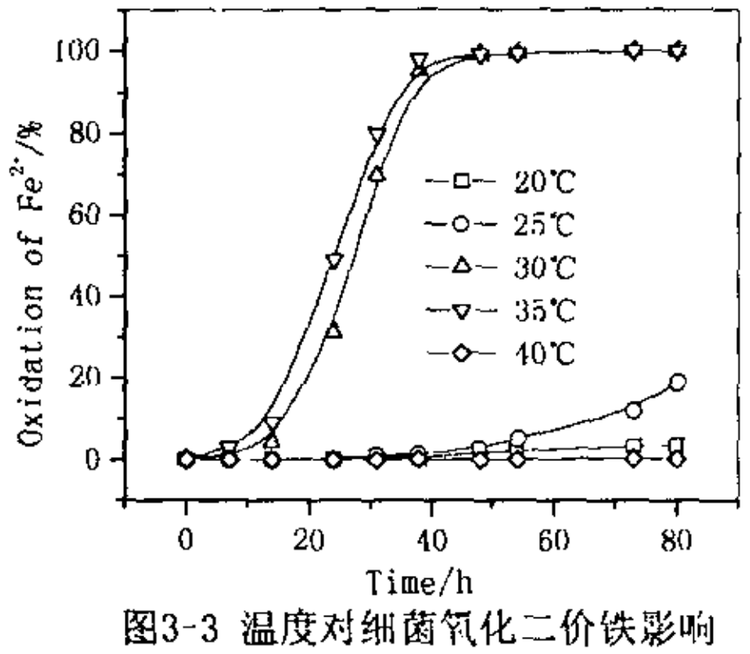


图3-3 温度对细菌氧化二价铁影响

pH 值对Fe^{2+}离子氧化的影响如图 3-2，适宜的 pH 值（2.0-2.5）下，Fe^{2+}离子的氧化速度快，大约在 50 小时左右即可使溶液中Fe^{2+}离子完全氧化，而当 pH 降到 0.5、1.0 时，Fe^{2+}离子氧化受到了明显影响，80 小时内，溶液中Fe^{2+}离子的氧化也很少。适宜的 pH 值（2.0-2.5 左右）条件下，细菌能正常完成其生理过程，如合成新的原生质、形成一定量满足细胞化学系统运转的酶等等，因此氧化 Fe^{2+}离子速度快。偏离适宜的 pH 值，就会引起细菌原生质膜正负电荷的改变，这种改变同时又会引起原生质膜对离子渗透性的变化，从而影响细菌对营养物质的吸收、酶的形成以及代谢途径，氧化 Fe^{2+}离子的能力也大为降低。

（2） 温度

温度对细菌氧化 Fe^{2+}离子的影响较大（见图 3-3），在最适温度范围内（30-35℃），Fe^{2+}离子氧化速度最快，超过或低于最适温度，都在不同程度上延长了 Fe^{2+}离子完全氧化的时间。这是因为细菌在氧化 Fe^{2+}离子的过程中，它们在生理上非常活跃，进行着极其复杂的生物化学反应，这些生物化学反应都依赖细菌体内高效生物催化剂酶的作用，而各种酶只有在适宜的温度范围内活性才最高。

（3）接种量

不同接种量下 Fe^{2+}离子的氧化如图 3-4 所示，随着接种量增大，Fe^{2+}离子的氧化速度加快，在 80 小时内，接种量为 1%、3%、5%时 Fe^{2+}离子的氧化率分别为 62%、86%，99%，而接种量 10%、15%时，达到 100% Fe^{2+}离子氧化率所需时间分别只有 48h、34h。因此，在营养物质充足及其他条件允许的情况下，尽可能的加大细菌的接种量（即增加酶的浓度）有利于缩短细菌氧化的周期。

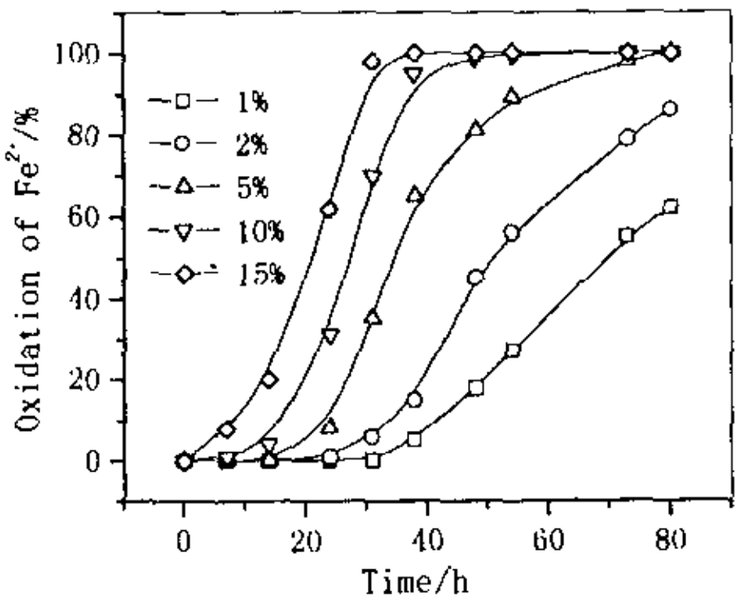


图3-4 接种量对细菌氧化二价铁的影响

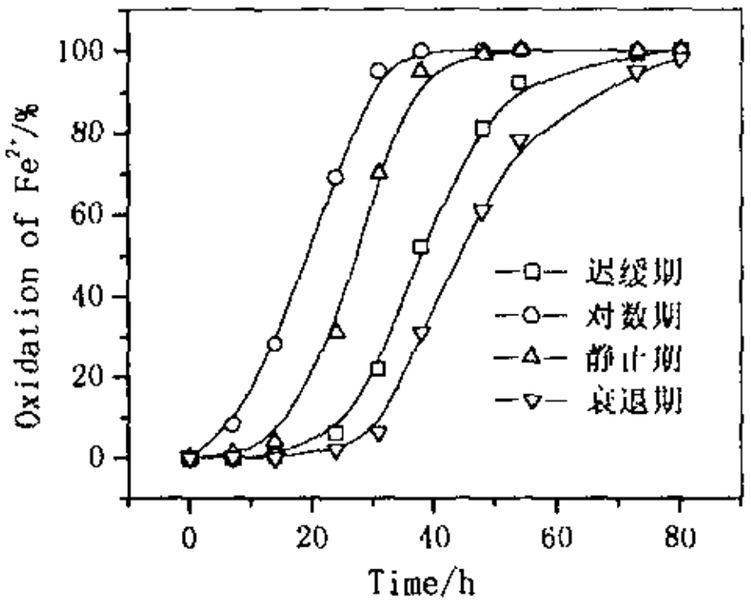


图3-5 接种细菌生理状态对二价铁氧化影响

（4） 接种细菌的生理状态

图 3-5 给出了接种处于不同生理状态下的细菌对 Fe^{2+}离子氧化的影响。细菌和其他生命有机体一样，在一定培养条件下，有其正常生活周期[142]。生长过程主要包括：迟缓期、对数期、静止期、衰退期，对数生长期是细菌生长速度达到高峰的时期，这一时期菌体分裂最快，各种酶活性最高，菌体整齐、健壮、代谢旺盛。因此，接种处于对数期的细菌，Fe^{2+}离子氧化的速度最快，31 小时内即可将溶液中的 Fe^{2+}离子全部氧化；而接种处于其他它生长时期的细菌，Fe^{2+}离子的氧化速度均有所降低。根据接种细菌生理状态不同，溶液中 Fe^{2+}离子氧化速度快慢依次为：对数期>静止期>迟缓期>衰退期。

（5）氧化方式

如图 3-6 所示，采用振荡培养方式，溶液中 Fe^{2+}离子的氧化效果明显优于静置氧化，在 40 小时之内，振荡培养中 Fe^{2+}离子基本氧化完全，而静止培养中 Fe^{2+}离子的氧化才刚刚开始。振荡促进了氧和二氧化碳在溶液中的溶解，提高了氧的传递速率；同时使细菌表面溶液不断得到更新，加快了细菌对营养物

质的吸收和代谢产物的排泄，有利于细菌的生长，从而加快了 Fe^{2+}离子的氧化速度。

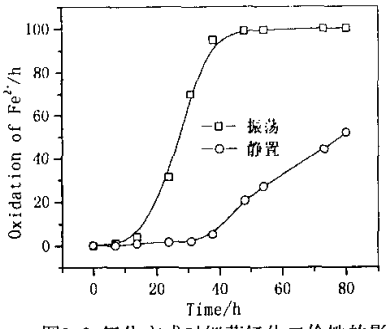


图3-6 氧化方式对细菌氧化二价铁的影响

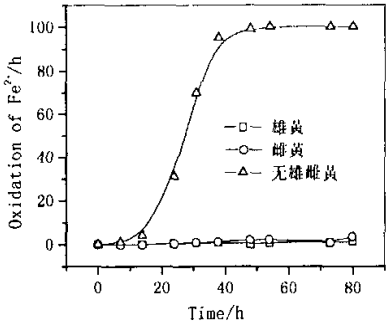


图3-7 雄黄雌黄对细菌氧化二价铁的影响

（6）雄黄、雌黄

雄黄和雌黄是一种常见含砷硫化矿物，它们的存在会影响细菌对 Fe^{2+}离子的氧化，在试验时间（80h）内溶液中 Fe^{2+}离子基本上未被氧化，这表明，雄黄和雌黄的存在抑制了细菌对 Fe^{2+}离子的氧化（如图 3-7 所示），其原因是雄黄、雌黄粉末具有较强的弥散性，极易粘附在菌体上，而雄黄、雌黄不像大部分硫化矿（如黄铁矿、黄铜矿等）那样，能作为细菌生长的营养物而被细菌分解[143]，这样就影响了细菌对营养物质的吸收和代谢产物的排泄，降低了细菌的氧化活性。

3.3.3 Fe^{2+}离子响应细菌生长的动力学模型

1916 年，Stator 提出了比生长速率 μ 的概念，也即描述细胞生长速率与细胞数目关系的比例系数，即：

$$\frac{d\rho_b}{dt}=\mu\rho_b \qquad (3\text{-}4)$$

式中：μ 为比生长速率，h^{-1}；　ρ_b为细菌细胞浓度，g/L；t 为时间，h。

一般情况下，μ 不是常数，当细菌处于生长最旺盛的对数期时，μ 达到最大值 μ_m，Monod 给出了在纯培养条件下，细菌细胞生长只受一种限制性营养物质制约时，比生长速率 μ 与限制性营养物浓度 ρ 及 μ_m 的关系，在充足供给 O_2、CO_2及其它营养物质条件下，以 Fe^{2+}离子作为限制性营养物质，氧化亚铁硫杆菌生长的 Monod 方程形式为[144]：

$$\mu=\frac{\mu_m\rho}{K+\rho} \qquad (3\text{-}5)$$

式中：μ_m为最大比生长速率，h^{-1}；ρ为Fe^{2+}离子浓度，g/L；K为Fe^{2+}离子饱和常数，g/L。

由（3-4）（3-5）式则有：

$$\frac{d\rho_b}{dt}=\frac{\mu_m\rho\rho_b}{K+\rho} \qquad (3\text{-}6)$$

得率系数Y是由Raulin于1869年提出，用来描述生成的细胞与消耗的营养物之间的关系。在这里，Y表示每消耗1克Fe^{2+}离子所生成的细胞的质量，有：

$$\rho_b=\rho_b^0+Y(\rho^0-\rho) \qquad (3\text{-}7)$$

式中：ρ^0_b为初始细菌细胞浓度，g/L；ρ^0为初始Fe^{2+}离子浓度，g/L。

$$\text{则}\quad \frac{d\rho_b}{dt}=-\frac{Yd\rho}{dt} \qquad (3\text{-}8)$$

$$\frac{d\rho}{dt}=-\frac{\mu_m\rho\rho_b}{Y(K+\rho)} \qquad (3\text{-}9)$$

$$\frac{d\rho}{dt}=-\frac{\mu_m[\rho_b^0+Y(\rho^0-\rho)]\rho}{Y(K+\rho)} \qquad (3\text{-}10)，$$

整理后两边分别从ρ^0到ρ、0到t积分，

$$\int_{\rho^0}^{\rho}\frac{Y(K+\rho)}{\rho[Y(\rho-\rho^0)-\rho_b^0]}d\rho=\int_0^t\mu_m dt \qquad \text{得到：}$$

$$\mu_m t=\ln\frac{\rho-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]}{\rho^0-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]}+\frac{K}{(\rho_b^0/Y)+\rho^0}\ln\frac{\rho^0\{\rho-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]\}}{\rho\{\rho^0-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]\}} \qquad (3\text{-}11)$$

方程（3-11）为Fe^{2+}离子响应细菌生长的动力学模型，不难看出，该模型建立了Fe^{2+}离子浓度变化与细菌生长动力学参数 μ_m、K、ρ^0_b/Y之间的联系，根据试验中Fe^{2+}离子浓度ρ随时间t的变化数据，通过计算机编程拟合，就可以快速确定细菌生长动力学参数；同时，改变细菌生长动力学参数，可以从理论上预示Fe^{2+}离子浓度ρ随时间t的变化规律。

模型动力学参数确定试验在一个上宽下窄，容积为 2L 的带盖玻璃槽中进行，槽中与无油电磁充气泵连接的导流管一方面提供细菌生长所须的氧气和二氧化碳，另一方面起到搅拌的作用；温度由 WS2-133-85-2 型电热恒温水浴锅控制。定时取样，测定溶液中 Fe^{2+}离子的浓度，蒸发损失水分用蒸馏水补充。试验装置如图 3-8，该装置能够保证细菌在生长过程中有充足的氧气和二氧化碳供应，表 3-1 是温度为 30℃、pH 值 2.0、初始亚铁离子浓度 ρ^0=4.58g/L 情况下，Fe^{2+}离子浓度随时间的变化数据。根据细菌生长动力学模型（3-11 式）通过计算机编程，用最优化方法拟合表 3-1 中的数据，得到模型中的三个细菌生长动力学参数值，分别为 μ_m=0.066h^{-1}；K=0.036g/L；ρ^0_b/Y=2.76g/L。为了检验拟合所确定的模型参数是否准确，将这些拟合参数代入模型（3-11）得到（3-12）式：

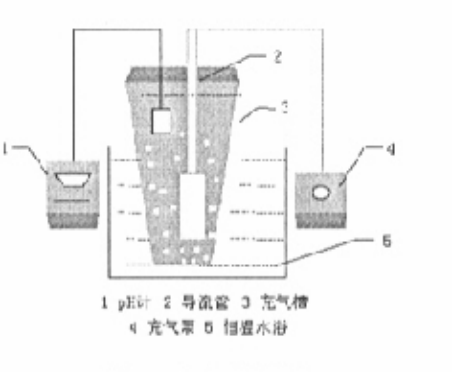


图 3-8 充气搅拌槽

$$t=\{\ln[(\rho-7.34)/(-2.76)]+(0.036/7.34)\times\ln[4.58\times(\rho-7.34)/((-2.76)\times\rho)]\}/0.066 \quad (3\text{-}12)$$

用 Oringin5.0 绘图，根据式（3-12）得到该条件下 Fe^{2+}离子浓度随时间变化的理论曲线，如图 3-9 所示。图中出方块连成的曲线是试验点（Experimental data）即表 3-1 中数据，可以看到试验数据与模型的理论值之间得到了较好符合。

表 3-1 Fe^{2+}离子浓度随时间的变化

Time/h	0	1	2	3	4	5	6	7
ρ (Fe^{2+})/g·L^{-1}	4.58	4.45	4.30	4.07	3.89	3.49	3.20	2.97
Time/h	8	9	10	11	12	13	14	15
ρ (Fe^{2+})/g·L^{-1}	2.61	2.34	1.92	1.63	1.04	0.73	1.43	0.29

图 3-10、图 3-11、图 3-12 分别给出了模型参数 μ_m、K 以及 ρ^0_b/Y 改变时，Fe^{2+}离子浓度随时间的变化的理论预示。不难看出，随着 μ_m值的变大，即细菌的生长速度加快，曲线斜率减小，Fe^{2+}离子的氧化速度增大。K 值是酶学研究中一个重要常数，K 值可以表示细菌细胞中酶与 Fe^{2+}离子亲和力的大小，K 值越大，表明酶与 Fe^{2+}离子亲和力愈小，因此 Fe^{2+}离子的氧化速度愈慢，反

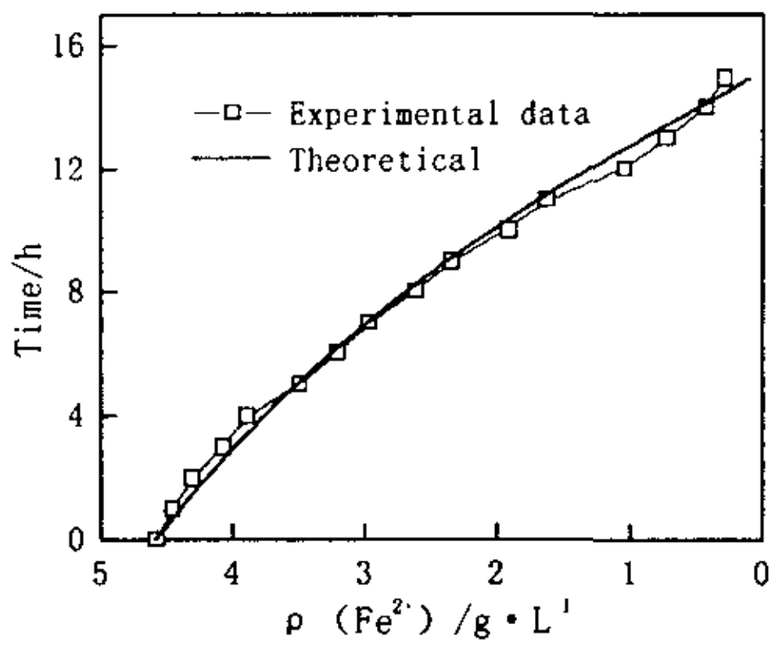


图3-9 二价铁离子浓度随时间变化
(ρ^0=4.58g/L; μ_m=0.066h^{-1};
k=0.036g/L; ρ^0_b/Y=2.76g/L)

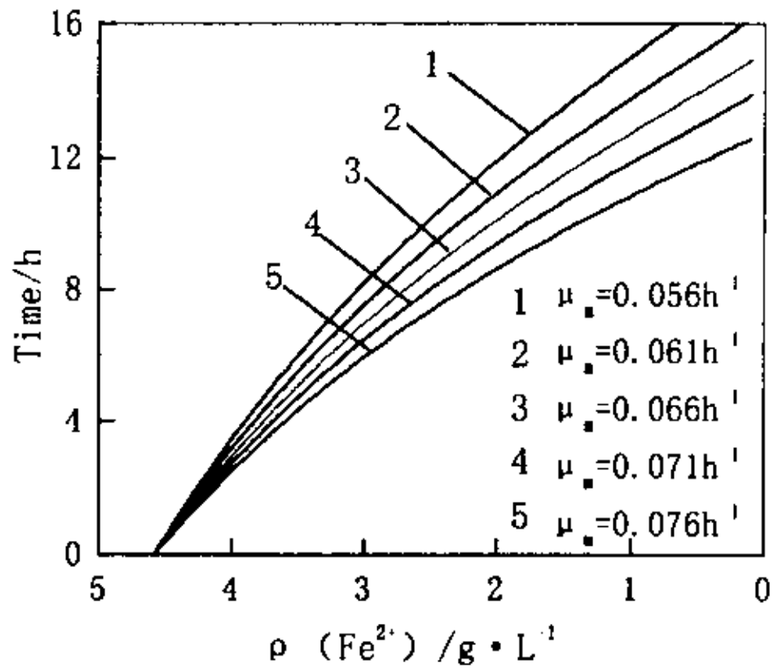


图3-10 μ_m值变化理论预示
(ρ^0=4.58g/L;k=0.036g/L; ρ^0_b/Y=2.76g/L)

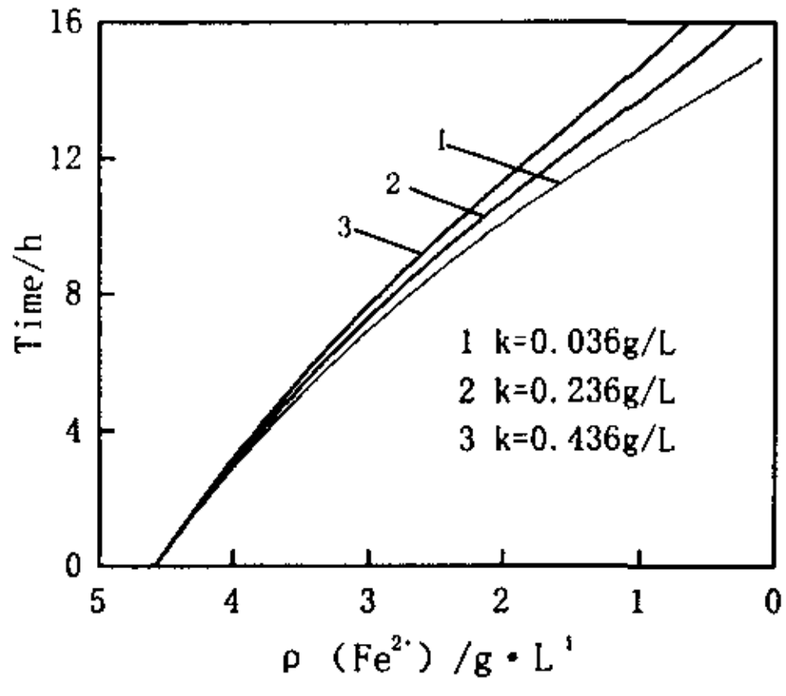


图3-11 k值变化的理论预示
(ρ^0=4.58g/L; μ_m=0.066h^{-1}; ρ^0_b/Y=2.76g/L)

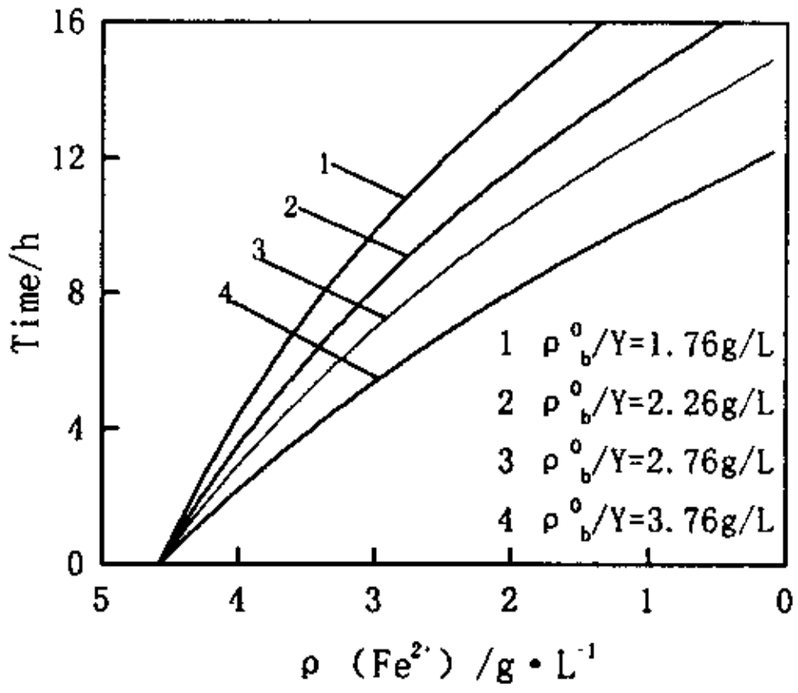


图3-12 ρ^0_b/Y值变化的理论预示
(ρ^0=4.58g/L; μ_m=0.066h^{-1};k=0.036g/L)

之，K 值越小，酶与 Fe^{2+}离子亲和力愈大，使得 Fe^{2+}离子的氧化速度加快。ρ^0_b/Y 值在某种程度上反应的是初始细菌的浓度的大小，其值越大，细菌浓度越大，则 Fe^{2+}离子的氧化越快。

3.4 小结

1) 细菌氧化 Fe^{2+}离子的过程，实际上就是电子通过细菌细胞从 Fe^{2+}离子向最终受体氧的传递过程。在电子传递过程中，铜蓝蛋白及细胞色素发挥重要的作用；细菌通过氧化磷酸化作用获得生长繁殖所必须的能量。

2) 在适宜的环境 pH（2.0-2.5）值和温度（30-35℃）的条件下，细菌细胞内各种蛋白酶的活性最高，氧化 Fe^{2+}离子的速度最快；增大接种量就是加大了溶液中细菌的生物量，有利于 Fe^{2+}离子的氧化；处于对数生长期的细菌活性最强，生长代谢旺盛，氧化 Fe^{2+}离子的能力最强；振荡培养有利于 O_2 和 CO_2 向细菌细胞内传递及细菌对营养物质的吸收，加快了 Fe^{2+}离子氧化；以粉末状形式存在的雄黄雌黄，弥散性强，黏附在细菌表面，抑制了 Fe^{2+}离子的氧化。

3) Fe^{2+} 离子响应细菌生长的动力学模型为：

$$\mu_m t = \ln\frac{\rho-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]}{\rho^0-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]}+\frac{K}{(\rho_b^0/Y)+\rho^0}\ln\frac{\rho^0\{\rho-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]\}}{\rho\{\rho^0-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]\}}$$

温度为 30℃、pH2.0、初始亚铁离子浓度 ρ^0 = 4.58g/L 情况下，细菌生长的最大比生长速率 μ_m、营养物饱和常数 K 及 ρ^0_b/Y 分别为 0.066h^{-1}、0.036g/L 和 2.76g/L。μ_m值的增大，Fe^{2+}离子的氧化速度加快。K 值反应了细菌细胞中酶与 Fe^{2+}离子亲和力的大小，K 值越小，细菌氧化 Fe^{2+}离子速度越快。ρ^0_b/Y 值越大，细菌浓度越大，则 Fe^{2+}离子的氧化越快。

第四章 毒砂、黄铁矿细菌浸出热力学

本章根据细菌浸出硫化矿的过程特点，绘制了细菌浸出体系中毒砂、黄铁矿电位-pH图，结合细菌活动区域，详细分析了细菌浸出过程中毒砂、黄铁矿溶解以及产物形成热力学。

4.1 引言

在硫化矿物的细菌浸出过程中，无论是细菌对硫化矿的直接作用还是间接作用，本质上都是电化学腐蚀，与细菌浸出体系 pH 值及电位有着密切的关系。另外，细菌的生长繁殖也有其最佳 pH 值及电位范围。电位-pH 图作为热力学研究的重要理论分析工具，以图形的方式表达反应的热力学平衡，在电位 pH 图中可以较直观地反应细菌活动区域、矿物的腐蚀及稳定区，矿物浸出过程中可能形成的主要产物。因此，细菌浸出中，对浸出矿物相关电位-pH 图进行绘制和分析非常必要。

对于毒砂、黄铁矿细菌浸出过程详尽的热力学分析报道较少。已报道的毒砂、黄铁矿电位-pH 图用于细菌浸出过程的热力学分析显得过于简单，所提供的信息量较少。本章根据细菌浸出过程特点，重新绘制了细菌浸出体系中毒砂、黄铁矿的电位-pH 图，图中不仅反应了细菌活动的特点，而且给出了毒砂、黄铁矿中主要物种变化情况，以及可能形成的主要产物。

4.2 细菌-FeAsS-H_2O 系电位-pH 图

关于毒砂体系的电位-pH 图相关文献报道较少，C. I. House[145]等在“湿法冶金体系中电位-pH 图及其应用”一文中（1987 年），较详细地归纳总结了已经绘制的近 300 种体系的电位-pH 图及其文献

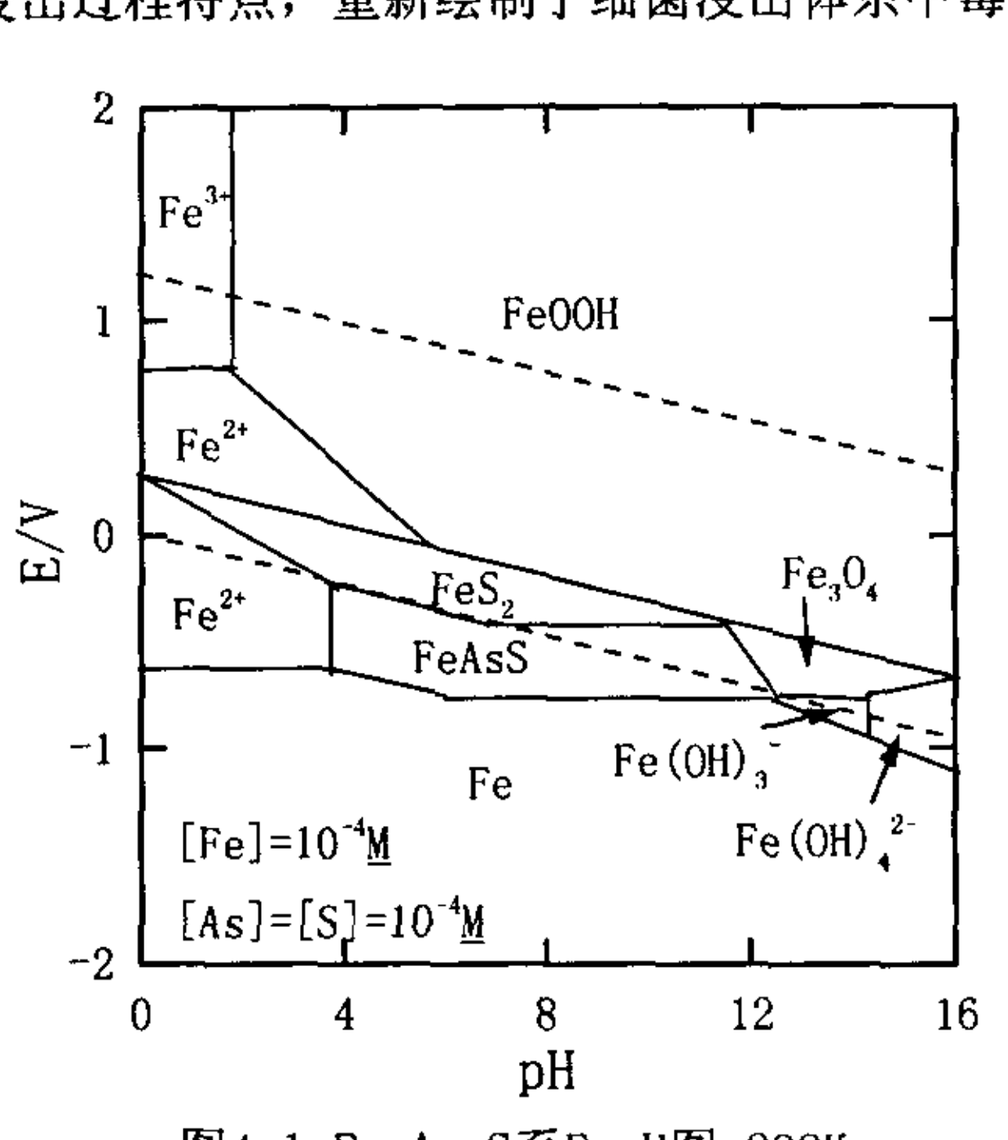


图4-1 Fe-As-S系E-pH图, 298K

出处，在铁物种一栏中所能查到的毒砂体系电位-pH 图仅有 Osseo-Asare[146]等在 AIME 年会上发表的 Fe-As-S 系电位-pH 图（1984 年），如图 4-1 所示。图中给出了毒砂及黄铁矿的稳定区。可以看出，该图主要给出了铁物种信息，而忽略了毒砂体系中砷及硫物种，该图显得过于简单，用于分析毒砂的浸出过程，所提供的信息量较少。

随着加压氧化技术快速发展，与加压氧化过程相关的毒砂体系电位-pH 图

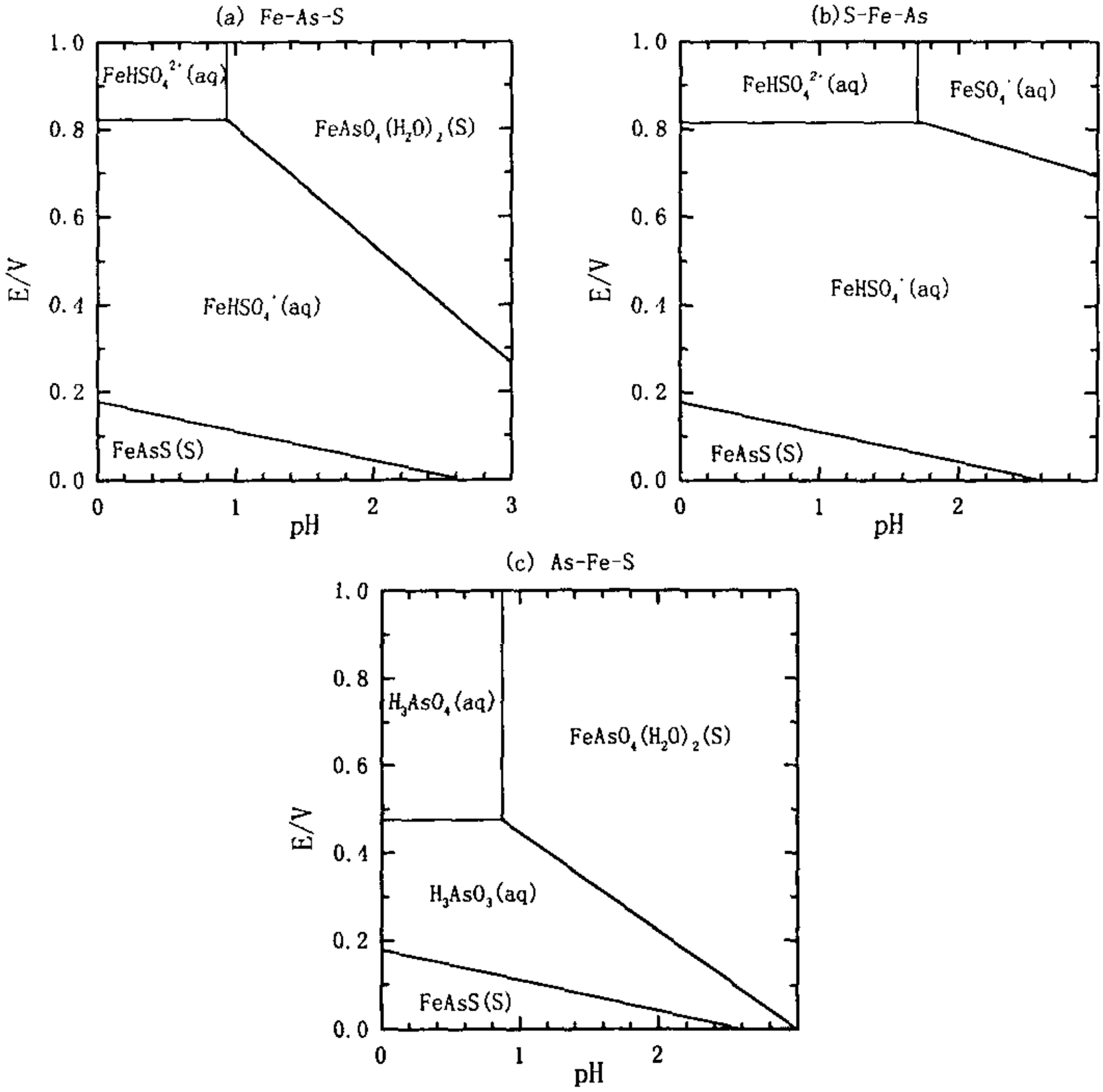


图4-2 Fe-As-S-H_2O系的E-pH图
(170℃, a=0.01)
(a)以铁物相为主
(b)以硫物相为主
(c)以砷物相为主

绘制已有了报道。Bale 等人采用 FACT(Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics)技术结合生产实际过程,绘制了 170℃下 Fe-As-S, S-Fe-As 以及 As-Fe-S 系电位-pH 图(见图 4-2) [23],该图较详细地说明了在酸性加压氧化过程中毒砂的氧化行为。根据 F*A*C*T 计算，元素硫只有在低 pH 值下存在。在 pH 值大于 1 及相应的氧化电位时，$FeAsO_4$ 开始沉淀。在高氧化电位下，溶液中可能存在的主要物种为 $FeHSO_4^{2+}$和 H_3AsO_4，而 $FeHSO4^+$和 H_3AsO_3则是较低电位下溶液中主要物种。

细菌浸出硫化矿是一个复杂的过程。该过程既包括矿物的分解，同时又有细菌的生长。为了能够详细对细菌浸出毒砂进行热力学分析，根据细菌浸出毒砂过程特点，绘制了细菌-毒砂-H_2O 系的电位-pH 图。

绘制电位-pH 图过程中所用热力学数据主要来自文献[147-149]，毒砂体系中各主要物质组成及其$\triangle G_0$列于表 4-1，各组分物质相互反应和它们的平衡条件列于表 4-2，根据表 4-2 中毒砂体系中各反应的平衡条件，取铁、砷、硫各物种的活度为 1mol/L，细菌活动电位-pH 图则根据 Beacking[130]收集的测量数据绘制。在电位 pH 坐标系中作图，经综合整理得到细菌-FeAsS-H_2O 电位-pH 图。如图 4-3 所示。图中较详细地指出了毒砂浸出过程中铁、砷、硫物种的变化，细菌的活动区域，以及细菌浸出过程中可能形成的产物砷酸铁及元素硫的稳定区。

表 4-1 FeAsS-H_2O 体系中各主要物质组成及其$\triangle G_0$（kJ/mol）(298K)

物质	物质状态	$\triangle G_0$（kJ/mol）
H^+	aq	0
H_2O	l	-236.96
H_2	g	0
O_2	g	0
S	s	0
SO_4^{2-}	aq	-741.28
HSO_4^{2-}	aq	-752.15
HS^-	aq	12.58
H_2S	aq	-26.96
As	s	0
$HAsO_2$	aq	-402.32
$HAsO_4^{2-}$	aq	-706.42
$H_2AsO_3^-$	aq	-586.87
$H_2AsO_4^-$	aq	-747.80

H_3AsO_4	aq	-768.28
AsH_3	g	175.56
Fe	s	0
Fe^{2+}	aq	-78.9
Fe^{3+}	aq	-4.7
$FeAsO_4$	s	-761.30
$Fe(OH)_2$	s	-483.08
$Fe(OH)_3$	s	-693.88
FeAsS	s	-103.55

表 4-2 $FeAsS-H_2O$ 系中反应及平衡条件

序号	相关反应式	$\triangle G_0$	平衡条件
b	$O_2+4H^++4e=2H_2O$	-473.92	$E=1.23-0.0591pH$
a	$2H^++2e=H_2$	0	$E=0-0.0591pH$
1	$FeAsO_4+3H^+=Fe^{3+}+H_3AsO_4$	-11.68	$pH=0.68-0.0333\lg[Fe^{3+}][H_3AsO_4]$
2	$FeAsO_4+3H^++e=Fe^{2+}+H_3AsO_4$	-85.88	$E=0.89-0.177pH-0.0591\lg[Fe^{2+}][H_3AsO_4]$
3	$FeAsO_4+5H^++3e=Fe^{2+}+H_3AsO_3+H_2O$	-193.84	$E=0.67-0.985pH-0.0197\lg[Fe^{2+}][H_3AsO_3]$
4	$FeAsO_4+2H^++2e=Fe(OH)_3+H_3AsO_3$	-97.94	$E=0.51-0.0591pH-0.0295\lg[H_3AsO_3]$
5	$Fe(OH)_3+H_2AsO_4^-+H^+=FeAsO_4+3H_2O$	-30.5	$pH=5.35+\lg[H_2AsO_4^-]$
6	$H_2AsO_4^-+3H^++2e=H_3AsO_3+H_2O$	-128.44	$E=0.67-0.0886pH+0.0295\lg[H_2AsO_4^-]/[H_3AsO_3]$
7	$Fe^{3+}+e=Fe^{2+}$	-74.2	$E=0.77+0.0591\lg[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$
8	$H_3AsO_4+2H^++2e=H_3AsO_3+H_2O$	-107.96	$E=0.56-0.0591pH+0.0295\lg[H_3AsO_4]/[H_3AsO_3]$
9	$Fe(OH)_3+H^++e=Fe(OH)_2+H_2O$	-26.16	$E=0.271-0.0591pH$
10	$Fe(OH)_3+3H^++e=Fe^{2+}+3H_2O$	-95.9	$E=0.99-0.1773pH-0.0591\lg[Fe^{2+}]$

11	$Fe(OH)_2+H_3AsO_3+SO_4^{2-}+13H^++11e=FeAsS+9H_2O$	-372.55	$E=0.35-0.0698pH+0.0053\lg[H_3AsO_3][SO_4^{2-}]$
12	$Fe^{2+}+H_3AsO_3+SO_4^{2-}+11H^++11e=FeAsS+7H_2O$	-302.81	$E=0.29-0.0591pH+0.0053\lg[Fe^{2+}][H_3AsO_3][SO_4^{2-}]$
13	$Fe^{2+}+H_3AsO_3+S+3H^++5e=FeAsS+3H_2O$	-96.25	$E=0.20-0.035pH+0.0118\lg[Fe^{2+}][H_3AsO_3]$
14	$HSO_4^-+7H^++6e=S+4H_2O$	-195.69	$E=0.337-0.069pH+0.0098\lg[HSO_4^-]$
15	$SO_4^{2-}+8H^++6e=S+4H_2O$	-206.56	$E=0.36-0.079pH+0.00985\lg[SO_4^{2-}]$
16	$H_3AsO_3+3H^++3e=As+3H_2O$	-71.6	$E=0.25-0.0591pH+0.0197\lg[H_3AsO_3]$
17	$Fe^{2+}+As+S+2e=FeAsS$	-24.65	$E=0.13+0.02951g[Fe^{2+}]$
18	$S+2H^++2e=H_2S$	-26.96	$E=0.14-0.0591pH-0.02951g[H_2S]$
19	$FeAsS+2H^+=Fe^{2+}+As+H_2S$	-2.31	$E=0.20-0.51g[Fe^{2+}][H_2S]$
20	$Fe^{2+}+2e=Fe$	78.9	$E=-0.41+0.02951g[Fe^{2+}]$
21	$FeAsS+2H^++2e=Fe+As+H_2S$	76.59	$E=-0.40-0.0591pH-0.0295\lg[H_2S]$
22	$FeAsS+H^++2e=Fe+As+HS^-$	116.13	$E=-0.60-0.0295pH-0.02951g[HS^-]$
23	$SO_4^{2-}+H^+=HSO_4^-$	-10.87	$pH=1.90+1g[SO_4^{2-}]/[HSO_4^-]$
24	$HS^-+H^+=H_2S$	-39.54	$pH=6.94+1g[HS^-]/[H_2S]$
25	$As+3H^++3e=AsH_3$	175.56	$E=-0.61-0.0591pH$
26	$HAsO_4^{2-}+H^+=H_2AsO_4^-$	-41.38	$pH=7.26+1g[HAsO_4^{2-}]/[H_2AsO_4^-]$
27	$H_2AsO_3^-+H^+=H_3AsO_3$	-52.41	$pH=9.19+1g[H_2AsO_3^-]/[H_3AsO_3]$
28	$HAsO_4^{2-}+3H^++2e=H_2AsO_3^-+H_2O$	-117.41	$E=0.61-0.0886pH+0.0295\lg[HAsO_4^{2}]/[H_2AsO_3^-]$

29	$Fe(OH)_2+H_2AsO_3^-+SO_4^{2-}+14H^++11e=FeAsS+9H_2O$	-424.96	$E=0.40-0.075pH+0.0053lg[H_2AsO_3^-][SO_4^{2-}]$
30	$HAsO_4^{2}+4H^++2e=H_3AsO_3+H_2O$	-169.82	$E=0.88-0.1182\ pH+0.0295\ lg[HAsO_4^{2-}]/[H_3AsO_3]$
31	$Fe(OH)_3+H_3AsO_3+SO_4^{2-}+14H^++12e=FeAsS+10H_2O$	-398.71	$E=0.344-0.0689\ pH+0.0049\ lg[H_3AsO_3][SO_4^{2-}]$

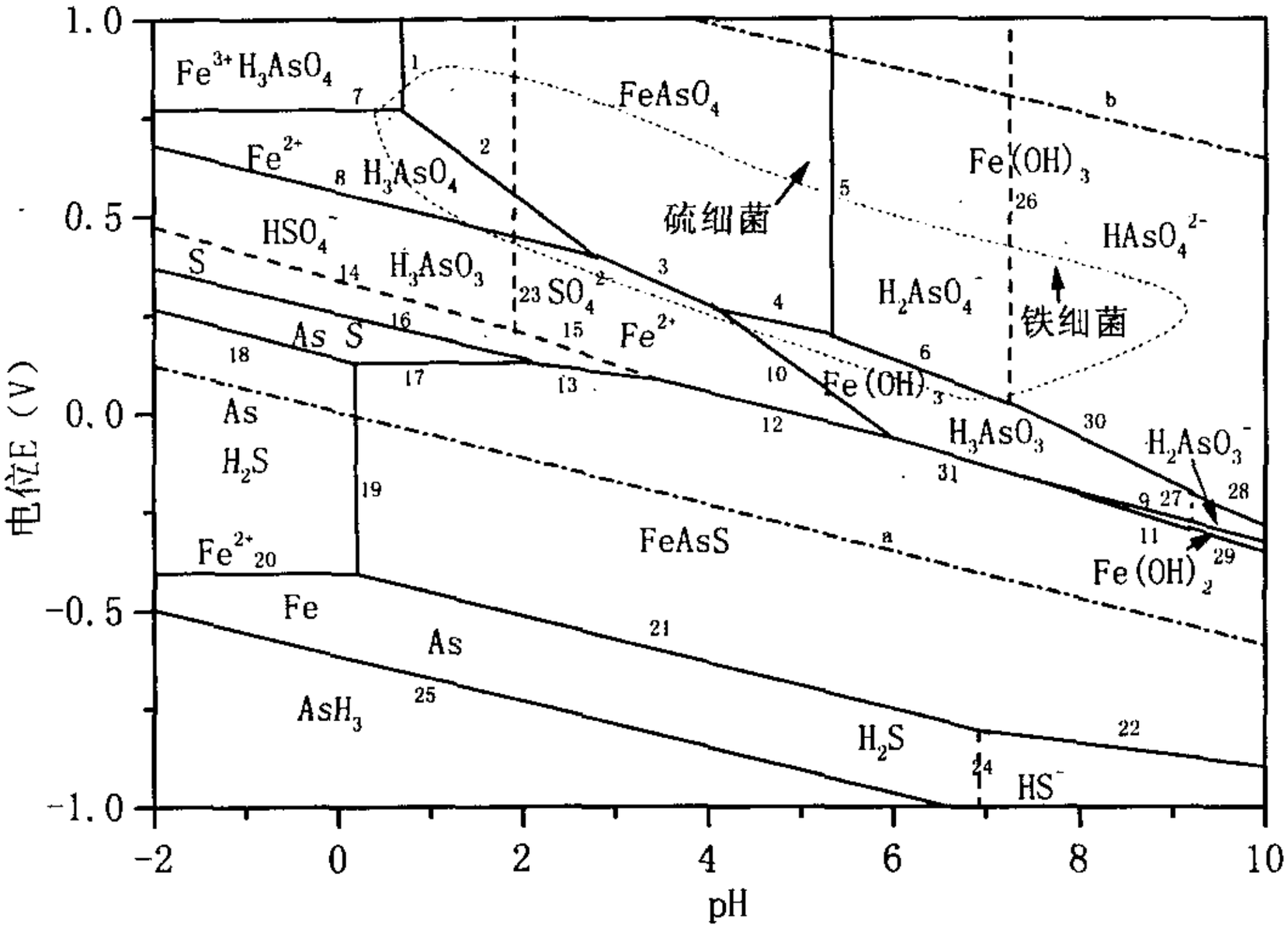


图4-3 细菌-FeAsS-H_2O系电位-pH图（T=298K, α =1）

毒砂的稳定区域由反应 11、12、13、17、19、21、22、29、31 围成。在整个 pH 范围内，只要控制浸出体系合适的氧化还原电位，毒砂是能够被氧化溶解的。图中由虚线围成的椭圆形区域为细菌活动区，不难看出细菌的活动区正处于毒砂及 Fe^{2+}离子的氧化区，说明细菌能够在毒砂氧化浸出条件下生存，并且参与毒砂浸出反应。细菌对矿物的氧化作用，最终电子受体均是氧，图中的氧线处于毒砂的氧化区内，说明细菌浸出毒砂是可能的。

一般细菌浸矿体系 pH=1.5-4.0，E=400-900mV，在此条件下，毒砂氧化溶解过程中，体系可能存在以下变化：

$$1.FeAsS \xrightarrow{17} Fe^{2+},As,S \xrightarrow{14} Fe^{2+},H_3AsO_3,S \xrightarrow{16} Fe^{2+},H_3AsO_3,HSO_4^- \xrightarrow{8} Fe^{2+},H_3AsO_4,HSO_4^- \xrightarrow{7} Fe^{3+},H_3AsO_4,HSO_4^- \xrightarrow{1} FeAsO_4,HSO_4^-$$

$$2.FeAsS \xrightarrow{13} Fe^{2+},H_3AsO_3,S \xrightarrow{15} Fe^{2+},H_3AsO_3,SO_4^{2-} \xrightarrow{8} Fe^{2+},H_3AsO_4,SO_4^{2-} \xrightarrow{2} FeAsO_4,SO_4^{2-}$$

$$3.FeAsS \xrightarrow{12} Fe^{2+},H_3AsO_3,SO_4^{2-} \xrightarrow{3} FeAsO_4,SO_4^{2-}$$

元素硫的稳定区域由14、15、13、17、18围成。在适宜的电位和酸性条件下，毒砂中的硫会氧化成元素硫。图中所示元素硫的稳定区较小，实际上，文献[150]研究表明一旦元素硫生成，其进一步氧化成SO_4^{2-}、HSO_4^-存在300kJ/mol能垒，相应地使元素硫的稳定区域扩大（如图4-4所示）。因此，在细菌浸出体系中，如果没有细菌对元素硫直接分解作用，三价铁不足以使元素硫进一步氧化。

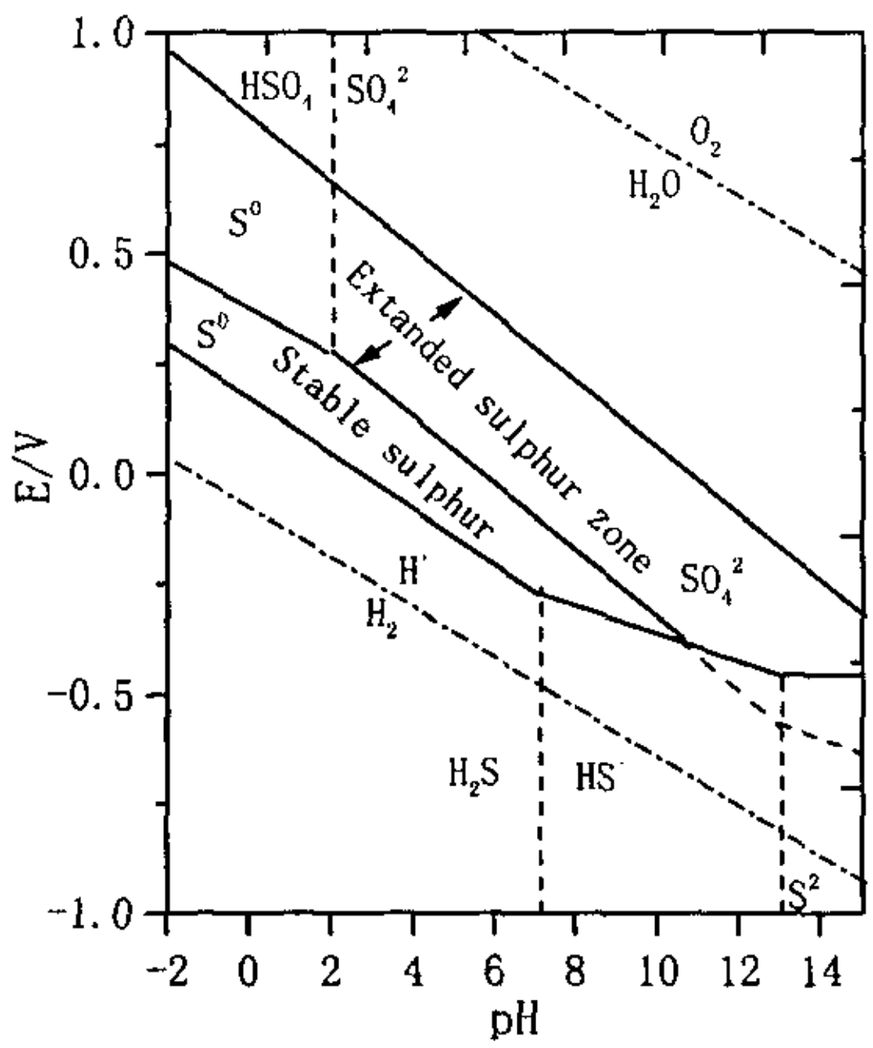


图4-4 S-H_2O系E-pH图，298K
（实线所围区域为硫的稳定区）

$FeAsO_4$具有较大的稳定区，在氧化电位较高时，其沉淀的酸度较高，随着电位降低，其沉淀的酸度降低。在细菌浸出过程中，随着体系电位不断升高，溶液中将会产生砷酸铁沉淀。砷酸铁沉淀可能会覆盖在毒砂表面，阻碍毒砂进一步有效浸出，因此，在细菌浸出过程中需要保持溶液中一定的酸度，以减少或延缓砷酸铁沉淀的生成，有利于浸出的进行。

4.3 细菌-FeS_2-H_2O系电位-pH图

和毒砂体系相比，黄铁矿电位-pH图的报道较多[151,152,153]。为了突出细菌浸出过程特点，和上面细菌-FeAsS-H_2O电位-pH图保持一致性及可比较性，同样按照文献[147,148,149]中相关物质的热力学数据，绘制了细菌-FeS_2-H_2O电位-pH图。表4-3给出了黄铁矿体系电位-pH图中各主要物质组成及其$\triangle G_0$（kJ/mol）。根据表4-4所列的黄铁矿体系中反应的平衡条件，取铁、砷、硫各物种的活度为1 mol/L，在考虑黄钾铁矾的反应平衡时，钾离子的活度取10^{-6}mol/L。在电位pH坐标系中作图，经综合整理得到细菌-FeS_2-H_2O电位-pH图（如图4-4所示），图中也给出了铁细菌和硫细菌活动区。

表4-3　FeS_2-H_2O体系中各主要物质组成及其$\triangle G_0$（kJ/mol）（298K）

物质	物质状态	$\triangle G_0$（kJ/mol）
H^+	aq	0
H_2O	l	-236.96
S	s	0
SO_4^{2-}	aq	-741.28
HSO_4^{2-}	aq	-752.15
HS^-	aq	12.58
H_2S	aq	-26.96
Fe	s	0
Fe^{2+}	aq	-78.9
Fe^{3+}	aq	-4.7
FeOOH	s	-462.37
FeS	s	-97.47
FeS_2	s	-166.53
K^+	aq	-281.9
$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	s	-3319.08

表4-4 FeS_2-H_2O系中的反应及平衡条件

序号	相关反应	$\triangle G_0$	平衡条件
1	$FeOOH+3H^+=Fe^{3+}+2H_2O$	-16.72	$pH=0.98-0.333\lg[Fe^{3+}]$
2	$Fe^{3+}+e=Fe^{2+}$	-74.2	$E=0.77+0.0591\lg[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$

3	$FeOOH+3H^++e=Fe^{2+}+2H_2O$	-90.9	$E=0.94-0.177pH-0.0591\lg[Fe^{2+}]$
4	$HSO_4^-+7H^++6e=S+4H_2O$	-195.69	$E=0.337-0.069pH+0.0098\lg[HSO_4^-]$
5	$2HSO_4^-+Fe^{2+}+14H^++14e=FeS_2+8H_2O$	-479.01	$E=0.354-0.0591pH+0.0042\lg[HSO_4^-]^2[Fe^{2+}]$
6	$2SO_4^{2-}+Fe^{2+}+16H^++14e=FeS_2+8H_2O$	-500.75	$E=0.37-0.0675pH+0.0042\lg[SO_4^{2-}]^2[Fe^{2+}]$
7	$Fe^{2+}+2S+2e=FeS_2+H_2O$	-87.63	$E=0.454+0.02951g[Fe^{2+}]$
8	$FeOOH+2SO_4^{2-}+19H^++15e=FeS_2+10H_2O$	-591.6	$E=0.408-0.075pH+0.0039\lg[SO_4^{2-}]^{-2}$
9	$FeS_2+4H^++2e=Fe^{2+}+2H_2S$	33.71	$E=-0.174-0.118pH-0.02951g[Fe^{2+}][H_2S]^2$
10	$FeS_2+2H^++2e=FeS+H_2S$	42.17	$E=-0.218-0.0591pH-0.02951g[H_2S]$
11	$FeS_2+H^++2e=FeS+HS^-$	81.71	$E=-0.423-0.0295pH-0.02951g[HS^-]$
12	$Fe^{2+}+2e=Fe$	78.9	$E=-0.41+0.02951g[Fe^{2+}]$
13	$SO_4^{2-}+H^+=HSO_4^-$	-10.87	$pH=1.90+1g[SO_4^{2-}]/[HSO_4^-]$
14	$HS^-+H^+=H_2S$	-39.54	$pH=6.94+1g[HS^-]/[H_2S]$
15	$FeS+2H^+=Fe^{2+}+H_2S$	-8.46	$pH=0.74-0.51g[Fe^{2+}]/[H_2S]$
16	$FeS+2H^++2e=Fe+H_2S$	70.44	$E=-0.365-0.0591pH-0.02951g[H_2S]$
17	$FeS+H^++2e=Fe+HS^-$	109.9	$E=-0.569-0.0295pH-0.02951g[HS^-]$
18	$HSO_4^-+9H^++8e=H_2S+4H_2O$	-222.7	$E=0.288-0.0665pH+0.0074\lg[HSO_4^-]/[H_2S]$
19	$SO_4^{2-}+10H^++8e=H_2S+4H_2O$	-233.52	$E=0.302-0.0738pH+0.0074\lg[SO_4^{2-}]/[H_2S]$
20	$SO_4^{2-}+9H^++8e=HS^-+4H_2O$	-193.98	$E=0.251-0.0665pH+0.0074\lg[SO_1^{2-}]/[HS^-]$

21	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6+8H^+=K^++3Fe^{3+}+2HSO_4^-+6H_2O$	97.21	$pH=-2.12-0.1251g\ [K^+][Fe^{3+}]^3\ [HSO_4^-]^2$
22	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6+8H^++3e=K^++3Fe^{2+}+2HSO_4^-+6H_2O$	-125.48	$E=0.433-0.1576pH-0.01971g[K^+][Fe^{2+}]^3[HSO_4^-]^2$
23	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6+6H^++3e=K^++3Fe^{2+}+2SO_4^{2-}+6H_2O$	-103.84	$E=0.359-0.1182pH-0.01971g[K^+][Fe^{2+}]^3[SO_4^{2-}]^2$
24	$3FeOOH+2SO_4^{2-}+K^++3H^+=KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	-168.92	$pH=9.87-0.3331g[K^+][SO_4^{2-}]^2$

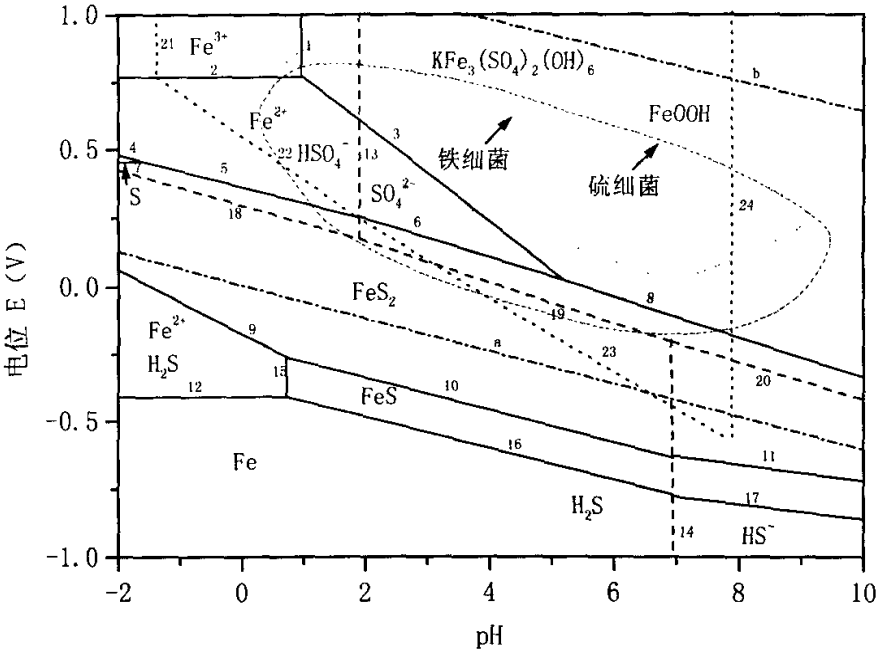


图4-5 细菌-Fe_3S_2-H_2O系电位-pH图（T=298K, α =1）

黄铁矿的稳定区域由 7、5、6、8、9、10、11 线围成。和毒砂类似，细菌的活动区和氧线均处于黄铁矿的氧化区域内，因此，在热力学上，细菌可以氧化黄铁矿。在 pH 1.5-3.0 接近实际细菌浸出条件下，黄铁矿电极电位均高于毒砂电极电位。说明黄铁矿氧化热力学趋势比毒砂要小。黄铁矿和毒砂接触时将会形成原电池反应，具有较低电位的毒砂作为负极被氧化，且氧化速度加

快，而具有较高电位的黄铁矿氧化溶解将会受到抑制，结果形成了毒砂的选择性氧化，后面浸出实践证明了这种现象的存在，图 4-6 指出了毒砂和黄铁矿细菌浸出过程中可能形成的几种原电池反应。

表 4-5 不同 pH 值下黄铁矿毒砂电极电位

pH	1.5	2.0	2.5	3.0
黄铁矿	0.265V	0.235V	0.201V	0.168V
毒砂	0.130V	0.130V	0.113V	0.095V

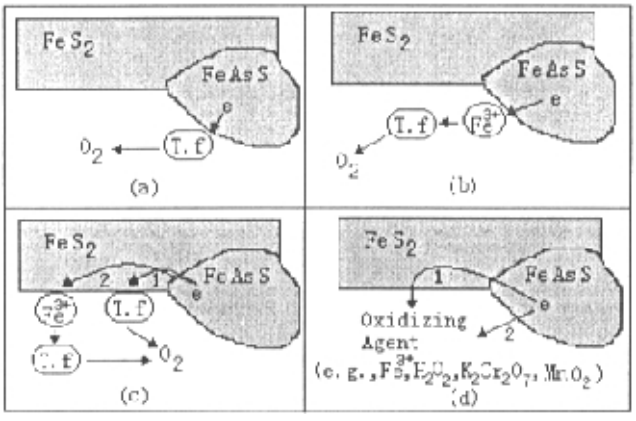


图 4-6 细菌浸出黄铁矿、毒砂过程中可能形成的原电池反应

黄钾铁矾有较大的稳定区。在黄铁矿（毒砂）细菌浸出体系中，由于存在 细菌生长所需的无机营养物质（如 K^+、Na^+、NH^+等），随着浸出过程的进行，体系电位的升高，将会有大量黄钾铁矾类物质的生成。生成后覆盖在矿物表面，对浸出不利。

细菌浸出黄铁矿的过程中，铁矾类物质将会按照以下过程形成[154]：

$$4FeS_2 + 15O_2 + 2H_2O \xrightarrow{Bact.} 4Fe^{3+} + 8SO_4^{2-} + 4H^+ \qquad (4\text{-}1)$$

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \xrightarrow{Bact.} 4Fe^{3+} + 2H_2O \qquad (4\text{-}2)$$

细菌氧化产生的三价铁离子将发生如下反应，生成的活性 $Fe(OH)_3$ 在体系中不稳定，易转化成其它铁的化合物。

$$2Fe^{3+} + 2H_2O \longrightarrow Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+ \qquad (4-3)$$

$$Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_{3(活性)} + 4H^+ \qquad (4-4)$$

$$\text{总反应为} \quad 2Fe^{3+} + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_{3(活性)} + 3H^+ \qquad (4-5)$$

细菌浸出体系中存在的大量硫酸根离子，三价铁离子与其发生如下反应：

$$Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} \longrightarrow Fe(SO_4)_2^- \qquad (4-6)$$

当体系中存在 K^+、Na^+、NH^+、H^+等离子时，在适宜的电位 pH 值下，活性 $Fe(OH)_3$ 和 $Fe(SO)_2^-$生成黄钾铁矾类物质：

$$2X^+ + 3Fe(OH)_{3(活性)} + 3Fe(SO_4)_4^{2-} + 3H_2O \longrightarrow 2X[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6] + 2SO_4^{2-} + 3H^+ \qquad (4-7)$$

$$\text{总反应} \quad 2X^+ + 3Fe(OH)_{3(活性)} + 4SO_4^{2-} + 3Fe^{3+} + 3H_2O \longrightarrow 2X[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6] + 3H^+ \qquad (4-8)$$

式中 X^+可能是 K^+、Na^+、NH^+、H^+。

4.4 小结

1) 与细菌浸出毒砂、黄铁矿热力学分析相关的电位-pH 图报道较少，特别是对于毒砂体系的电位-pH 图，本章根据细菌浸出过程的特点，重新绘制了细菌-FeAsS-H_2O 系、细菌-FeS_2-H_2O 系电位-pH 图。细菌生长环境正好处在毒砂、黄铁矿的氧化溶解范围内，细菌的生长和毒砂、黄铁矿浸出可以统一在一个环境中进行，细菌浸出毒砂、黄铁矿在热力学上是可能的。

2) 毒砂、黄铁矿体系中都有一定的元素硫稳定区，且毒砂体系中元素硫的稳定区要比黄铁矿体系中的稳定区大，这说明在毒砂的浸出过程中，元素硫较易生成；一旦元素硫生成，由于其进一步氧化存在较高的势垒，相应的使其稳定区扩大，在细菌浸出体系中，如果没有细菌对元素硫直接分解作用，三价铁离子不足以使元素硫进一步氧化。

3) 砷酸铁和黄钾铁矾均有较大稳定区，因此在毒砂、黄铁矿氧化过程中，将可能有这两种产物形成。

4) 相同条件下，由于黄铁矿氧化的电位高于毒砂，它们将会形成原电池反应，黄铁矿的氧化被抑制，而毒砂的氧化则被加速，从而可能在细菌浸出过程中形成毒砂的选择性溶解。

第五章 毒砂、黄铁矿细菌浸出的电化学行为

本章主要采用电化学测试技术中稳态极化和暂态循环伏安手段研究了毒砂、黄铁矿粉末微电极的电化学行为。对比分析了相关介质体系中毒砂、黄铁矿的电化学特征，详细探讨了细菌、Fe^{3+}俩以及表面产物对毒砂、黄铁矿电化学行为的影响。

5.1 引言

毒砂、黄铁矿细菌浸出过程其本质是电化学腐蚀溶解过程，因此，毒砂、黄铁矿在相关介质中电化学行为的研究有助于我们了解细菌作用毒砂、黄铁矿不同机理，寻求加速毒砂、黄铁矿溶解的可能途径。采用稳态极化曲线和循环伏安曲线来研究电极在特定体系中的电化学行为，是电化学研究中比较常用的两种方法。稳态极化曲线能够直观地反映电极反应速度与电极电势的关系，判断电极过程的难易程度。从循环伏安曲线的形状、波形位置以及波的数目，能够获得电极反应机理的重要信息，同时也可以对影响电极过程的因素进行一定地描述[134]。

在毒砂、黄铁矿电化学行为的研究中，人们大多采用毒砂、黄铁矿块状电极，而采用毒砂、黄铁矿粉末微电极电化学行为的研究较少。与矿物块状电极相比，粉末微电极至少具有以下两大优点：首先，更能客观地反应细菌作用毒砂、黄铁矿的特点，因为在实际细菌浸出体系中，毒砂、黄铁矿均以粉末形态存在。其次，微电极与常规大尺寸的块状电极相比，由于其一维尺寸（半径或宽度）小，在不对电解液搅拌的情况下具有与高速旋转的园盘电极相似的性质，即在电位扫速较高时可获得稳态极化曲线，过程容易达到稳态，这一特点使得微电极能方便地应用于稳态测量。暂态测量中，微电极反应灵敏，可较好地检测到中间产物的形成，得到明显的氧化还原反应峰。

采用矿物粉末微电极研究了毒砂、黄铁矿的电化学行为。通过对 3L 培养基中稳态极化曲线及循环伏安曲线测试，探讨了毒砂、黄铁矿的溶解规律。比较了细菌、三价铁离子以及浸出过程中表面产物层对毒砂、黄铁矿浸出的影响。

5.2 3L 培养基中毒砂、黄铁矿的电化学行为

5.2.1 3L 培养基中毒砂、黄铁矿的阳极极化

典型的毒砂、黄铁矿粉末微电极稳态阳极极化曲线如图 5-1 所示。该极化曲线是在 pH 值为 2.0 的新鲜 3L 培养基中和扫描速度为 1mV/s 条件下得到的。图中 1 线即为毒砂粉末微电极的阳极极化曲线。当极化电位在 280mV 到 400mV 范围内，极化电流较小，且其变化幅度不超过 0.05μA；当极化电位超过 400mV 后，毒砂开始氧化溶解，极化电流随极化电位的升高而上升，到 600mV 时，极化电流已升高到 1.0μA；对于黄铁矿粉末微电极（图 5-1 中 2 线），极化电位在 380mV 到 700mV 范围内，极化电流变化甚微，电流值基本为零，超过 700mV 后，黄铁矿开始溶解，电流急剧上升，极化电位接近 900mV 时，电流已达到了 1.2μA。对比黄铁矿、毒砂的阳极极化曲线，不难看出，黄铁矿开始溶解的电位（700mV）明显高于毒砂开始溶解的电位（400mV），这表明毒砂的溶解较黄铁矿容易。根据电流随极化电位变化程度的大小，可以将黄铁矿、毒砂的阳极极化分为两个电活性区：在较低电位时，阳极极化电流随电极电位的变化较小，此时溶解较微弱（图中 a 区）。另一个是高电位区，电流随极化电位的升高上升较快，毒砂、黄铁矿大量溶解（图中 b 区）。

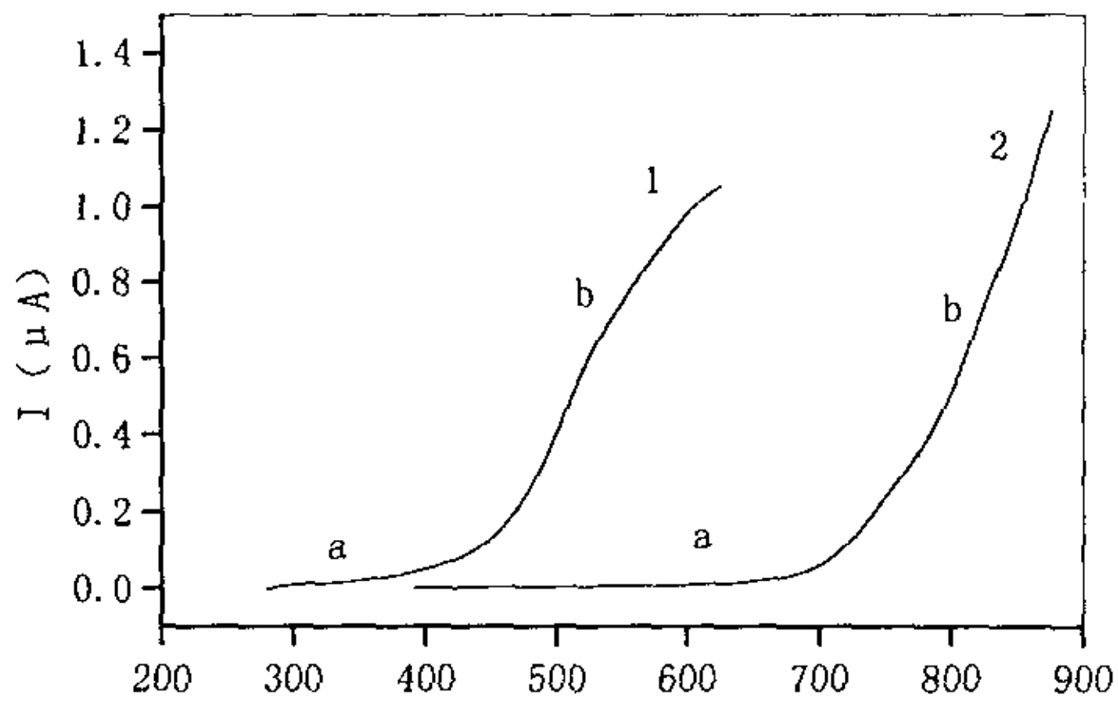


图5-1 毒砂、黄铁矿粉末微电极阳极极化曲线
pH 2.0 温度30℃ 扫描速度1mV/s
1-毒砂 2-黄铁矿

5.2.2 3L 培养基中毒砂、黄铁矿的氧化机理

毒砂粉末微电极在 pH 值为 2.0 的 3L 培养基中循环伏安曲线如图 5-2 所示。毒砂在该体系中的静止电位为 280mV，从静止电位开始朝阳极方向扫描，扫描范围-500mV～670mV。大约在 560mV 左右出现了阳极氧化峰 a，该氧化峰可以认为是元素硫的生成峰（阴极扫描中有对应的元素硫的还原峰）：

$$FeAsS + 3H_2O \longrightarrow Fe^{3+} + S^0 + AsO_3^{3-} + 6H^+ + 6e \qquad (5\text{-}1)$$

经过一个电流平台后，电流上升，在 670mV 处的氧化峰 b 对应的反应是三价砷氧化为五价砷：

$$AsO_3^{3-} + H_2O \longrightarrow AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e \quad (5\text{-}2)$$

折返回扫，在 440mV 左右出现回扫后的第一个阴极还原峰 c，其产生与毒砂电极表面氧化产生的三价铁离子还原成二价铁离子有关。而在-220mV 出出现的阴极还原峰 d 则可能是元素硫被还原生成硫化氢：

$$S^0 + 2H^+ + 2e \longrightarrow H_2S \quad (5\text{-}3)$$

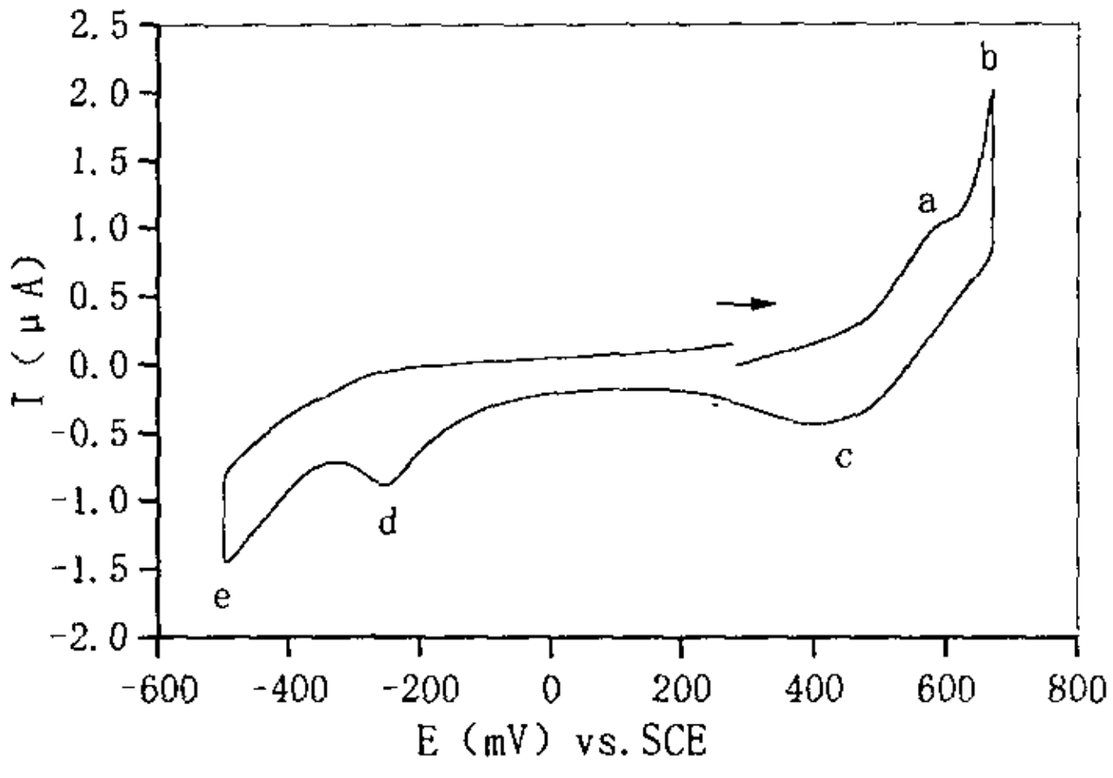


图5-2 毒砂粉末微电极循环伏安曲线（阳极方向）
pH2.0 温度30℃ 扫描速度20mV/s 3L培养基

还原峰 e 与氢的析出有关。回扫后，从-500mV 到 280mV 没有明显的阳极氧化峰出现。

毒砂电极从静止电位开始朝阴极方向扫描循环伏安曲线见图 5-3 中实线。除了初始扫描方向不同外，其它试验条件同图 5-2。对比图 5-2 与图 5-3 可以发现，若从阴极方向起扫，则阴极还原峰 d 消失，这表明还原峰 d 的形成与毒砂阳极氧化产物还原有关。毒砂的阳极氧化产物主要是铁、砷、硫三个物种，根据还原峰 e 的峰电位大小（-

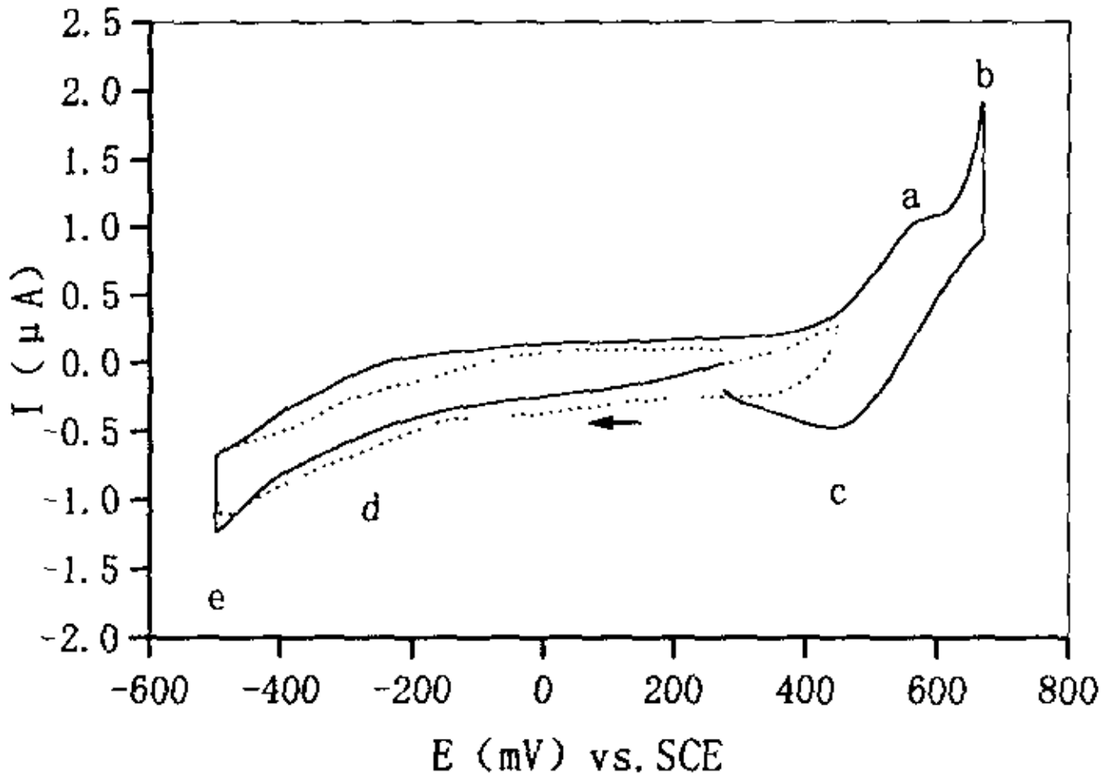


图5-3 毒砂粉末微电极循环伏安曲线
pH2.0 温度30℃ 扫描速度20mV/s 3L培养基
—— 阴极方向 …… 阳极方向 扫描范围-500mv-450mv

220mV），基本可以判断该峰主要是毒砂阳极氧化产生的元素硫的还原。这与酸性介质中黄铜矿氧化产生的元素硫的还原峰相似[156]。若阳极扫描的折返电位降低为 450mV，其循环伏安曲线见图 5-3 中虚线。元素硫的还原峰 d 消失，表明电位低于 450mV 时，毒砂阳极氧化没有元素硫生成。毒砂阳极氧化过程中，三价砷被氧化成五价砷，由于该反应是不可逆的，因此还原峰 c 对应的反应应该是三价铁离子还原为二价铁离子。还原峰 c 的消失，表明此时毒砂氧化产生的铁主要以二价铁的形式存在。

根据以上分析，毒砂在 3L 培养基中循环伏安曲线中出现才主要氧化还原峰的峰电位、峰电流及对应的反应见表 5-1。

表 5-1 毒砂循环伏安曲线的解析

	氧化峰		还原峰		
峰位置	a	b	c	d	e
峰电位 E_p(mV)	560	670	440	-220	-500
峰电流 i_p(μA)	1.01	2.01	-0.45	-0.90	-1.46
相应反应	$FeAsS \rightarrow S^0$ $FeAsS \rightarrow Fe^{3+}$	$AsO_3^{3-} \rightarrow AsO_4^{3-}$	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	$S^0 \rightarrow H_2S$	$H^+ \rightarrow H_2$

3L 培养基中黄铁矿粉末微电极循环伏安曲线如图 5-4 所示。从静止电位起朝阳极方向扫描，与毒砂不同，黄铁矿伏安曲线上并没有明显的元素硫生成峰（阴极扫描过程中没有元素硫的还原峰）。阳极氧化峰 a 反应为：

$$FeS_2 + 8H_2O \longrightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ + 15e \quad (5\text{-}4)$$

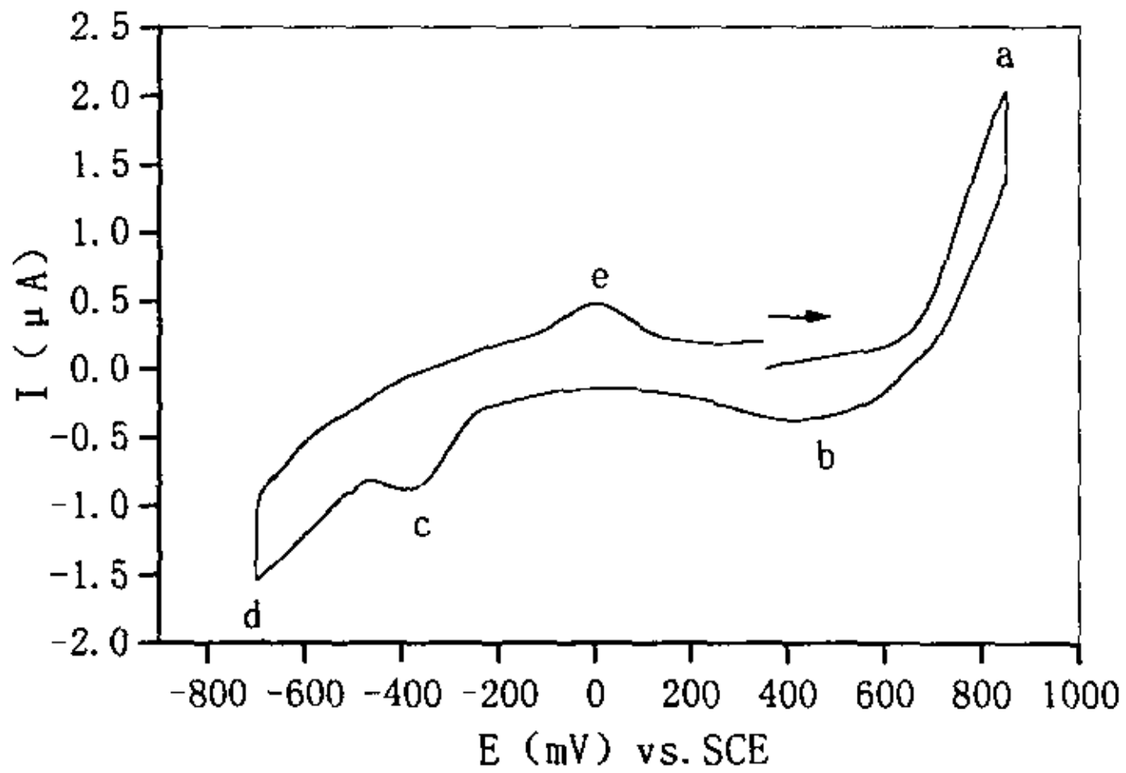


图5-4 黄铁矿粉末微电极循环伏安曲线（阳极方向）
pH2.0 温度30℃ 扫描速度20mV/s 3L培养基

阳极扫描后折返的第一个阴极还原峰 b 即为三价铁的还原峰。继续朝阴极方向扫描，在 -380mV 左右出现第二个还原峰 c，该峰对应的并不是前面阳极氧化产物的还原，因为若扫描的起始方向为阴极方向，即开始不经过阳极氧化，照样可以观察到还原峰 c 的形成（如图 5-5 所示）。因此该峰可以认为是黄铁矿本身的还原：

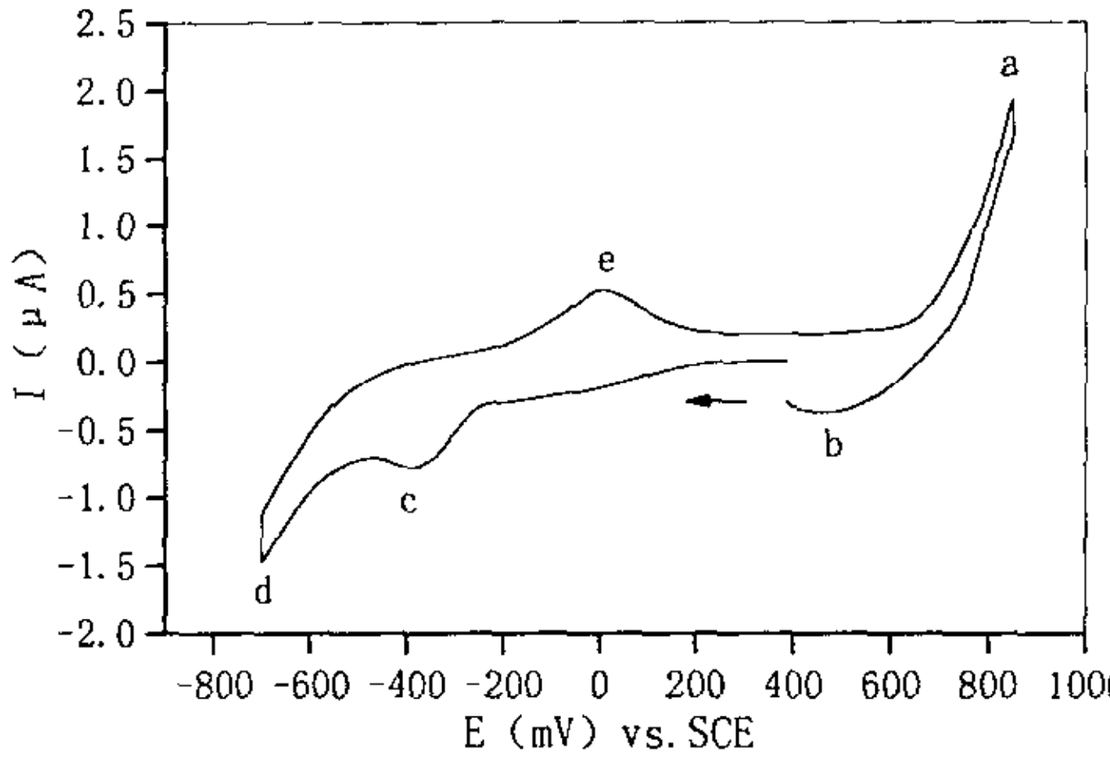


图5-5 黄铁矿粉末微电极循环伏安曲线（阴极方向）
pH2.0 温度30℃ 扫描速度20mV/s 3L培养基

$$FeS_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow FeS + H_2S \qquad (5\text{-}5)$$

d 峰为析氢峰，回扫后，在 0mV 左右出现氧化峰 e，该峰的形成与还原峰 c 产物的氧化有关：

$$FeS \longrightarrow Fe^{2+} + S^0 + 2e \qquad (5\text{-}6)$$

根据以上分析，黄铁矿电极在 3L 培养基中的循环伏安曲线出现主要氧化还原峰的峰电位、峰电流及所对应的相应的反应列于表 5-2。

表 5-2 黄铁矿循环伏安曲线的解析

	氧化峰		还原峰		
峰位置	a	e	b	c	d
峰电位 E_p(mV)	850	0	430	-380	-700
峰电流 i_p(μA)	1.95	0.43	-0.41	-0.88	-1.42
相应反应	$FeS_2 \rightarrow SO_4^{2-}$ $FeS_2 \rightarrow Fe^{3+}$	$FeS \rightarrow S^0$	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	$FeS_2 \rightarrow H_2S$	$H^+ \rightarrow H_2$

5.3 三价铁的作用

毒砂粉末微电极在三价铁介质中重复扫描循环伏安曲线见图 5-6 所示，起扫方向为阴极方向。由于介质中含有大量的三价铁离子，因此在循环伏安曲线上，应该有铁的氧化还原峰。峰 c 即可认定为三价铁还原峰。回扫后的氧化峰 a 是一个叠加峰，对应的反应除了包含溶液中二价铁离子氧化外，还包括毒砂本身的氧化生成元素硫，毒砂的氧化和二价铁离子的氧化大体处于同一氧化电位区，这说明，Fe^{3+}/Fe^{2+} 电偶可以氧化毒砂。图中虚线表示重复扫描的结果。随着扫描次数的增加，曲线的形状变化较大，各峰的峰电流均有所降低。对于氧化峰 a，1、2、3 次扫描的峰电流分别为 1.72、1.30、0.75μA，下降较快。峰电流的减小与毒砂表面状态的变化有密切的关系。毒砂中的砷氧化为五价的砷酸根，易与三价铁形成砷酸铁，在毒砂电极表面形成不导电的沉淀层，影响了峰电流的大小。

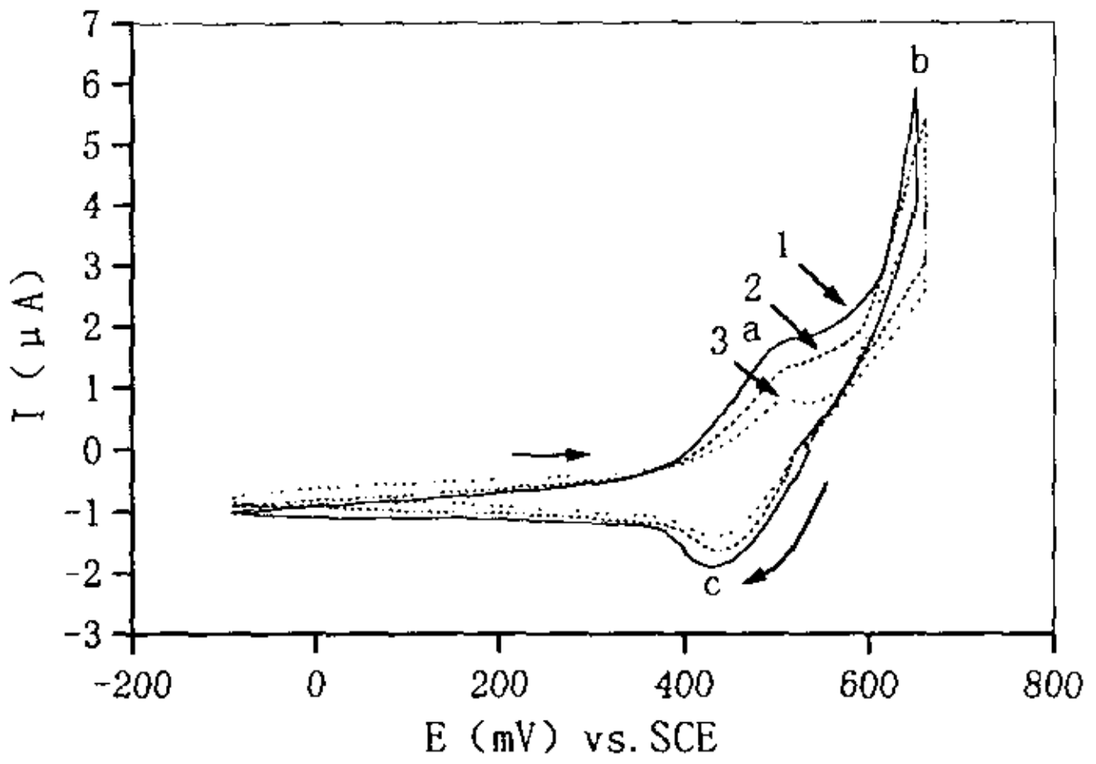


图5-6 毒砂粉末微电极重复扫描循环伏安曲线（阴极方向）
pH 1.8 温度30℃ 扫描速度20mV/s 含铁培养基[Fe^{3+}]10g/L
——1次 ·····2次 ····· 3次

图 5-7 给出了黄铁矿粉末微电极在三价铁中重复扫描循环伏安曲线。从图中不难看出，重复扫描对黄铁矿伏安曲线形状

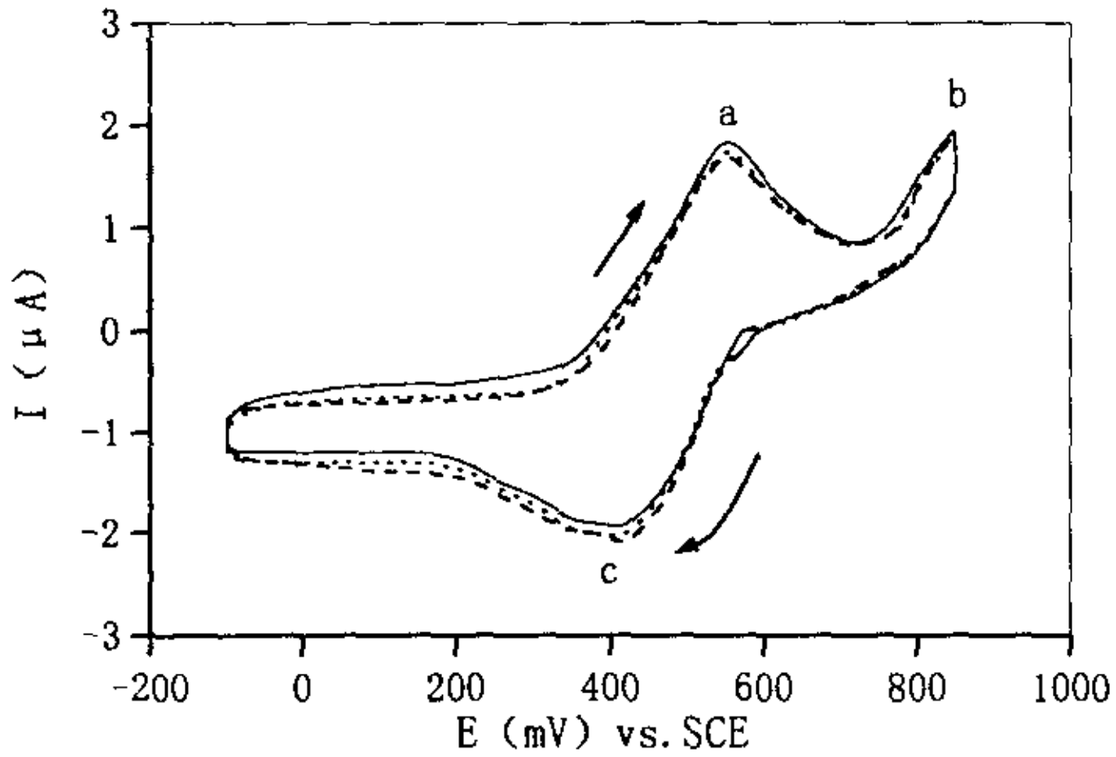


图5-7 黄铁矿粉末微电极重复扫描循环伏安曲线(阴极方向)
pH 1.8 温度30℃ 扫描速度20mV/s 含铁培养基[Fe^{3+}]10g/L
——1次 ·····2次 -----3次

影响较小，各峰的峰电流基本不发生变化。黄铁矿电极表现了较强惰性，类似于铂电极行为。其循环伏安曲线上出现了完整地铁氧化还原峰（峰 a，c），黄铁矿的循环伏安曲线上没有出现而象毒砂电极那样形成氧化叠加峰，二价铁的氧化峰与黄铁矿本身的氧化峰出现的位置区别明显，这说明了 Fe^{3+}/Fe^{2+}电偶很难对黄铁矿产生氧化作用。

5.4　细菌的作用

将黄铁矿、毒砂粉末用无铁菌液（细菌浓度 10^9 个/mL）于恒温摇床上预处理 3 天后取出进行电化学测试。细菌处理前后，毒砂、黄铁矿的稳态阳极极化曲线如图 5-8 所示。图中可以看出，黄铁矿、毒砂的静电位发生了变化（列于表 5-3），细菌作用后的静电位值低于未经细菌处理的值。矿物的静电位值反应了矿物在特定体系中的氧化还原性质。根据半导体电化学观点[157]，半导体硫化矿物的静电位值大小反应了矿物本身费米能量大小。静电位越低，则矿物电子费米能量越高，矿物本身越易失去电子而被氧化。细菌处理后黄铁矿、毒砂在培养基中静电位降低，这是细菌在矿物表面作用的结果。

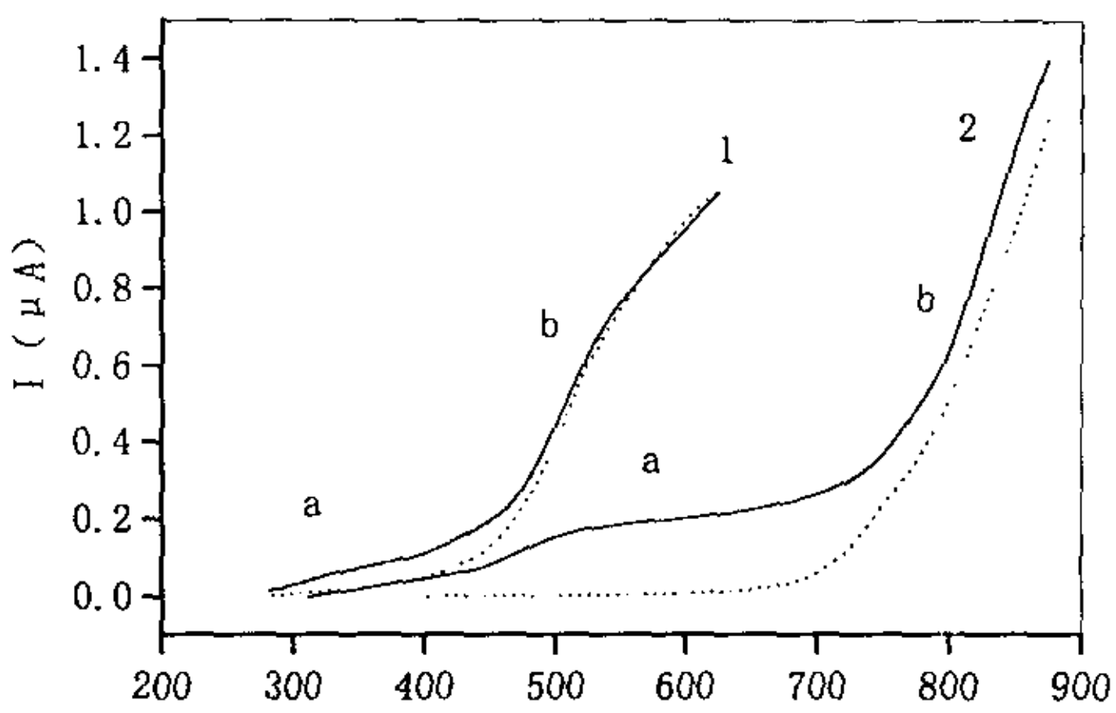


图5-8 细菌处理前后毒砂、黄铁矿阳极极化曲线
pH 2.0 温度30℃ 扫描速度1mV/s 介质3L培养基
1-毒砂 2-黄铁矿
…… 未经细菌处理 —— 细菌处理后

表 5-3　3L 培养基中黄铁矿、毒砂的静电位

	静电位（mV）	
	黄铁矿	毒砂
未经细菌处理	390	280
经过细菌处理	311	268

细菌作用后，黄铁矿阳极极化曲线发生了较大变化，无论是在 a 区还是 b 区，黄铁矿的阳极极化电流都明显增大，黄铁矿的溶解加快。在 460mV 左右开始出现了明显的极化电流（0.1μA），黄铁矿开始氧化的电位已从 700mV 变为 460mV，细菌的作用增强了黄铁矿的反应性能，降低了其开始氧化的电位。而对于毒砂，极化曲线变化较小，仅仅在低电位区（a 区）电流略有增加，高电位区（b 区）极化电流基本未变。

图 5-9 给出了黄铁矿粉末微电极在细菌处理前后循环伏安曲线。对比整个黄铁矿细菌处理前后的循环伏安曲线，不难看出，各氧化还原峰的峰电流均有不同程度的增加（列于表 5-4）。细菌的作用改变了黄铁矿表面物理化学性质，使得黄铁矿表面结构发生了变化，有利于黄铁矿中二价铁离子从晶格解离出来并氧化成三价铁离子，该过程对应于伏安曲线中氧化峰 a′，而未经过细菌活化的黄铁矿粉末的伏安曲线上没有该峰的存在。

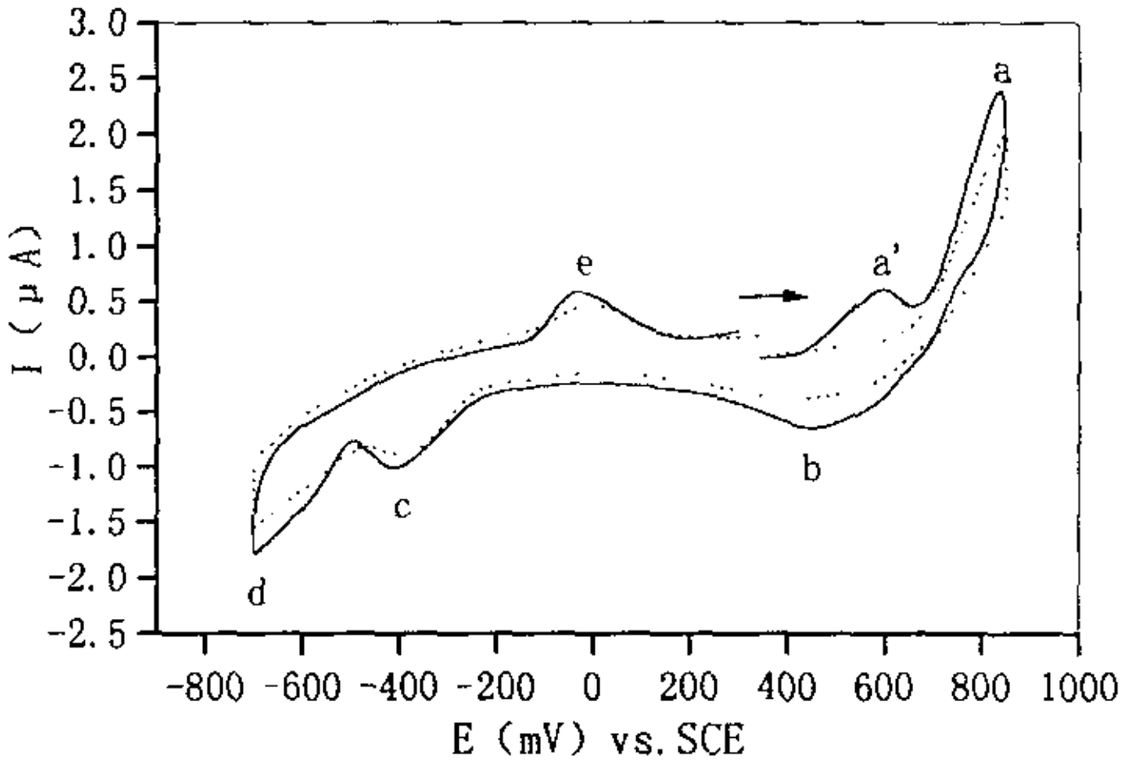


图5-9 细菌处理前后黄铁矿粉末微电极伏安曲线（阳极方向）
pH2.0 温度30℃ 扫描速度20mV/s 3L培养基
……未经细菌处理 ——细菌处理后

表 5-4 细菌处理前后黄铁矿伏安曲线氧化还原峰的变化

		氧化峰			还原峰		
峰位置		a′	a	e	c	c	e d
细菌处理前	峰电位 E_p(mV)	-	850	0	430	-380	-700
	峰电流 i_p(μA)	-	1.95	0.43	-0.41	-0.88	-1.42
细菌处理后	峰电位 E_p(mV)	578	850	-22	460	-400	-700
	峰电流 i_p(μA)	0.6	2.37	0.61	-0.61	-0.90	-1.79

毒砂粉末微电极细菌处理前后循环伏安曲线如图 5-10 所示。与黄铁矿不同，细菌作用前后各氧化还原峰的变化较小，细菌对毒砂的作用相对较弱，对其表面状态改变较小。

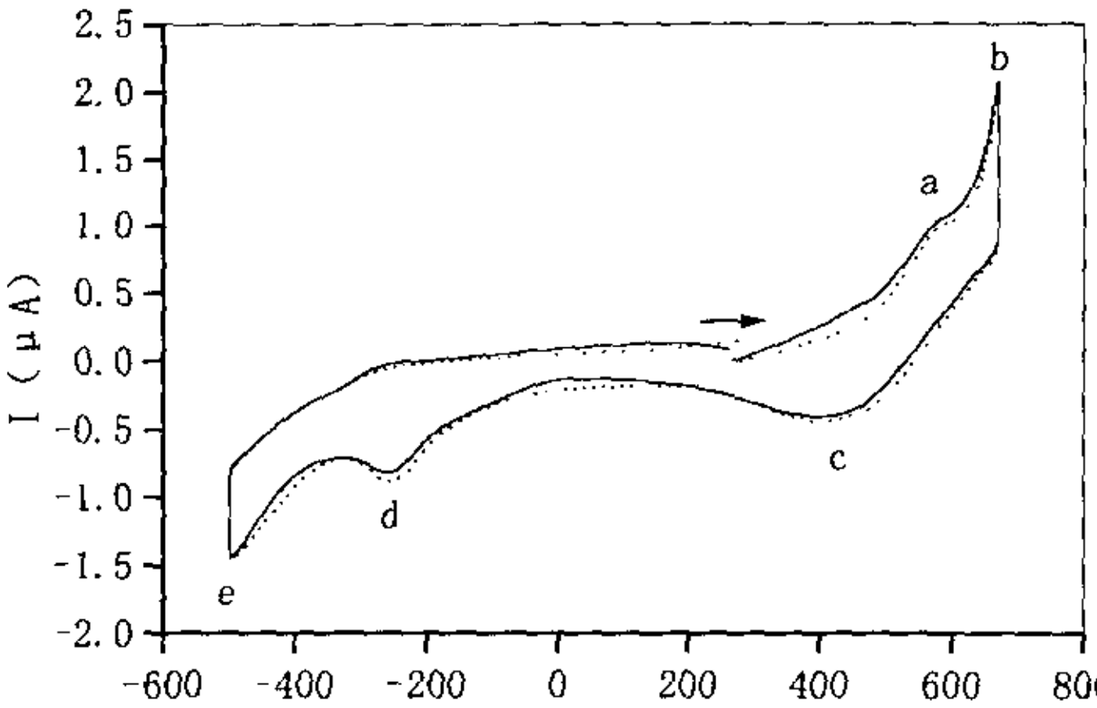


图5-10 细菌处理前后毒砂粉末微电极伏安曲线（阳极方向）
pH2.0 温度30℃ 扫描速度20mV/s 无铁3L培养基
……未经细菌处理 ——细菌处理后

5.5 浸出后表面产物的影响

将黄铁矿、毒砂粉末放在含铁（三价铁离子浓度 10g/L）菌液中浸出，15 天后将粉末取出，制成矿粉微电极进行电化学测试。图 5-11 给出了含铁菌液浸出前后黄铁矿、毒砂粉末微电极的阳极极化曲线。从图中不难看出，黄铁矿、毒砂的阳极溶解受到了明显抑制，阳极极化电流变小，这与细菌浸出后黄铁矿、毒砂表面形成的产物层有关，黄铁矿、毒砂粉末经盐酸处理后伏安曲线的变化证实了这点。

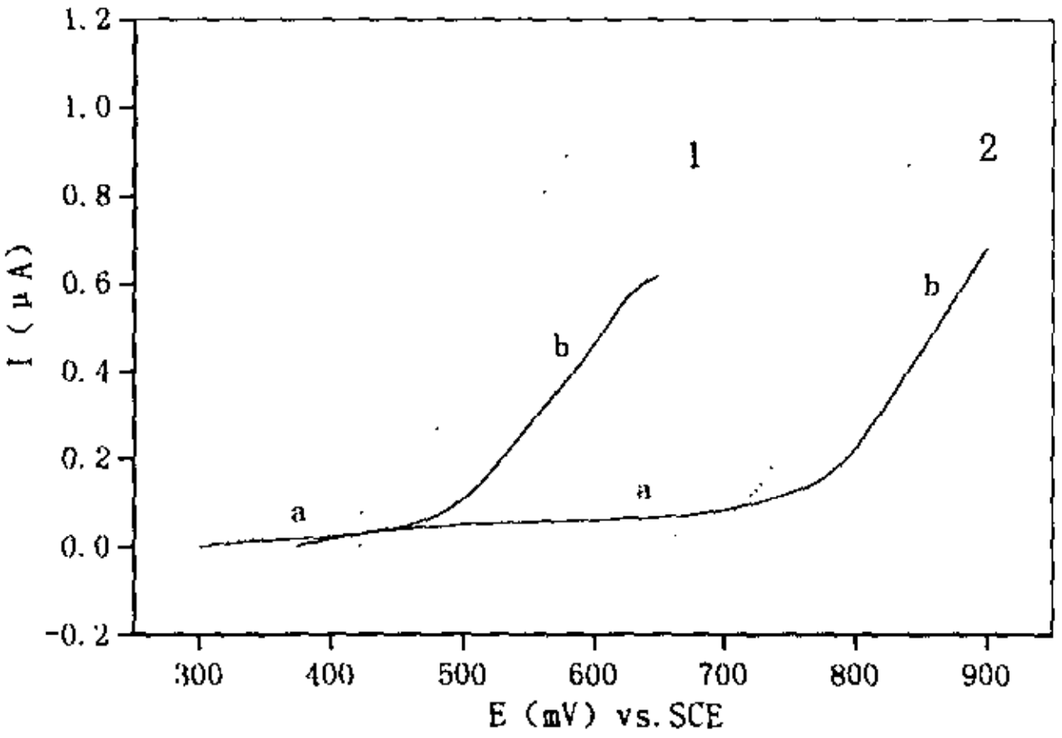


图5-11 含铁菌液浸出前后毒砂、黄铁矿阳极极化曲线
浸出时间15天 pH 2.0 温度30℃ 扫速1mV/s 介质3L培养基
1-毒砂 2-黄铁矿
浸出前 —— 浸出后

盐酸处理前后黄铁矿粉末循环伏安曲线如图 5-12 中所示，图中实线表示未经盐酸处理的伏安曲线，黄铁矿各氧化还原峰均明显减弱，根据前面热力学分析结果，在黄铁矿细菌浸出体系中，将会有黄钾铁矾类物质生成，

它们会覆盖在黄铁矿表面，影响了黄铁矿的氧化溶解。将细菌浸出后的黄铁矿粉于 5mol/L 的盐酸溶液中处理后，其循环伏安曲线如图 5-12 中虚线所示，阳极氧化和阴极还原的电流增大，各氧化还原峰重新出现，其原因是盐酸能将黄钾铁矾溶解，消除存在于黄铁矿表面的钝化层，使得黄铁矿溶解恢复正常。

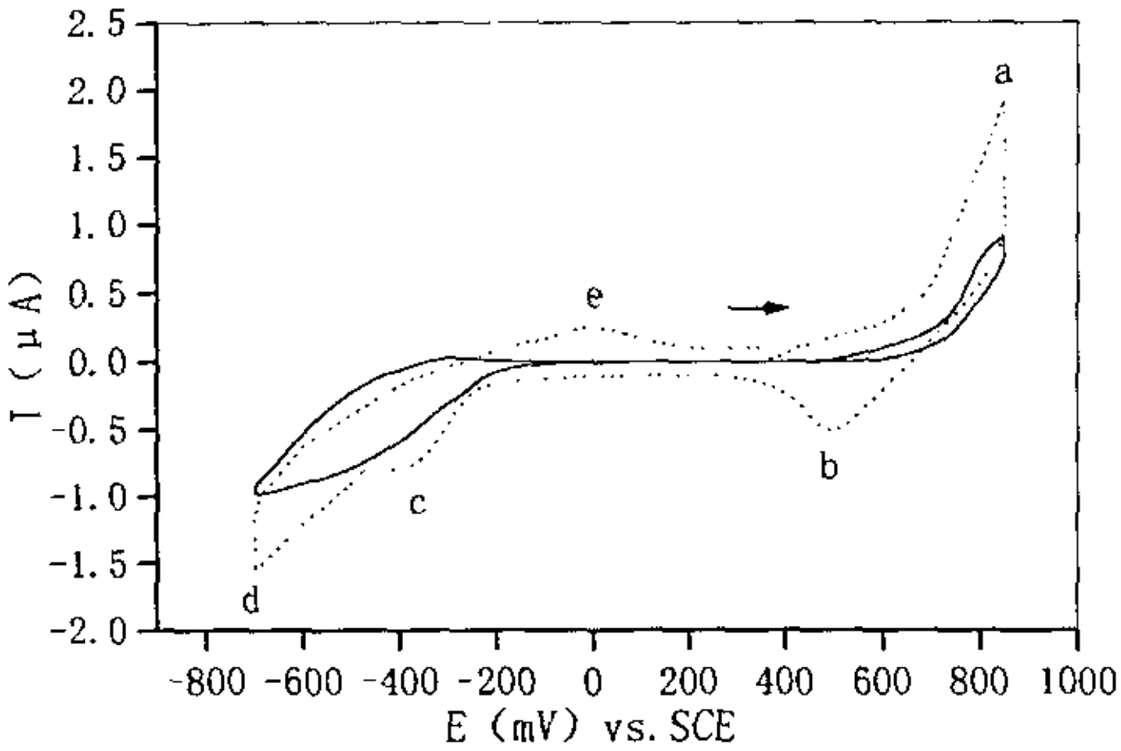


图5-12 盐酸处理前后黄铁矿粉末微电极伏安曲线（阳极方向）
pH2.0 温度30℃ 扫描速度20mV/s 无铁3L培养基
——未用盐酸洗涤 …… 用盐酸洗涤

图 5-13 给出了盐酸处理前后毒砂的循环伏安曲线。毒砂粉末经细菌浸出且表面用盐酸处理后，元素硫的还原峰 d 的峰电流为-1.4μA，明显大于未经细菌浸出的峰电流-0.9μA（图 5-2 中 d 峰），此时，在阴极还原的元素硫不仅仅为毒砂阳极氧化产物，还包括细菌浸出后毒砂表面生成的元素硫。根据热力学分析，在毒砂细菌浸出体系中，除了生成元素硫外，还会有砷酸铁的沉淀生成。盐酸处理后，毒砂表面的砷酸铁沉淀即被除去，阳极氧化和阴极还原的电流增大，出现了相应的氧化还原峰。经过盐酸处理后，毒砂的循环伏安曲线即可恢复正常，而盐酸不会溶解

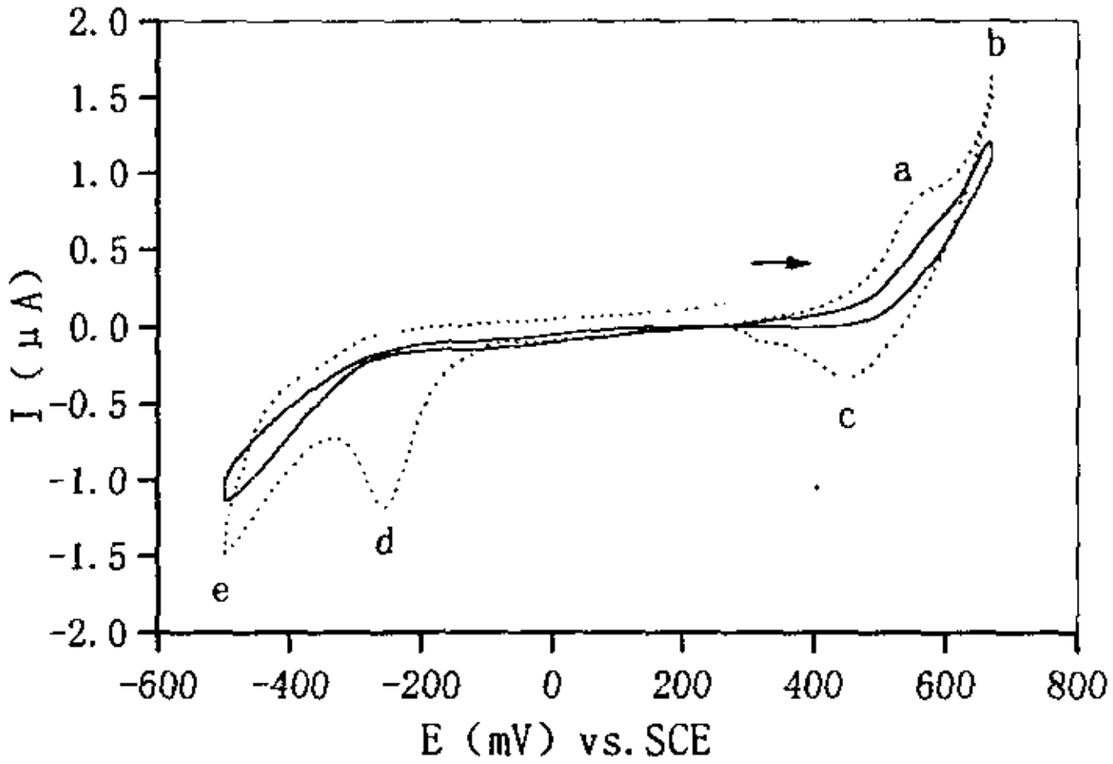


图5-13 盐酸处理前后毒砂粉末微电极伏安曲线（阳极方向）
pH2.0 温度30℃ 扫描速度20mV/s 无铁3L培养基
——未用盐酸洗涤 …… 用盐酸洗涤

元素硫，说明毒砂表面浸出过程中产生的元素硫对毒砂的溶解影响不大，这可能与元素硫层的疏松结构有关。

5.6 小结

1) 根据电流随极化电位变化程度的大小，可以将黄铁矿、毒砂的阳极极化分为两个电活性区；在较低电位时，阳极极化电流随电极电位变化较小，此时溶解较微弱。另一个是高电位区，电流随极化电位的升高上升较快，毒砂、黄铁矿大量溶解。毒砂的溶解较黄铁矿溶解容易，毒砂、黄铁矿开始氧化溶解的电位分别为 400mV 和 700mV。
2) 3L 培养基中循环伏安扫描表明黄铁矿、毒砂的氧化均可产生元素硫。毒砂氧化产生的三价砷进一步氧化成五价砷，毒砂中砷最终以五价砷酸根形式存在。
3) 三价铁介质中毒砂、黄铁矿循环伏安曲线表明，Fe^{3+}/Fe^{2+}电偶对毒砂的作用明显强于对黄铁矿的作用。毒砂氧化和 Fe^{3+}/Fe^{2+}离子氧化还原大体处于同一氧化电位区；黄铁矿的行为则类似惰性铂电极行为，其循环伏安曲线上出现了完整地铁氧化还原峰，Fe^{3+}/Fe^{2+}离子的氧化还原峰与黄铁矿本身的氧化峰出现的位置区别明显。
4) 细菌的作用改变了黄铁矿表面物理化学性质，使得黄铁矿表面结构发生了变化，有利于黄铁矿中二价铁离子从晶格解离出来并氧化成三价铁离子，加快了黄铁矿的溶解。细菌对毒砂的作用相对较弱，作用前后其阳极极化曲线及循环伏安曲线变化较小。
5) 细菌浸出后，毒砂、黄铁矿表面将会生成低活性的砷酸铁、铁矾类物质的钝化层，一旦将其除去，毒砂、黄铁矿的溶解将会得到加强。毒砂表面浸出过程中产生的元素硫对毒砂的溶解影响不大，这可能与元素硫层疏松结构有关。

第六章 黄铁矿、毒砂细菌浸出特性及其机理

本章根据细菌浸出黄铁矿、毒砂过程中各种物理化学性质（溶液电位、pH 值、铁浓度、砷浓度及细菌浓度）变化特征，并结合 SEM、EDS 及 XRD 等现代表面微区检测技术，详细比较分析了黄铁矿、毒砂细菌浸出特性；明确了细菌作用黄铁矿、毒砂不同的机理：黄铁矿的细菌氧化以直接作用为主，而毒砂的细菌氧化则以间接作用为主；并根据细菌作用的不同机理，建立了黄铁矿、毒砂细菌浸出的能带模型，对细菌氧化过程进行了进一步的阐明。

6.1 引言

含砷难处理金矿中黄铁矿、毒砂是两种常见的载金硫化矿物。细菌的作用使得黄铁矿、毒砂分解而解离出被包裹的金粒，从而达到细菌预处理的目的。含砷难处理金矿细菌氧化技术经历了几十年的发展历程，取得了引人注目的成就。但是，其应用还不普遍，究其原因，除了技术本身不够成熟外，许多诸如细菌直接或间接作用的机理等基础问题的研究还很模糊，这需要作进一步深入细致的研究。

细菌对黄铁矿、毒砂的氧化是一个复杂的过程。要深入了解该过程，就必须弄清过程中浸出体系相关参数的变化规律、矿物被侵蚀特征以及细菌生长情况等。浸矿过程中，细菌可以通过两种途径对矿物进行作用。一是细菌吸附在矿物表面对矿物直接作用；二是细菌循环产生三价铁离子对矿物的间接作用。一直困扰人们的是这两种作用相对重要性如何。若直接作用占优势，就应该创造条件使得细菌在最佳生长条件下生长，并考虑细菌在矿物表面吸附（如添加表面活性剂）等生化因素；反之，则应强化化学过程，使三价铁离子在最佳条件下（如升高温度，加催化剂等）浸出矿物。总之，对细菌浸矿过程的了解以及阐明细菌对矿物作用机理对于调控细菌浸出过程，优化浸出工艺具有重要的指导意义。

本章考察了黄铁矿、毒砂细菌浸出过程中溶液 pH 值、电位、铁浓度（可溶铁和总铁浓度）、二价铁浓度、砷浓度及细菌生物量变化特征；利用 SEM、EDS 分别研究了块状黄铁矿、毒砂矿物细菌浸出过程中表面腐蚀形貌的特点及表面成分的变化；利用 XRD 对浸出后矿粉进行了物相分析。分析了黄铁矿、毒砂细菌浸出特性，确定了黄铁矿、毒砂细菌作用机理，在此基础上建立了黄铁矿、毒砂细菌浸出能带模型。

表 6-1 摇瓶对比试验数据表

（矿粉粒度 200-300 目（53-74um），矿浆浓度 2%（3g 矿），振荡速度 120 转/分，时间 18 天，温度 30℃）

条件	编号①	细菌数目②（个/mL）		总铁浓度③（g/L）		总砷浓度（g/L）		pH		E(SCE)（mV）		浸出率④（%）
		初始	终了	初始	终了	初始	终了	初始	终了	初始	终了	
无菌有铁条件 I	1-A	0	0	10.0	12.1	0	3.52	1.52	1.48	565	352	38.1
	1-P	0	0	10.0	10.9	-	-	1.52	1.50	581	548	9.5
有菌有铁条件 II	2-A	10^7	10^8	4.8	9.5	0	7.57	2.08	1.82	518	561	82.1
	2-P	10^7	10^8	4.8	10.9	-	-	2.10	1.38	530	582	68.2
有菌无铁条件 III	3-A	10^7	10^8	微量	3.20	0	4.83	2.0	1.89	482	521	52.3
	3-P	10^7	10^8	微量	5.96	-	-	2.0	1.45	505	591	65.9

①编号中“A”表示毒砂（arsenopyrite），“P”表示黄铁矿（pyrite）。②细菌的数目仅表示溶液中细菌浓度的数量级。条件一中加入 0.05g 硫酸汞作为细菌生长抑制剂。③此处铁砷浓度均是用盐酸处理后的总浓度。④黄铁矿的浸出率以铁计，毒砂浸出率以砷计。

6.2 黄体矿、毒砂的细菌浸出

无菌有铁（条件 1）、有菌有铁（条件 2）以及有菌无铁（条件 3）条件下黄铁矿、毒砂细菌浸出摇瓶对比试验结果见表 6-1。试验中矿浆浓度为 2%、矿粉粒度 200-300 目，摇床振荡速度 120 r/min，浸出时间 18 天，温度控制在 30℃。在没有细菌存在的情况下（条件 1），即使溶液中加入较高浓度（10g/L）的三价铁离子，黄铁矿、毒砂浸出效果差，浸出率分别只有 9.5%和 38.1%，浸出前后黄铁矿、毒砂体系 pH 值变化不大，体系电位明显下降，电位分别降低了 33mV 和 213mV。而在有细菌参与浸出的情况下（条件 2），细菌一方面通过其对溶液中二价铁离子作用循环产生三价铁离子，使得浸出体系的电位升高，发挥其间接氧化的作用，另一方面，细菌直接吸附在矿物表面，通过直接作用来分解矿物，黄铁矿、毒砂浸出率分别达到了 68.2%和 82.1%，体系 pH 值变化较大。进一步对比有菌体系中有铁（条件 2）和无铁（条件 3）情况，发现黄铁矿的浸出率变化不大，分别为 68.2%和 65.9%，相差仅为 2.3%；而对于毒砂情况则不同，有铁和无铁时的浸出率分别为 82.1%和 52.3%，两者差别较大，说明 Fe^{3+}离子在细菌浸出过程中发挥了较大的作用，也就是说细菌对毒砂的间接作用明显。下面设计的试验详细考察了黄铁矿、毒砂细菌浸出过程的行为，从而为确定黄铁矿、毒砂的细菌浸出不同机理提供依据。

6.3 黄铁矿、毒砂的细菌浸出过程行为

6.3.1 试验过程

浸出试验在机械搅拌槽中进行，搅拌槽的容积为 1.5 升，由两根玻璃管向槽内充气，搅拌转速 500 r/min，充气速率 0.2-0.3 L/min。搅拌槽放入恒温水浴中，温度控制在 30℃。槽中有 1 升溶液和 20 克矿粉（粒度 200-300 目），矿浆浓度为 2%。槽中接种细菌，初始细菌浓度 10^7 个/ml，初始铁浓度为 3.4g/L。用 6 mol/L 硫酸调节 pH 值到 2.0 左右，定时取样分析，记录浸出过程中细菌浓度、pH 值、矿浆电位、溶液中铁、砷浓度等浸出参数的变化，具体分析方法见第二章，用蒸馏水补充挥发掉的水分。

为了便于扫描电镜（SEM）及表面能谱（EDS）测试，切割好方形的黄铁矿和毒砂块状样品，样品尺寸为 1.0cm×1.0cm×0.8cm。矿块经过表面抛光、酸洗、水洗后用耐腐蚀的钽丝栓牢放入机械搅拌槽中一并浸出，定时取出后用蒸馏水洗涤，真空干燥后立即进行扫描电镜观测，为保证每次观察的黄铁矿、毒

砂表面基本在同一位置，观察区标上记号。浸出结束后，将黄铁矿、毒砂粉末浸出残渣过滤烘干用于 XRD 检测，以分析其中主要物相组成。

6.3.2 浸出过程铁、砷浓度的变化

图 6-1 给出了细菌浸出黄铁矿过程中溶液中可溶铁及总铁浓度的变化。可溶铁（Soluble iron）表示溶液中铁的浓度，总铁（Total iron）则表示矿浆用 5 mol/L 盐酸处理后铁的浓度，它包括溶解后又变成沉淀的那一部分铁的浓度。黄铁矿（Py）铁浸出曲线的类似 S 形。根据铁浓度变化规律，将黄铁矿的浸出分为三个阶段，第一阶段（前 90 小时），从黄铁矿中溶出的铁较少，铁浓度变化不大，此时细菌处于生长的迟缓期，虽然溶液中存在三价铁离子，但它基本没对黄铁矿产生作用；紧接着第二阶段（90 小时到 280 小时），铁浓度增加较快，铁浸出速度明显加快；第三阶段（280 小时到 380 小时），溶液中的铁开始形成沉淀（如黄钾铁矾、氢氧化铁），降低了溶液中的可溶铁的浓度，使得溶液中可溶铁与总铁浓度出现差别；铁沉淀影响了黄铁矿的氧化溶解，使得总铁浓度增加减缓。

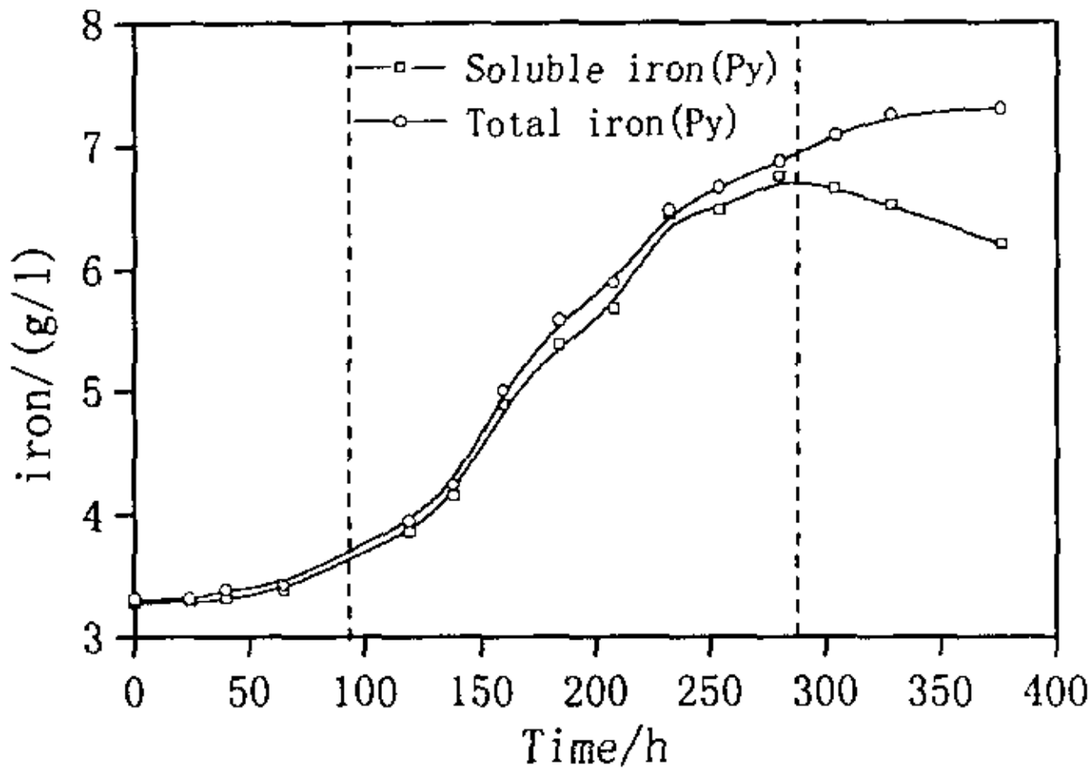


图6-1 黄铁矿细菌浸出过程中铁浓度的变化

毒砂细菌浸出过程中可溶砷及总砷的变化如图 6-2 所示。与黄铁矿浸出一样，根据砷浓度变化的情况，毒砂的浸出过程也可分为三个阶段。第一阶

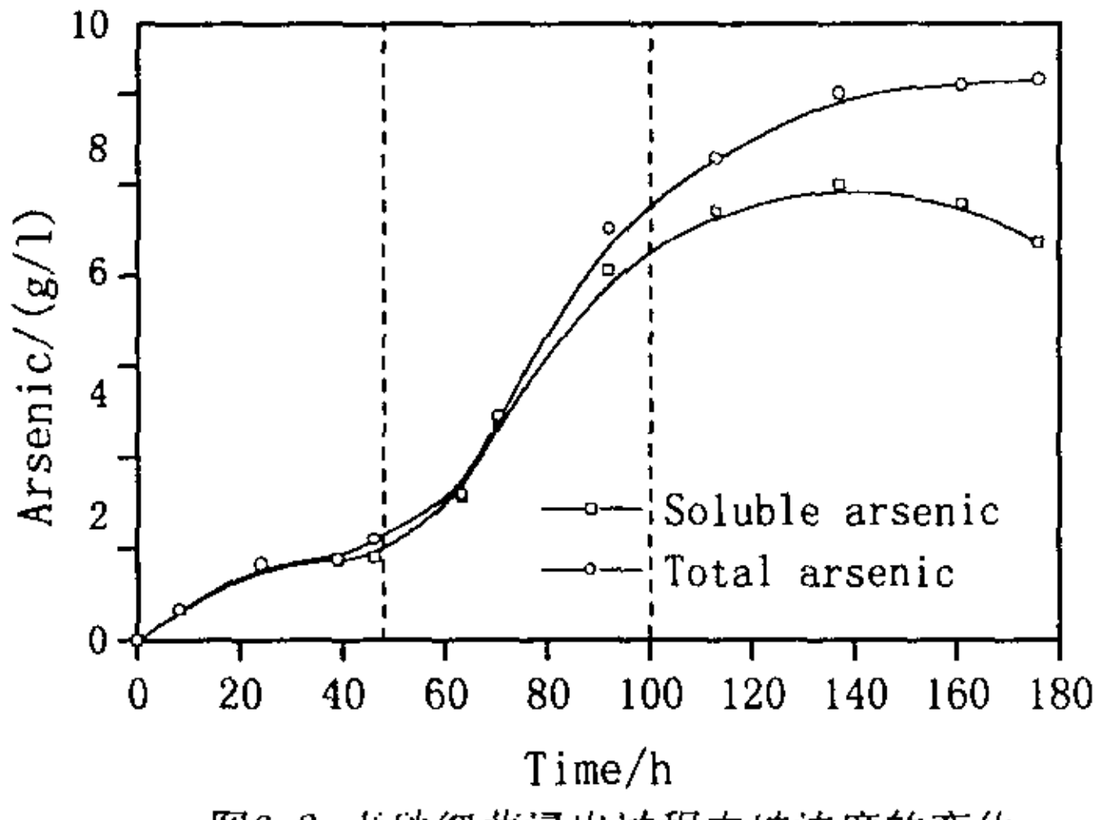


图6-2 毒砂细菌浸出过程中砷浓度的变化

段（前 48 小时），在这阶段中，溶液中存在的 Fe^{3+}离子即对毒砂产生作用，使毒砂中的砷溶出，溶液中的砷浓度增加明显。大约在 20 小时后砷浓度从 0g/L 增加到 1g/L，该阶段后半期（20 小时到 48 小时），由于 Fe^{3+}离子氧化毒砂后，本身被还原为 Fe^{2+}离子，而此阶段细菌生长处于适应环境的迟缓期，对 Fe^{2+}离子的氧化作用较弱，循环再生的 Fe^{3+}离子较少，毒砂的溶解减缓，溶液中的砷浓度基本没有变化。随着细菌活性的增强，到第二阶段（48 小时到 100 小时）时，毒砂中砷的浸出明显加快，砷的浓度快速增大。第三阶段，可溶砷的浓度开始减少，总砷浓度的增加趋缓，总砷浓度与可溶砷浓度差别逐渐加大，表明了沉淀（如：砷酸铁等）开始生成，影响了砷的进一步浸出。

6.3.3 浸出过程二价铁离子浓度的变化

细菌浸出黄铁矿、毒砂过程中二价铁离子浓度的变化如图 6-3 所示。对于黄铁矿，在前 100 小时内，溶液中出现少量的二价铁离子（0.2 g/L 左右）。这与初始加入的三价铁离子在黄铁矿表面还原有关。随着细菌生长进入对数生长期，二价铁离子迅速被细菌氧化为三价铁离子。从 140 小时到 300 小时之间，溶液中二价铁离子的浓度基本为零。直到 300 小时后溶液中才出现二价铁离子，且有上升趋势，此时细菌进入了生长的衰退期，细菌活性降低，对二价铁离子的作用减弱；而对毒砂来说，浸出一开始就出于溶液中三价铁离子对毒砂的浸出，溶液中产生较多的二价铁离子，从 0 小时到 30 小时，二价铁离子浓度就达到了 0.8g/L 左右，是相应阶段黄铁矿浸出体系中二价铁离子离子浓度的 8 倍。这也说明了三价铁离子容易氧化毒砂。与黄铁矿浸出不同，在毒砂浸出过程中，始终能够检测到一定量的二价铁离子存在，这可能与三价铁离子对毒砂的作用有关。

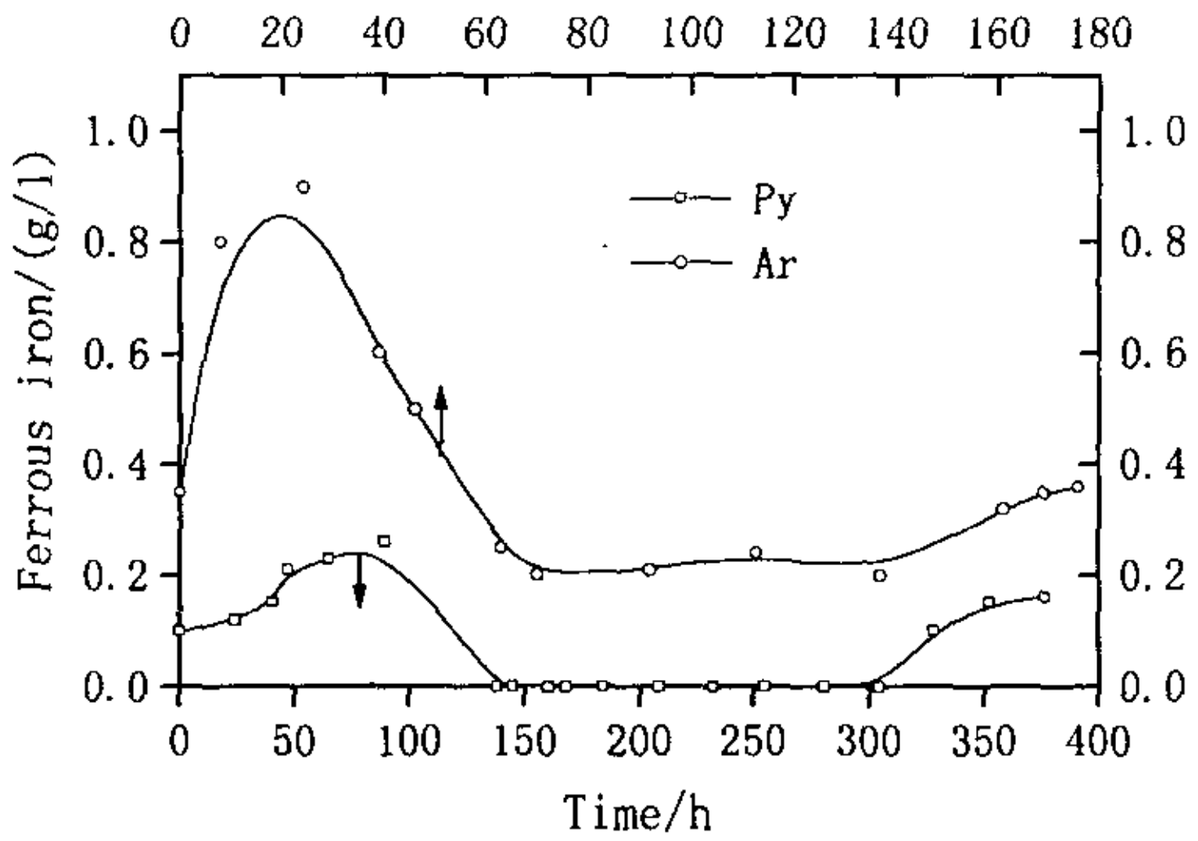


图6-3 黄铁矿/毒砂细菌浸出过程中二价铁浓度的变化

6.3.4 浸出过程中体系 pH 值的变化

黄铁矿、毒砂浸出过程体系 pH 值变化如图 6-4 所示。最初 100 小时之内，黄铁矿浸出体系中 pH 值稳定在初始值 2.0 左右。经过较短时间略微上升后，体系 pH 值开始明显降低，从 150 小时的 2.05 降到 380 小时的 1.35，黄铁矿浸出过程中体系 pH 值显著降低，其主要原因是细菌直接作用黄铁矿而使得黄铁矿中的硫氧化成硫酸，另外在反应末期，溶液中沉淀的生成也会使体系 pH 值有所降低。对毒砂来说，前 40 小时体系 pH 值较为稳定。40 小时到 100 小时之内体系 pH 值从 2.0 上升到了 2.2，其原因是溶液中二价铁离子氧化成三价铁离子，该反应是耗酸反应。随后的几十小时中，其值又从 2.2 降到了 1.8 左右并稳定下来，这是由于浸出末期溶液出现了沉淀。

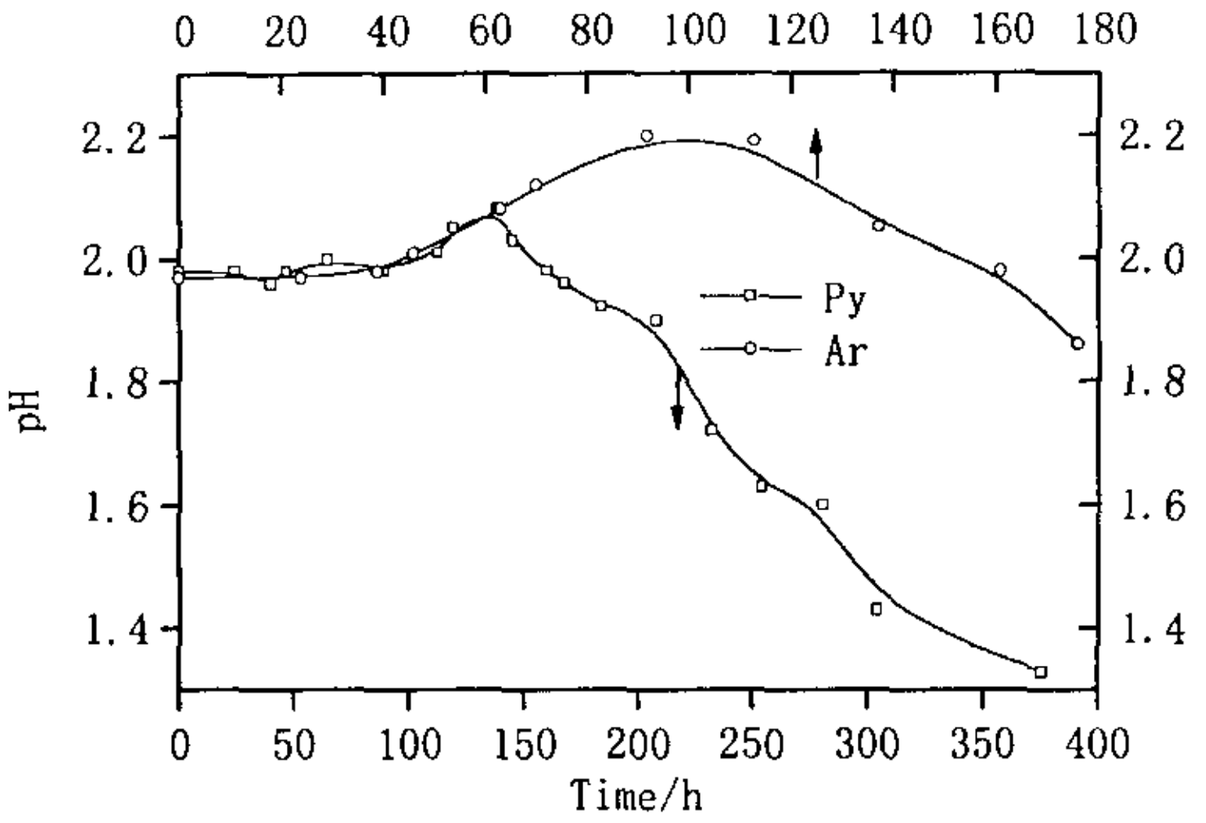


图6-4 黄铁矿/毒砂细菌浸出过程中体系pH值的变化

6.3.5 浸出过程中体系电位的变化

利用铂电极和甘汞电极测得体系氧化还原电位，其电位值反应了各种氧化还原电对形成的混合电位值，如 Fe^{3+}/Fe^{2+}、O_2/H_2O、 As^{5+}/As^{3+}。其电位变化可由能斯特方程来表示：$E_h=E^0+RT/zF\ \ln a_{oR}/a_{Re}$。而在细菌浸出过程中，体系电位的变化主要

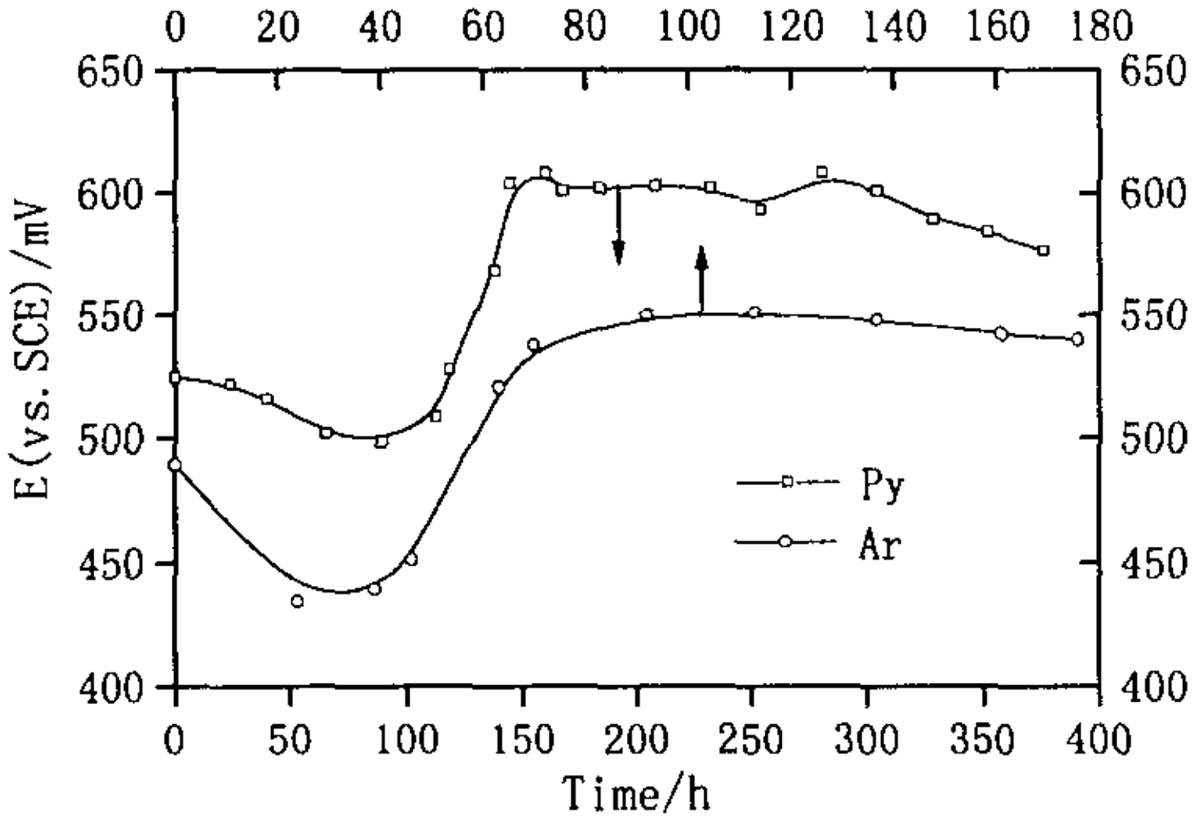


图6-5 黄铁矿/毒砂细菌浸出过程中体系电位的变化

出 Fe^{3+}/Fe^{2+}电对来反映 $E_h=E^0+RT/zF\ \ln\ [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$。体系电位升高主要是由于细菌的生长需要能量，促使溶液中二价铁离子朝三价铁离子转化或者直接从矿物中浸出三价铁离子，从而维持了体系的高电位。浸出过程中电位下降可能与浸出过程中硫化矿的氧化使得三价铁离子还原为二价铁离子有关。黄铁矿与毒砂浸出体系电位变化如图 6-5 所示。由于黄铁矿体系中二价铁离子浓度变化较小，从 0 小时到 100 小时，黄铁矿体系的电位大体上稳定在 510-520mV 左右，100 小时后，体系电位急剧上升到了 600mV 并保持恒定，在浸出末期，体系电位略有下降。对于毒砂浸出体系，体系电位均小于相应阶段黄铁矿体系电位值。初始 20 小时之内，由于溶液中有较多二价铁离子生成，体系电位从初始 490mV 变为 435mV 左右，接着，电位开始持续上升， 60 小时后电位达到 550mV，并基本维持恒定。

6.3.6 浸出过程细菌浓度变化

黄铁矿、毒砂细菌浸出过程中细菌浓度变化如图 6-6 所示。黄铁矿浸出初始阶段（0-60 小时），溶液中游离菌浓度明显减少，其数量从 10^7 个/mL 变为 2×10^6 个/mL，表明加入溶液中的细菌大部分吸附在黄铁矿表面，细菌的吸附为下阶段细菌对黄铁矿的直接作用奠定了基础。与黄铁矿不同，毒砂浸出初始阶段（0-40 小时），溶液中细菌浓度并没有明显变化，基本保持在 10^7 个/mL 不变，也就是说细菌在毒砂表面的吸附并没有黄铁矿那么强烈，大部分细菌以游离菌的形式存在于溶液中。在随后细菌浸出过程中，无论是黄铁矿或是毒砂，溶液中的细菌浓度都显著提高，可以达到 10^9 个/mL。

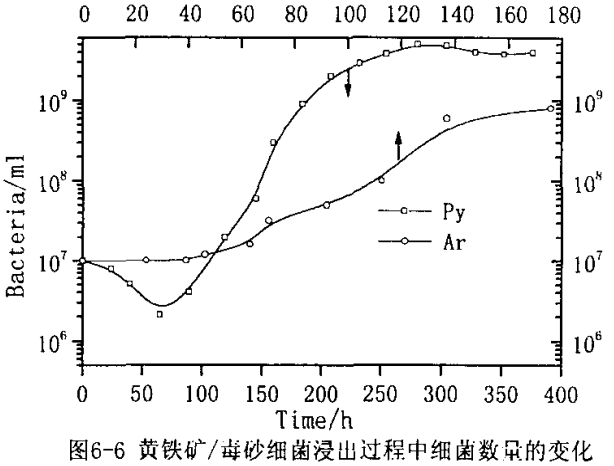
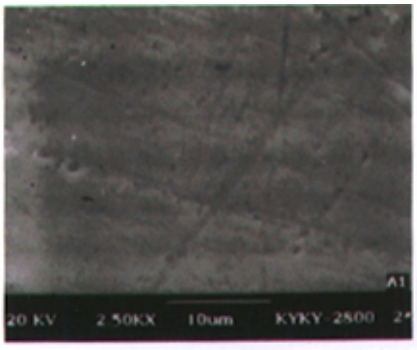
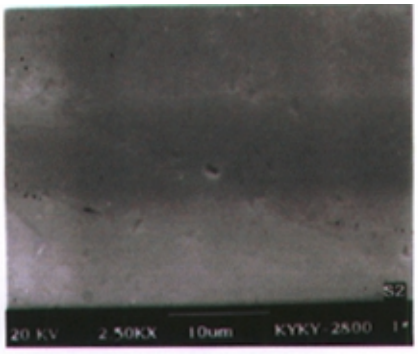


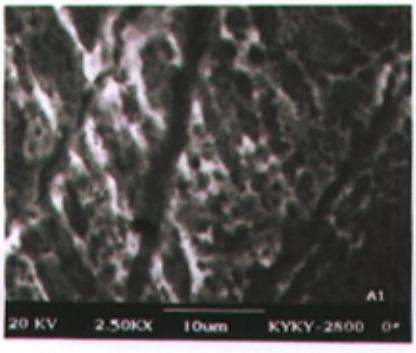
图6-6 黄铁矿/毒砂细菌浸出过程中细菌数量的变化



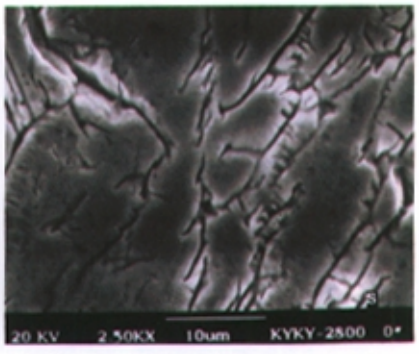
a_1 毒砂表面初始形貌



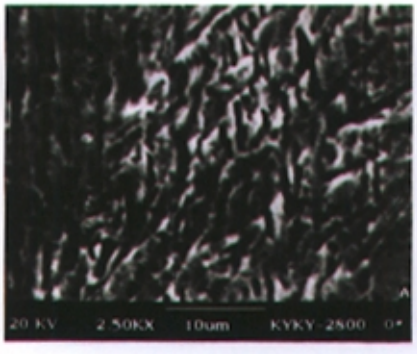
a_2 黄铁矿表面初始形貌



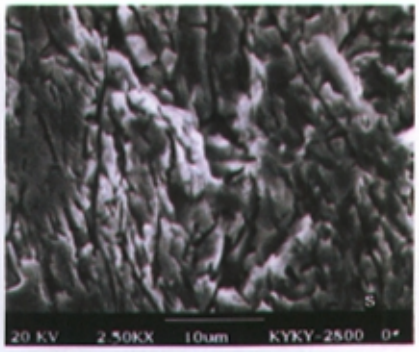
b_1 毒砂浸出 20 小时后表面腐蚀形貌



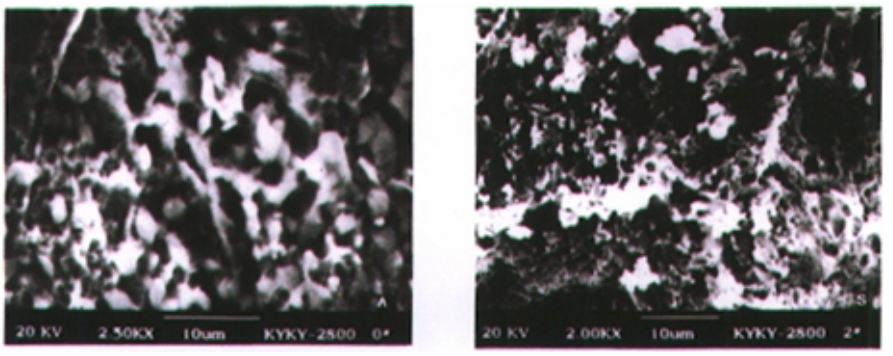
b_2 黄铁矿浸出 120 小时后表面形貌



c_1 毒砂浸出 80 小时后表面腐蚀形貌



c_2 黄铁矿浸出 250 小时后表面形貌



d_1 毒砂浸出 160 小时后表面腐蚀形貌　　d_2 黄铁矿浸出 380 小时后表面形貌

图 6-7 毒砂、黄铁矿细菌浸出过程表面腐蚀形貌变化

6.3.7 浸出过程 SEM、EDS 变化及 XRD 检测

扫描电镜(SEM)观测的毒砂、黄铁矿浸出过程表面腐蚀形貌如图 6-7 所示。图中 a_1、b_1、c_1、d_1分别表示细菌浸出 0 小时、20 小时、80 小时、160 小时后毒砂表面形貌特征；a_2、b_2、c_2、d_2分别表示细菌浸出 0 小时、120 小时、250 小时、380 小时后黄铁矿表面形貌特征。

抛光洗净后未经细菌腐蚀的毒砂表面光滑平整（图 a_1所示）。浸出 20 小时后，从图 b_1可以看出，光滑的毒砂表面出现了轻微腐蚀，这与溶液中三价铁离子的作用有关；随着浸出时间延长，80 小时后，毒砂表面腐蚀变得剧烈，腐蚀在整个表面得到了增强，腐蚀沿垂直方向朝纵深发展，腐蚀特征表现为均匀腐蚀（图 c_1所示）；细菌浸出末期（160 小时后），毒砂表面已经被沉淀产物层覆盖（图 d_1所示）。

初始黄铁矿表面形貌见图 a_2，和毒砂一样其表面光滑平整。浸出 120 小时后黄铁矿表面出现了初始腐蚀形貌为分布不均匀的裂缝（图 b_2所示），这与毒砂初始腐蚀形貌不同，可能与细菌选择性腐蚀有关。随着浸出时间的延长，浸出 250 小时后，黄铁矿的腐蚀也得到了加强，其腐蚀在初始形成的裂缝处向内扩展，整个腐蚀仍然表现了较强的选择性（图 c_2所示）。图 d_2是黄铁矿浸出 380 小时后表面形貌，其表面开始出现簇状的表面沉淀产物。

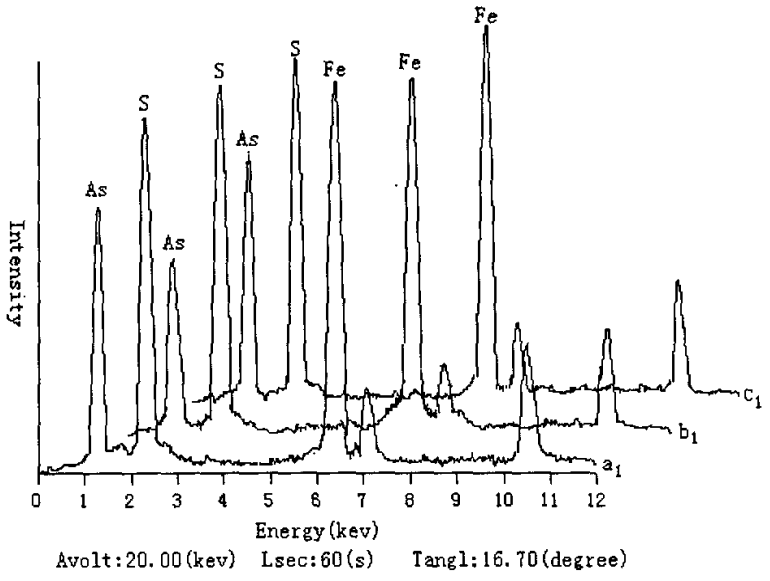


图 6-8 毒砂浸出过程中表面 EDS 图

表 6-2 毒砂浸出过程中 EDS 图谱分析结果

编号	元素	重量（%）	原子（%）	计量式
a_1	As	50.50	37.48	$FeAs_{1.19}S_{0.99}$
	Fe	31.60	31.46	
	S	17.91	31.06	
b_1	As	40.44	28.55	$FeAs_{0.79}S_{0.98}$
	Fe	38.16	36.07	
	S	21.40	35.38	
c_1	As	44.32	31.65	$FeAs_{0.95}S_{1.05}$
	Fe	34.75	33.26	
	S	20.93	35.09	

在进行表面腐蚀形貌观测的同时，用表面能谱（EDS）分析了浸出过程中毒砂、黄铁矿表面主要组分含量的变化，其能谱图分别见图 6-8、图 6-9，相应的分析结果列于表 6-1、6-2。

初始毒砂（a_1）各主要元素砷、铁、硫原子含量为 37.48%、31.46%、31.06%，若以铁的计量系数为 1，则毒砂的计量式为 $FeAs_{1.19}S_{0.99}$，同样初始黄

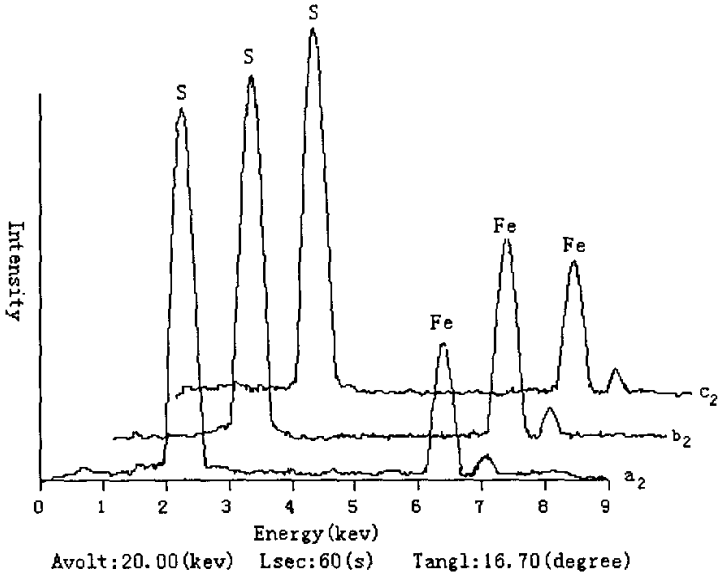


图 6-9 黄铁矿浸出过程中表面 EDS 图

表 6-3 黄铁矿浸出过程中 EDS 图谱分析结果

编号	元素	重量（%）	原子（%）	计量式
a_2	Fe	48.09	34.72	$FeS_{1.88}$
	S	54.91	65.28	
b_2	Fe	57.84	44.02	$FeS_{1.25}$
	S	41.62	55.17	
c_2	Fe	49.34	35.86	$FeS_{1.78}$
	S	50.66	64.14	

铁矿（a_2）计量表达式为 $FeS_{1.88}$，毒砂和黄铁矿基本符合理论计量式。毒砂腐蚀初始阶段（b_1），Fe:As:S=1:0.79:0.98，和初始未腐蚀毒砂（a_1）相比，砷的计量系数从 1.19 减少为 0.79，说明毒砂腐蚀时砷优先溶出，表面形成缺

砷的 $FeAs_{1-x}S$，随着浸出进行，铁、硫的溶出，毒砂中砷的计量系数有所上升，毒砂可以记为 $FeAs_{0.95}S_{1.05}$（c_1）。黄铁矿的浸出过程中，硫计量系数从初始 a_2 的 1.88 减小到了 b_2 的 1.25，优先溶出的是硫，表面形成缺硫的 FeS_{2-x}。黄铁矿的浸出进行到 c_3 时，硫的计量系数提高到了 1.75，基本接近理论值 2。

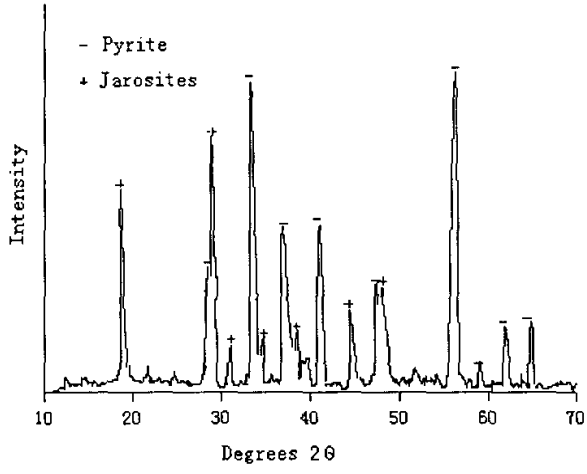


图 6-10 细菌浸出后黄铁矿 XRD 物相分析

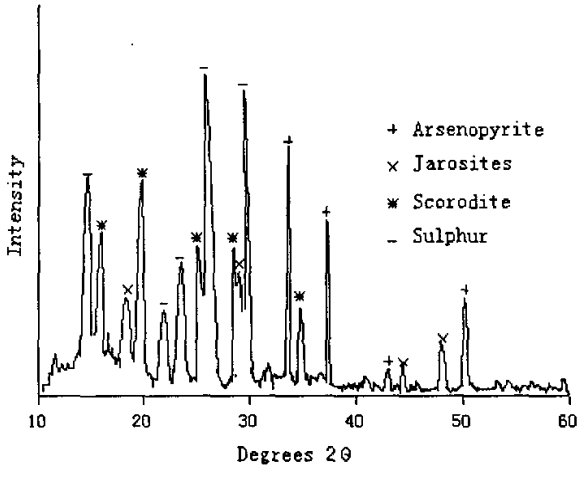


图 6-11 细菌浸出后毒砂 XRD 物相分析

细菌浸出后，黄铁矿、毒砂粉末 XRD 物相分析见图 6-10、6-11，黄铁矿中主要的沉淀产物为铁矾类（黄钾铁矾、黄铵铁矾等）物质。毒砂浸出后除了存在砷酸铁及铁矾类沉淀产物外，与黄铁矿一个重要的区别是表面产生了元素硫，黄铁矿浸出后产物中并未检测到元素硫。

6.4　黄铁矿、毒砂细菌浸出的机理

6.4.1 黄铁矿、毒砂细菌浸出的主要特征

根据以上试验结果，将黄铁矿、毒砂的主要浸出特征列于表 6-4。在浸出速度等八个方面，黄铁矿的浸出与毒砂的浸出表现了不同的特点。这与细菌作用黄铁矿、毒砂的机理有关。

表 6-4 黄铁矿、毒砂浸出特点比较

序号	项目	黄铁矿	毒砂
1	浸出速度	0.029g/L $\cdot h^{-1}$（以铁计）	0.11 g/L $\cdot h^{-1}$（以砷计）
2	pH 变化	pH 显著下降，2.0→1.35	pH 先升高后有所下降，2.0→2.2→1.85
3	E 变化	电位升高并恒定在 600mV	电位升高后恒定在 550mV
4	细菌生长	吸附在黄铁矿表面，最终溶液中细菌浓度可达 4×10^9 个/mL	细菌在毒砂表面吸附较少最终溶液中细菌浓度 8×10^8 个/mL
5	腐蚀特征	选择性腐蚀	均匀腐蚀
6	优先溶出	硫优先溶出	砷优先溶出
7	元素硫	没有元素硫生成	有元素硫生成
8	沉淀产物	黄钾铁矾类沉淀	砷酸铁及铁矾类沉淀

6.4.2 黄铁矿、毒砂细菌浸出机理分析

根据黄铁矿、毒砂溶解程度不同，可以将细菌浸出过程分为三个阶段，即浸出准备阶段、快速浸出阶段和浸出减缓阶段。各阶段的特点列于表 6-5。

黄铁矿浸出第一阶段（0-90 小时）。溶液中细菌数目减少，大量细菌在黄铁矿粉表面吸附，此时细菌处于生长的迟缓期；黄铁矿氧化溶解不明显，溶

液中铁浓度基本不变，且有少量二价铁离子存在。体系 pH 值及电位在此阶段变化不大，基本稳定在初始值左右；

黄铁矿浸出第二阶段（90-280 小时）。细菌适应浸出环境后，开始快速生长，进入指数生长期，黄铁矿溶解显著，溶液中溶出的总铁明显增加，初始阶段少量的二价铁离子全部被溶液中细菌氧化，浓度变为零，并且在该阶段溶液中始终检测不到二价铁离子，溶液中铁主要以三价铁离子形式存在，溶液电位快速升高后恒定，pH 值明显降低。既然细菌和三价铁离子都能对黄铁矿产生作用，那么黄铁矿氧化究竟以细菌直接氧化为主还是以三价铁离子间接氧化为主？若黄铁矿分解主要是由于溶液中三价铁离子的作用，那么黄铁矿中铁被氧化分解生成二价铁离子，同时三价铁离子氧化黄铁矿后本身被还原成二价铁离子，溶液中将会有大量二价铁离子产生，实际上溶液中没有二价铁离子存在；即使细菌能够快速将二价铁离子氧化成三价铁离子，使得溶液中不存在二价铁离子，但二价铁离子氧化为三价铁离子是一个耗酸反应，大量二价铁离子氧化将会使溶液 pH 值升高，但在该阶段，溶液 pH 值明显降低，pH 大幅度降低的主要原因是细菌直接将黄铁矿中的硫氧化成硫酸，表面能谱分析结果表明黄铁矿中硫被优先浸出，且 XRD 物相分析没有元素硫产生。另外，初始阶段溶液中细菌在黄铁矿表面吸附，是细菌直接作用黄铁矿的前提。SEM 观察黄铁矿表面腐蚀表现为选择性腐蚀，这也是细菌直接作用黄铁矿的主要特征。因此黄铁矿氧化应以细菌直接作用为主，黄铁矿中硫被细菌氧化为硫酸，铁以三价铁的形式溶出。

黄铁矿浸出第三阶段（280-380 小时）。细菌进入生长衰亡期，活性降低，黄铁矿氧化速度减慢。生成的沉淀黄钾铁矾等覆盖在矿物表面阻碍了细菌对黄铁矿进一步作用，溶液中出现了少量二价铁离子。体系电位略有降低，溶液 pH 值下降趋向平缓。

毒砂浸出第一阶段（0-48 小时）。与黄铁矿不同，溶液中细菌数量并没有大量减少，表明细菌在毒砂矿粉表面的吸附并不如黄铁矿那么强烈。该阶段一开始，溶液中三价铁离子使得毒砂溶解，砷浓度增加，同时产生二价铁离子，电位降低，pH 值基本无变化，该阶段后半段，随着二价铁离子浓度减少，毒砂进入快速溶解的第二阶段。

毒砂浸出第二阶段（48-100 小时）。细菌进入生长对数期，开始将溶液中二价铁离子氧化为三价铁离子，并从中获得生长所需能量。溶液中二价铁离

表 6-5 黄铁矿、毒砂细菌浸出过程各阶段主要特征

矿物	阶段	时间（h）	pH	E	生物量	反应过程		作用机理
						矿物表面反应	溶液反应	
黄铁矿	I	0-90	↔	↓	↓	$Fe^{3+} \xrightarrow{微量} Fe^{2+}$ $FeS_2 \xrightarrow{吸附} FeS_2 \equiv T.f$	微量 Fe^{2+}	直接作用为主
	II	90-280	↓	↑	↑	$FeS_2 \equiv T.f \xrightarrow{主要反应} Fe^{3+} + SO_4^{2-} + H^+$ $FeS_2 \equiv T.f \longrightarrow FeS_{2-x} \equiv T.f$ $FeS_2 + Fe^{3+} \xrightarrow{次要反应} Fe^{2+} + S^0$ $S^0 \xrightarrow{T.f} SO_4^{2-} + H^+$	$Fe^{2+} \xrightarrow{T.f} Fe^{3+}$	
	III	280-380	↓	↔	↔	$Fe^{3+} \xrightarrow{微量} Fe^{2+}$	$K^+ + Fe^{3+} + SO_4^{2-} \rightarrow KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + H^+$	
毒砂	I	0-48	↔	↓	↔	$Fe^{3+} \xrightarrow{少量} Fe^{2+}$ $FeAsS \xrightarrow{少量} FeAs_{1-x}S$	少量 Fe^{2+}、As^{3+}	间接作用为主
	II	48-100	↑	↑	↑	$FeAsS + Fe^{3+} \xrightarrow{主要反应} As^{3+} + Fe^{2+} + S^0$	Fe^{2+}(大量) $\xrightarrow{Tf} Fe^{3+}$ $As^{3+} \rightarrow As^{5+}$	
	III	100-180	↓	↔	↔	$Fe^{3+} + As^{5+} \rightarrow FeAsO_4$ $FeAsS \longrightarrow S^0$	$K^+ + Fe^{3+} + SO_4^{2-} \rightarrow KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + H^+$	

注释：“↔”不变，“↑”增大，“↓”降低，“≡”细菌吸附。

子浓度下降，和黄铁矿浸出不同，浸出过程均有二价铁离子存在。体系电位快速升高到一稳定值，pH 值先升高后下降。同样，对于毒砂的浸出，究竟以何种作用占优？不妨假定其浸出过程以细菌直接作用为主，那么，首先必须有大量细菌吸附在毒砂表面，试验结果表明细菌在毒砂表面的吸附并不强烈；其次，细菌浸出后毒砂 XRD 物相分析表明表面有元素硫生成，若细菌吸附在毒砂表面产生直接作用，其产物中不可能有元素硫，产生的元素硫也会被细菌进一步氧化。表面能谱分析表明毒砂浸出过程中，砷将优先溶出，细菌直接作用是不会优先溶解毒砂中砷，因为砷对细菌具有较强毒性。浸出后毒砂表面腐蚀形貌具有均匀腐蚀的特征，这和三价铁离子的化学腐蚀作用有关。因此，毒砂氧化以细菌间接氧化作用为主。细菌的主要作用发生在溶液中，将溶液中二价铁离子快速氧化成三价铁离子，提高体系电位，确保毒砂氧化。氧化后毒砂中铁以二价铁形式溶出，硫则转化为元素硫。

毒砂浸出第三阶段（100-180 小时）。砷酸铁及黄钾铁矾等沉淀大量生成，阻碍了三价铁离子对毒砂的氧化，总铁、总砷浓度不再增加，可溶铁浓度减少。细菌活性降低，溶液中二价铁离子浓度有增大的趋势。溶液电位降低，pH 值少许下降后趋于稳定。

6.5 黄铁矿、毒砂细菌浸出的能带模型

根据上节的分析，黄铁矿、毒砂的细菌浸出分别以直接作用和间接作用为主。为了更进一步了解细菌浸出体系中黄铁矿、毒砂的氧化机理，本节建立了黄铁矿、毒砂及溶液中电子能级的能带模型，从微观的角度分析了黄铁矿、毒砂腐蚀过程中电子或空穴的传递过程。

固体的能带是电化学过程中的电子源或电子库，其能带模型直接来自原子能级图象。在能带图中，被价电子占据的能带称为固体的价带，未被电子占据的称为固体的导带，对于半导体而言，填满的价带与空的导带之间出现的能量禁区称为禁带。

为了使能带图形具体化，有必要弄清能量的标度。在表面化学物理中常用的能量零点有两种。在气/固界面上，能量零点是无穷远处电子的能量 E°。在电化学中，能量零点是标准条件下氢参比电极的 Fermi 能量。关于这两种能量零点的关系已有不少报道，结果相当一致，认为氢参比电极的能量在 E° 以下 4.5eV 附近[158]。本文采用氢标度作为能量的参考点。

导带底部能量 Ec 和价带顶部能量 Ev 是能带模型应用的关键参数之一。由于导带和价带能级是平移的（Ec- Ev =Eg），因此只要确定导带底部就可以得到价带顶部 Ev。

导带底部 Ec 计算公式为[159,160]：

$$Ec = E^e - x \qquad (6\text{-}1)$$

其中，E^e 是氢标度下自由电子的能量，其值为 4.5 eV ；； x 电子亲和势。

电子亲和势 x 一般可用半导体的电负性 X 估算：

$$x = X - 1/2\ Eg \qquad (6\text{-}2)$$

X 的计算采用 Fress[159]提供的方法，用 Pauling 电负性 Xp 关系式（式 6-3）给出元素的功函数 W，X 则可用半导体中阴、阳离子的功函数算术平均值表示（式 6-4，以黄铁矿为例）。

$$W = 1.794Xp + 1.11 \qquad (6\text{-}3)$$

$$X(FeS_2) = \frac{W(Fe) + 2W(S)}{3} \qquad (6\text{-}4)$$

根据以上方法计算得到黄铁矿、毒砂能带的基本参数，其结果见表 6-5。

表 6-5 黄铁矿、毒砂能带基本参数（单位：eV）

	Xp	W		X	x	Eg[161,162]	Ec	Ev
S	2.58	5.74	FeS_2	5.29	4.84	0.9	-0.34	-1.24
Fe	1.83	4.39	FeAsS	5.05	4.85	0.4	-0.35	-0.75
As	2.18	5.02						

在氢标度下，溶液中离子的能级可以直接从其标准电极电位 E^0 估算[163]，因而可用在能带图中标出。如：Fe^{3+}/Fe^{2+}标准电极电位为 0.77 V，在能带模型中，其能级为-0.77eV。这样，在同一标度下，就可以将固体的能带和溶液中离子的能级进行比较，从而可以判断电子或空穴传递的可能性。

毒砂的细菌浸出以其间接作用为主，Fe^{3+}/Fe^{2+}氧化还原电对起着重要的作用。Fe^{3+}/Fe^{2+}离子能级（-0.77eV）位于毒砂价带顶部 Ev（-0.75eV）附近，由三价铁产生的空穴（h^+）将会注入毒砂价带中，价带中的空穴就是失去电子的

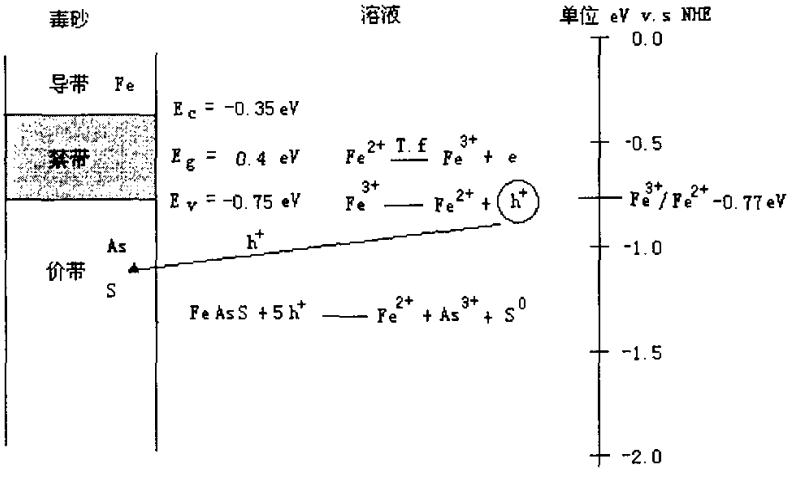


图 6-12　细菌浸出毒砂的能带模型（间接作用机理）

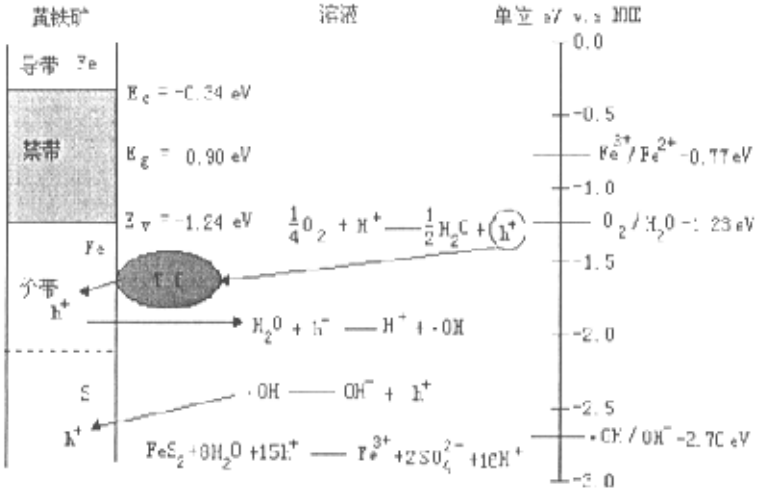


图 6-13 细菌浸出黄铁矿的能带模型（直接作用机理）

价键，向价带注入空穴的过程实际上就是俘获价带中电子的过程。注入空穴的结果使得毒砂失去电子被氧化分解（如图 6-12 所示）。

黄铁矿的浸出以细菌直接氧化为主，在黄铁矿/溶液的能带图中（如图 6-13 所示），Fe^{3+}/Fe^{2+}能级处于黄铁矿的禁带中，这对电子或空穴的传递不利，使得 Fe^{3+}/Fe^{2+}氧化黄铁矿的作用较小。细菌吸附在黄铁矿表面，通过细胞内的呼吸链将电子从黄铁矿传给氧，其结果就是将处于合适能级上的氧产生的空穴通过细菌注入到黄铁矿的价带中。但在黄铁矿价带的上部是出铁的 3d 轨道组成非键轨道[16]，成键作用不涉及到 d 电子，空穴到达时并不引起键的断裂，该空穴能将水氧化生成 $\cdot OH$，$\cdot OH$ 是一种很强的的氧化剂，$\cdot OH/OH^-$能级为-2.70eV，由它产生的空穴抵达黄铁矿价带中硫的成键轨道区后，使黄铁矿分解。

6.6 小结

细菌的参与加快了黄铁矿、毒砂的氧化，细菌对黄铁矿的作用以直接作用为主，而对毒砂则以间接氧化为主。由于细菌对黄铁矿、毒砂产生的作用机理不同，因此，黄铁矿、毒砂的浸出过程行为表现了较大的差别。

1) 黄铁矿细菌浸出过程中，溶液的 pH 显著下降，这与细菌直接作用于黄铁矿将其硫氧化成硫酸有关（元素硫生成较少）；对于毒砂，溶液 pH 下降较为平缓，浸出的硫大部分以元素硫的形式存在。
2) 细菌大量吸附在黄铁矿表面，而在毒砂表面的吸附相对较少。
3) 细菌对黄铁矿的直接作用溶出的铁以三价铁的形式存在，体系的电位较高；而以间接作用为主的毒砂浸出，溶液中存在二价铁离子，体系的电位相对较低。
4) 细菌对黄铁矿直接作用后，黄铁矿表面形貌呈现明显的选择性腐蚀特征，而三价铁对毒砂的腐蚀则在整个表面发生，表现出均匀腐蚀的特点。
5) 细菌嗜硫特点使得黄铁矿中硫优先溶出，表面形成缺硫化合物，浸出后主要产物为黄钾铁矾类物质；毒砂浸出过程中，砷优先溶出，浸出产物为元素硫、砷酸铁和黄钾铁矾。
6) 毒砂的腐蚀与细菌再生三价铁离子以及三价铁离子产生的空穴注入价带有关。而黄铁矿腐蚀则主要通过吸附在表面的细菌将由溶解氧产生的空穴注入价带引起。

第七章 含砷难处理金矿细菌氧化-氰化工艺研究

本章讨论了广西金牙金矿细菌的可浸性；设计了用于细菌浸出的流态化床生物反应器；并对广西金牙含砷浮选金精矿进行了批式细菌氧化脱砷-氰化浸金试验研究，确定了最佳工艺条件，在此基础上，进行了流态化半连续细菌浸出试验，为进一步扩大试验和工业生产提供重要依据。

7.1 引言

一般将经过细磨后用传统的氰化法浸出达不到满意金的回收率的矿石称为难处理金矿石。其中，毒砂、黄铁矿型含砷难处理金矿是较常见的一类。金被包裹其中，氰化前必须进行氧化预处理。焙烧法对环境造成严重污染，加压氧化法虽然避免了环境污染，但由于需要较大的投资和较高的技术操作水平，因此其生产费用较高，仅适合于大规模矿山采用。细菌氧化法虽然不够成熟，但由于其低成本、无污染等优点，使之成为近些年来开发速度最快、最具吸引力的方法。

广西金牙金矿地处滇、黔、桂“金三角”地区素有“黄金之乡”的凤山县境内，黄金储量大，属于典型的微细浸染型金矿床。现场生产工艺流程为：回转窑氧化焙烧脱砷，烟尘回收白砒，废气排空，焙砂送冶炼厂火法提金。这种工业生产方法存在以下一些问题。焙烧产生二氧化硫废气不经处理直接排空，造成严重环境污染；生产时由于炉内温度和气氛难以控制，产出的焙砂难以氰化提金，只能送其他冶炼厂处理，运输费用加大了生产成本；回收的白砒必须存放在专用储场中，而建造这样的储场成本很大。特别是当白砒面临市场销路问题时，对它的管理和储存是一个棘手的问题。

本章以广西金牙含砷浮选金矿为研究对象，开展了难处理金矿细菌氧化脱砷-氰化工艺的研究。根据细菌浸出的要求，采用了流态化浸出技术，自行设计了相应的细菌浸出用流态化床反应器，对比了流态化床反应器、摇瓶及机械搅拌反应器中细菌浸出的效果。并在流态化床反应器中进行了细菌氧化的批式试验及半连续试验。

7.2 广西金牙金矿细菌可浸性分析

1） 广西金牙金矿属于典型的微细浸染型金矿床。原矿中金的赋存状态研究表明，金以不可见金粒形式被包裹于毒砂等载金硫化矿物中[131]，直接氰化

金率低于 10%（搅拌氰化条件：pH10-11，矿浆浓度 20%，氰化物浓度为 0.2%， 48 小时，矿粉粒度-200 目 80%），属于极难处理金矿。基于以下几点原因，不可能对原矿进行直接细菌氧化浸出。首先，原矿中金的含量低（5.60g/t），直接细菌氧化显得不经济；其次，原矿中含有较多耗酸的碱性脉石，会消耗大量硫酸；另外，原矿中硫含量较低（4.81%），加上含有雄黄和少量的雌黄，对细菌生长不利。

2) 浮选时首先将易浮的雄黄和碳质物选出，然后再混合浮选毒砂、黄铁矿，可以得到浮选金精矿。对该浮选金精矿直接氰化（氰化条件同上），浸出率为 12.5%，经过焙烧后（焙烧温度 750℃、时间 3 小时）后氰化，金的浸出率仅为 47.4%[164]。金精矿中硫化物包裹金占绝大多数，氧化物包裹金、脉石中金占有率不超过 5%。因此该浮选金矿适合于细菌氧化处理。

3) 对于金牙金精矿，虽然毒砂、黄铁矿都是载金矿物，但是毒砂中所含金不仅在单矿物含金量上超过黄铁矿 20-30 倍，而且在金的绝对金属量上也高于黄铁矿所含金的 5-7 倍[165]。因此，对于该金精矿预处理，只须氧化毒砂即可，而不必考虑黄铁矿的氧化，这正好符合细菌选择性氧化的特点。

以上分析表明，广西金牙金矿经过浮选后再进行细菌浸出是可行的。

表 7-1 细菌对金精矿适应性驯化

矿浆浓度（%）		0	2		5		10
二价铁离子完全氧化所需时间/d	驯化前	3	6	第四次转移	7	第七次转移	6
	第一次转移	-	6	第五次转移	5	第八次转移	5
	第二次转移	-	5	第六次转移	3	第九次转移	4
	第三次转移	-	3			第十次转移	3

7.3 浸矿菌种的驯化

浸矿细菌的驯化包括两个步骤，最初的驯化试验通过不断将细菌接种到含金牙金精矿及二价铁离子的培养基中进行培养，改变矿浆浓度（从 0 到 10%），直至二价铁离子完全氧化时间与无金精矿时氧化时间基本相同，即可

认为细菌对该金精矿已适应。表 7-1 给出了不同金精矿矿浆浓度条件下的驯化结果。

由于金牙金精矿含砷高，达到了 12.35%，可以预计在细菌氧化过程中会溶出砷，影响细菌的活性，为了提高菌种耐砷能力，必须经过驯化，得到耐砷能力强，氧化活性高的菌株。虽然在上面对金精矿适应驯化过程中，细菌得到了一定的耐砷驯化，但由于金精矿中溶出的砷较少，溶液中的砷浓度较低，达不到较好驯化效果。因此，驯化的第二步就是通过外加砷的办法将上面的适应菌驯化，得到耐砷能力强的菌株（10g/L 以上）。

表 7-2 细菌对砷适应性驯化（矿浆浓度 5%）

加入砷浓度：（g/L）	实际砷浓度：（g/L）	溶液中二价铁离子完全氧化所需时间/d				
		驯化前	第一次转移	第二次转移	第三次转移	第四次转移
0	1.85	3	-	-	-	-
2	3.18	3	-	-	-	-
4	5.32	3	-	-	-	-
6	8.21	5	3	-	-	-
8	10.52	7	6	4	3	-
10	12.56	8	8	7	5	3

* 加入的砷中，As^{3+}：As^{5+}=1：1，As^{3+}溶液配制：将 As_2O_3 溶于氢氧化钠溶液中，然后用硫酸调节 pH 值至 2.0；As^{5+}溶液由 Na_2HAsO_4 溶于水得到。

实际砷浓度是指加入的砷和金精矿溶出砷的总和。

7.4 流态化床生物反应器

为了证实广西金牙金精矿细菌的可浸性，首先采用常规摇瓶试验对该金精矿细菌浸出进行初步探索。考察了不同矿浆浓度和不同浸出时间对细菌氧化脱砷效果的影响，其结果如图 7-1、7-2 所示。结果表明，利用细菌氧化来脱除金精矿中砷的效果明显。矿浆浓度为 2%时，浸出 7 天，脱砷率即可达到 80%。另外，可以看到，随着矿浆浓度的增大，脱砷效果急剧恶化，当矿浆浓度为 8%时，砷脱除率低于 50%（图 7-1）；即使矿浆浓度降为 2%，浸出 3-4 天，其脱砷率仅为 30-35%（图 7-2），砷的浸出速率低。究其原因，这摇瓶浸出本身局限性有关。摇瓶试验中，若矿浆浓度过大，则易在瓶底产生矿物沉积；此

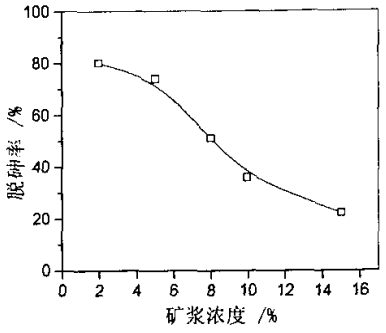


图7-1 矿浆浓度对脱砷率的影响
（pH 2.0、[Fe^{3+}]4.7g/L、时间7天）

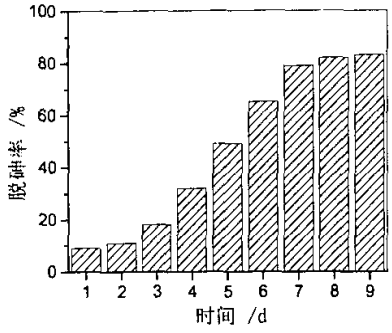


图7-2 时间对脱砷率的影响
（pH 2.0、矿浆浓度2%、[Fe^{3+}]4.7g/L）

外，由于摇瓶中氧含量低，氧的传递速率低，影响细菌浸出效果，特别是对于高砷高硫精矿。

细菌浸出的设备必须具备以下性能：适宜的搅拌速度，以保持细菌的活性以及矿浆的均匀悬浮，保证矿浆中足够的氧含量，较大的氧的传递速率，以供快速氧化需要；能够使温度保持在适宜值；设备耐酸腐蚀。本研究采用了气液固三相流态化浸出技术，并设计了相应的流态化床生物反应器。

所谓流态化浸出[167]，就是利用上升流体与悬浮其中颗粒物料流态化状态，浸出物料中的可溶物质。固体颗粒物料的悬浮状态，主要通过上升的气体和（或）液体来支撑。气-液-固三相系统涉及到多种操作方式[166]，这些方式可因连续相不同，相对流动方向不同及连续和间歇操作不同而改变。如：当气体为连续相时，液体和固体可以是连续的也可以是非连续的，气体和液体可以是并流向上、并流向下、逆流或错流运动；固体颗粒可以处于堆积状态或悬浮状态。细菌氧化过程中采用流态化技术，可以使被浸矿石与细菌浸矿剂充分混合，矿浆吸入更多的空气，使含有气液固的三相紊动系统充分接触，提高氧的传质速率，为细菌生长提供充足的氧气和二氧化碳。

本研究采用的流态化床细菌浸出反应装置如图 7-3 所示。整个装置由多个反应器组成，根据需要可以进行间断和连续浸出。系统主要由两部分组成，即控温系统和充气系统。浸出过程中温度的控制主要由反应器外罩的循环水套实现。空气由 HG-780 型风机式增氧机提供。由有机玻璃制成的流态化柱状反应器高径比为 5：1，底部呈锥形，锥型底部中装有气泡发生器，空气经锥型底部由下往上鼓入反应器中，调节气体控制阀形成气泡分散流，使得待浸矿物颗

粒呈流态化浸出。在气体流速为 0.8-1.5L/min 范围内，本流态化床反应器能使 1 升固体浓度为 5%-20%的矿浆有效悬浮。

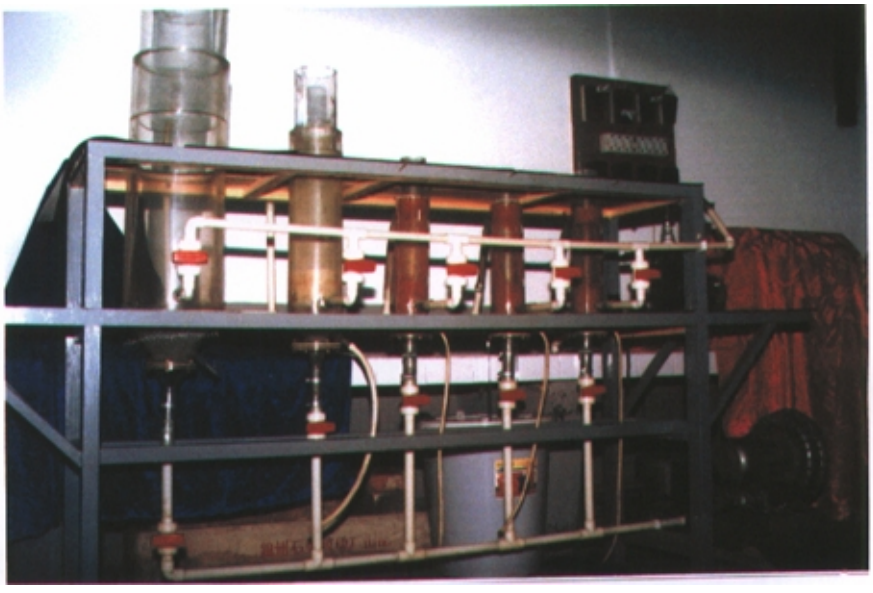


图 7-3　流态化床细菌浸出装置

对比了摇瓶、机械搅拌槽以及流态化反应器中细菌氧化效果（如图 7-4、7-5 所示）。其中机械搅拌试验是在平底圆筒形玻璃槽中进行，槽中垂直插入两根玻璃管充气，充气量与流态化反应器相同，均为 0.8 升 / 升矿浆• min。pH 值 2.0，

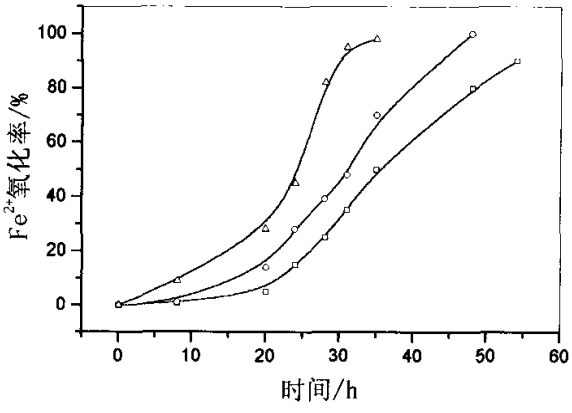


图7-4 不同反应器中二价铁离子的氧化

—□— 摇瓶 —○— 机械搅拌槽 —△— 流态化床反应器

温度 30℃，Fe^{2+}离子初始浓度 9.8g/L，接种量 10%v/v，Fe^{2+}离子氧化 90%所用的时间分别是 54、43、30 小时（见图 7-4），流态化反应器中 Fe^{2+}离子的氧化速度要比摇瓶及机械搅拌槽中速度快。图 7-5 则给出了矿浆浓度 8%，浸出时间为 4 天条件下三种反应器中细菌浸出金精矿的脱砷效果。流态化浸出脱砷效果最好，砷的脱除率达到了 88%，机械搅拌次之，为 72%，摇瓶浸出最差，仅脱砷率有 35%。

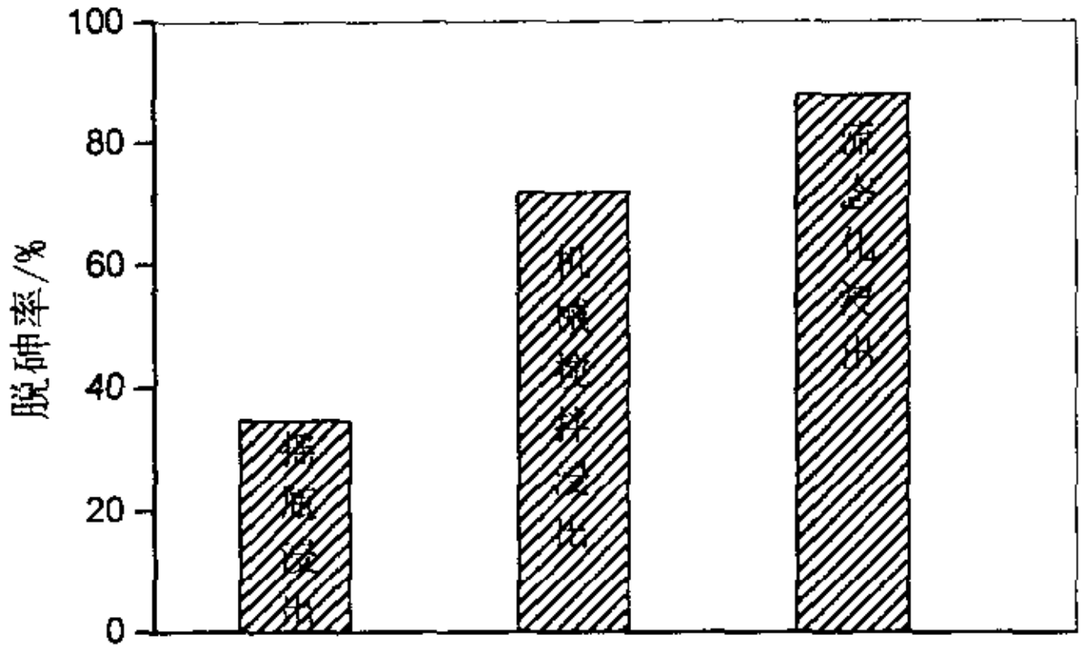


图7-5 不同反应器中金精矿浸出的脱砷效果

7.5 流态化批式脱砷-氰化浸出

7.5.1 试验过程

每次脱砷试验前都要进行活性菌液培养，批式试验的细菌培养在有效容积为 2 升的流态化生物反应器中进行。具体过程如下：将 2 升 pH 值为 2.0 左右的含 15g/L 二价铁离子的培养基装入反应器中，按 10%接种活性细菌后开始培养，控制培养温度在 30℃左右，测定溶液中二价铁浓度，待二价铁基本氧化完全后，即可将培养的菌液用于批式脱砷试验。

批式脱砷试验在有效容积为 1 升的流态化生物反应器中进行。每次试验矿浆体积均为 1 升，根据试验要求，准确称取相应重量的金精矿，加入 0.5 升无铁培养基调成矿浆，用 6 moL/L 硫酸调节矿浆的 pH 值，待 pH 值稳定后，加入 0.5 升已培养好的含三价铁离子活性菌液，该含铁菌液加入前也要将溶液 pH 值调到要求值。浸出完成后，矿浆过滤，浸渣用稀盐酸多次洗涤，烘干、称重，测定渣中砷的含量，计算脱砷率，并进行后续的氰化浸金试验。

7.5.2 影响因素

（1）初始 pH 值

初始 pH 值为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 时细菌脱砷效果和氰化浸金效果见表 7-3。溶液的 pH 值过高和过低，都会对细菌脱砷产生不利的影响，从而影响到金的氰化浸出率。pH 值为 2.0 时脱砷效果最好，砷的脱除率为 89.3%，相应的氰化浸金率达到了 94.7%。因此，根据脱砷和氰化浸金效果来看，对于金牙精矿，细菌浸出时应该选取最佳 pH 值为 2.0。

表 7-3 不同 pH 值下金精矿批式脱砷氰化浸金效果（矿浆浓度 5%、$[Fe]^{3+}$ 6.5g/L）

项目 \ 编号		1	2	3	4	5
脱砷条件	pH	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
	时间(d)	4	3	3	3	3
矿量变化	处理矿量(g)	50	50	50	50	50
	酸洗渣量(g)	40.5	37.7	34.8	36.2	38.7
	渣率(%)	80.9	75.3	69.6	72.3	77.3
脱砷效果	渣含砷(%)	4.85	3.14	1.89	2.32	3.48
	脱砷率(%)	68.2	80.8	89.3	86.4	78.2
浸金效果	氰渣含金(g/t)	12.26	5.65	3.26	4.44	6.22
	浸金率(%)	77.2	90.3	94.7	92.6	88.9

（2）矿浆浓度

表 7-4 给出了不同矿浆浓度下细菌氧化脱砷及氰化浸金效果。从表中不难看出，随着矿浆浓度的升高，细菌脱砷效果变差。矿浆浓度从 8%提高到 10%时，对脱砷效果影响不大，金的浸出率均可达到 90%以上，而一旦矿浆浓度为 15%，脱砷率下降幅度较大，为 54.3%，氰化浸金率也会降低为 73.6%。即使将细菌浸出时间延长到 6 天脱砷率也只有 60.1%；对于 20%的矿浆浓度，7 天的脱砷率为 50.1%；从上面分析可以看出，金牙金矿细菌浸出时选择 10%矿浆浓度较为合理。

表 7-4 不同矿浆浓度下金精矿批式脱砷氰化浸金效果（pH2.0、$[Fe]^{3+}$ 6.5g/L）

项目 \ 编号		1	2	3	4	5	6	7
脱砷条件	矿浆浓度(%)	8	10	15	15	15	20	20
	时间(d)	4	4	4	5	6	4	7
矿量变化	处理矿量(g)	80	100	150	150	150	200	200
	酸洗渣量(g)	55.4	75.2	125.5	124.7	122.9	177.8	179.8
	渣率(%)	69.2	75.2	83.7	83.1	82.0	88.9	89.9
脱砷效果	渣含砷(%)	2.17	2.87	7.18	6.18	82.0	8.43	6.85
	脱砷率(%)	87.8	82.5	54.3	58.2	60.1	39.3	50.1
浸金效果	氰渣含金(g/t)	3.92	5.74	13.74	12.74	11.83	22.27	17.40
	浸金率(%)	93.7	90.0	73.6	75.7	77.7	54.5	64.0

（3） 三价铁离子浓度

三价铁作为细菌浸矿过程中被循环的氧化剂，其浓度的高低对脱砷效果有影响。表 7-5 列出了三价铁离子浓度为 1.5g/L、4.2g/L、6.5 g/L、9.5g/L、11.5g/L 时细菌脱砷和氰化浸金效果。总的来说，随着三价铁浓度的增加，脱砷率增加，相应金的浸出率也呈上升趋势。当三价铁离子浓度较低时，增加三价铁离子浓度对脱砷率影响较大，如在浓度为 1.5g/L 时脱砷率为 50.8%，4.2g/L 时就达到了 75.3%，脱砷率提高了近 25%，相应金的浸出率也提高了近 22%。而当三价铁离子浓度达到一定程度后，其浓度的高低对脱砷的影响较小。三价铁离子浓度为 6.5g/L 时脱砷率为 82.5%，即使将三价铁离子浓度加大到 11.5g/L，其脱砷率为 85.0%，仅提高了 2.5%，金的浸出率提高约 1.9%，增长幅度均不大。因此，细菌浸出时，加入三价铁离子的浓度大约在 6.5g/L 左右就可以了。

表 7-5 不同三价铁离子浓度下金精矿批式脱砷效果（矿浆浓度 10%、时间 4 天）

项目 \ 编号		1	2	3	4	5
脱砷条件	三价铁浓度(g/L)	1.5	4.2	6.5	9.5	11.5
矿量变化	处理矿量(g)	100	100	100	100	100
	酸洗渣量(g)	88.3	78.1	75.2	74.7	74.4
	渣率(%)	88.3	78.1	75.2	74.7	74.4
脱砷效果	渣含砷(%)	6.88	3.91	2.87	2.74	2.45
	脱砷率(%)	50.8	75.3	82.5	83.4	85.2
浸金效果	氰渣含金(g/t)	16.35	8.52	5.74	6.01	4.70
	浸金率(%)	66.8	84.7	90.0	89.6	91.9

（4）时间

表 7-6 列出了不同细菌浸出时间下批式脱砷及浸金效果。随着浸出时间的延长，各矿浆浓度下（5%、8%、10%）的脱砷率及浸金率均有不同程度的提高。根据脱砷率和金浸出率随时间变化的趋势，不难看出，在 5%的矿浆浓度条件下，3 天即可达到 89.3%的脱砷率和 94.7%浸金率。而要达到基本相同的脱砷和浸金效果，8%矿浆浓度下浸出则需要 4 天左右时间，10%矿浆浓度下浸出则需要 5 天左右时间。

表 7-6 不同细菌浸出时间下批式脱砷及浸金效果（铁浓度 6.5g/L）

项目 \ 编号		1	2	3	4	5	6	7
脱砷条件	时间（d）	3	3	3	4	4	4	5
	矿浆浓度(%)	5	8	10	5	8	10	10
矿量变化	处理矿量(g)	50	80	100	50	80	100	100

	酸洗渣量(g)	34.8	61.7	81.7	33.8	55.4	75.2	68.5
	渣率(%)	69.6	77.2	81.7	67.6	69.2	75.2	68.5
脱砷效果	渣含砷(%)	1.89	3.85	4.50	1.86	2.17	2.87	2.25
	脱砷率(%)	89.3	75.9	70.2	89.8	87.8	82.5	87.5
浸金效果	氰渣含金(g/t)	3.26	6.52	9.43	3.02	3.92	5.74	3.82
	浸金率(%)	94.7	88.4	82.2	95.3	93.7	90.0	93.9

7.5.3 金的氰化率与砷氧化率的关系

将批式试验的氰化浸金率对脱砷率作图（图 7-6）即可得到相应的金的浸出率与砷脱除率之间的对应关系。随着脱砷率的增大，金的浸出率相应增大，对于广西金牙金精矿，由于金与砷紧密共生，要想金的浸出率达到 90%以上，

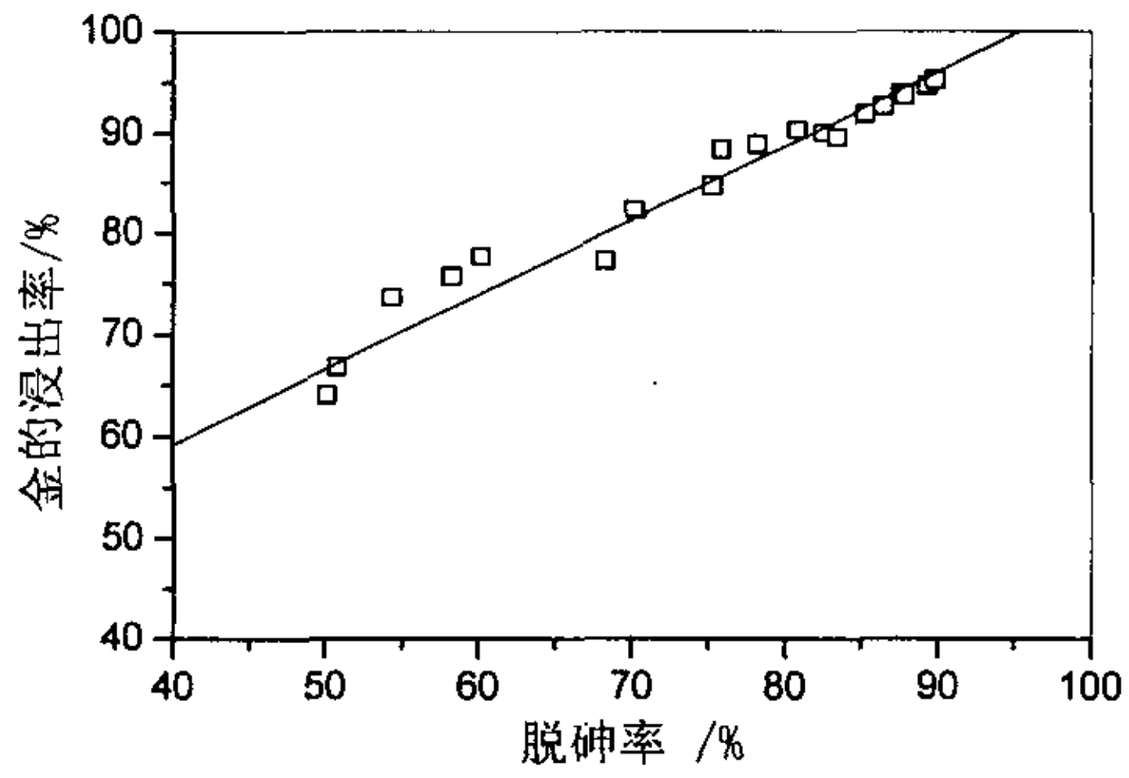


图7-6 金牙金精矿氰化浸金率与脱砷率的对应关系

砷的脱除率需达到 80%以上。

7.6 金牙金精矿流态化细菌浸出半连续试验

7.6.1 半连续试验过程

半连续试验是在四个串联的流态化床反应器中进行。按顺序分别为调浆槽，浸出槽 1、浸出槽 2 及浸出槽 3，三个浸出槽的有效容积 V =0.9-1.0 升左

右。调浆槽中矿浆浓度 10%（w/v），用 6mol/L 硫酸调节矿浆的 pH 值，使其稳定在 2.0 左右。试验开始前，细菌事先在含二价铁离子和金精矿的培养基中培养，待细菌浓度达到 10^8 个/mL，即按 50%接种量接种到浸出槽 1 中，加入金精矿和新鲜培养基使得槽中矿浆浓度达到 10%，调节矿浆 pH 值为 2.0，启动流态化反应器，使矿浆均匀悬浮浸出。浸出五天后即从该槽中吸取约△V = 200-250mL 的矿浆转入浸出槽 2 中，同时，从调浆槽中转入相同体积的新鲜矿浆到浸出槽 1。按此方法每天分两次，每次 250mL 的转移量操作（该操作条件可根据需要改变）。一旦浸出槽 2 充满，即可转移等量矿浆到浸出槽 3，浸出槽 2 出浸出槽 1 等量矿浆补满，而浸出槽 1 则补加新鲜矿浆，依次进行。一旦各浸出槽充满，则可从浸出槽 3 中转出△V 作为最终产品。浸出槽 3 又从浸出槽 2 得到等量矿浆补偿，依次操作直到浸出槽 1 补充新鲜矿浆。如此，即有一等量矿浆流在槽间流动。待各浸出槽充满并且整个装置稳定运行后（各槽参数基本稳定）即出过程建立阶段进入浸出的第二阶段：稳定监测阶段。试验过程中，监测的各项参数包括：pH、电位、氧含量、铁、砷的浓度。

7.6.2 有关参数的计算

单槽停留时间按 7-1 式计算：

$$t=\frac{V\cdot\tau}{\Delta V} \qquad (7\text{-}1)$$

式中：t —— 单槽停留时间，h；

V —— 浸槽中矿浆体积，mL；

τ —— 矿浆转移时间间隔，h；

△V —— 矿浆转移量， mL；

t 的倒数即为浸槽中矿浆的稀释率 D（h^{-1}），

$$D=\frac{1}{t} \qquad (7\text{-}2)$$

总停留时间 T 为各槽停留时间之和，

$$T=\frac{V\cdot n\cdot\tau}{\Delta V}=n\cdot t \qquad (7\text{-}3)$$

式中 n 为浸出槽数目。

假定精矿中的砷 100%以毒砂形式存在，而除了毒砂中的铁外，其余铁均以黄铁矿的形式存在，则脱砷率即可代表毒砂理论氧化率；脱铁率反应了毒

砂、黄铁矿中铁的氧化，扣除毒砂氧化对脱铁率的贡献，即可根据脱铁率来计算黄铁矿的理论氧化率。毒砂和黄铁矿的理论氧化率由下式计算：

毒砂理论氧化率 = 脱砷率

黄铁矿理论氧化率 =（脱铁率 - 毒砂氧化对脱铁率的贡献）/ 黄铁矿中铁的含量

选择性氧化系数 = 毒砂理论氧化率/黄铁矿理论氧化率

7.6.3 半连续试验结果与讨论

在转移量 250mL 不变的情况下，通过改变转移时间间隔（由 12h 缩短为 8h）来减少总的停留时间（即金精矿的浸出时间，由 144h 缩短为 96h），考察了这两种操作条件下主要参数的变化。其结果见表 7-7，表 7-8 。

表 7-7 操作条件一下各槽稳定运行主要指标

操作条件一	1	矿浆浓度（w/v）%	10
	2	稀释率（h^{-1}）	0.0069
	3	总停留时间（h）	144
	4	转移量（mL）	250/次
	5	转移时间间隔（h）	12
	6	精矿粒度	-320 目占 70%
	7	浸出温度（℃）	30±2

主要指标		槽号		
		1	2	3
停留时间(h)		48	96	144
pH		2.05	1.70	1.65
E(mV)		508	548	560
氧含量(mg/L)		7.0	7.8	7.6
溶解铁	液相中铁(g/L)	8.47	9.72	11.06
	沉淀的铁(g/L)	1.50	4.62	5.77
	总铁(g/L)	9.97	14.34	16.83
脱铁率（%）		32	44	54
溶解砷	液相中砷（g/L）	6.39	7.18	6.94
	沉淀的砷（g/L）	0.87	2.41	4.25
	总砷（g/L）	7.25	9.59	11.19

脱砷率（%）		59	78	91
理论氧化率	毒砂%	59	78	91
	黄铁矿%	20.7	29.8	38.5
选择性氧化系数		2.85	2.64	2.36

表 7-8 操作条件二下各槽稳定运行主要指标

操作条件二	1	矿浆浓度（w/v）%	10
	2	稀释率（h^{-1}）	0.010
	3	总停留时间（h）	96
	4	转移量（mL）	250/次
	5	转移时间间隔（h）	8
	6	精矿粒度	-320 目占 70%
	7	浸出温度（℃）	30±2

主要指标		槽号		
		1	2	3
停留时间(h)		32	64	96
pH		2.08	1.78	1.73
E(mV)		489	517	550
氧含量(mg/L)		8.2	8.0	8.6
溶解铁	液相中铁(g/L)	5.18	7.83	8.92
	沉淀的铁(g/L)	1.05	3.08	5.11
	总铁(g/L)	6.24	10.91	14.03
脱铁率（%）		20	35	45
溶解砷	液相中砷（g/L）	4.82	6.99	7.58
	沉淀的砷（g/L）	0.35	1.65	2.50
	总砷（g/L）	5.17	8.64	10.08
脱砷率（%）		42	70	82
理论氧化率	毒砂%	42	70	82
	黄铁矿%	10.8	20.3	29.5
选择性氧化系数		3.89	3.45	2.78

从表中数据可见，条件一中（总停留时间为 6 天）各槽金精矿的脱砷率分别为 59%、78%、91%，第一槽中即已脱除了相当数量砷，第二、三槽中脱除的砷为 19%和 13%；若加快矿浆的转移来缩短停留时间，即在条件二（停留时间

为 4 天）下，和条件一中各槽相比脱砷率均有所降低，脱砷率分别为 42%，70%，82%。两种条件下各槽金精矿中铁的脱除率较低，且明显小于砷的脱除率。

条件一中各槽脱铁率分别为 32%、44%和 54%，条件二中各槽脱铁率分别为 20%、35%和 45%，通过脱砷率和脱铁率理论估算毒砂、黄铁矿氧化率，结果表明体系存在选择性氧化，毒砂浸出优于黄铁矿浸出。条件一第一槽中毒砂浸出率达到了 59%，而此时黄铁矿的浸出率仅有 20.7%，选择性氧化系数（两者浸出率之比）为 2.85，随着浸出时间的延长，毒砂、黄铁矿的浸出率均有不同程度的增大，第二槽中毒砂、黄铁矿的氧化率分别为 78%和 29.8%，第三槽中则为 91%和 38.5%。毒砂选择性氧化系数依槽序顺序减小，分别为 2.61 和 2.36；条件二中各槽毒砂、黄铁矿氧化率和选择性氧化系数变化规律类似于条件一，只不过由于条件二各槽的停留时间均小于条件一，与条件一相比，条件二中各槽选择性氧化系数要高，各槽选择性氧化系数依次为 3.89、3.45 和 2.78，高于相应的条件一中各槽的值。选择性氧化产生的主要原因是两种矿物在体系中氧化速度不同。毒砂、黄铁矿浸出体系中，毒砂、黄铁矿构成了腐蚀原电池。黄铁矿的静止电位高于毒砂，黄铁矿作为阴极被保护，而毒砂则作为阳极而被氧化，黄铁矿的存在加快了毒砂的氧化速度。形成了体系中毒砂选择性氧化。选择性氧化对含砷难处理金矿细菌浸出有重要的现实意义，金矿中金主要赋存于毒砂，黄铁矿的金含量相当小时，只要选择性氧化毒砂即可使金解离，而没有必要去氧化黄铁矿，这样可以提高浸出效率。

条件一中溶液 pH 值从第一槽到最后一槽依次降低，由 2.05 变为 1.65。从 pH 变化的幅度和趋势来看，可以认为其变化与溶液中铁、砷的沉淀有密切关系，铁砷的沉淀过程是产酸的。各槽中沉淀的铁砷量依次变大，铁沉淀量分别为 1.50g/L、4.62g/L 和 5.77g/L，砷的沉淀量分别为 0.87g/L、2.41g/L 和 4.25g/L，铁砷沉淀的形式主要有：黄钾铁矾、砷酸铁等。铁砷的沉淀将会对细菌浸出体系产生两方面的影响，一是铁砷沉淀形成的产物有可能覆盖在矿物的表面，若形成致密的沉淀物，将阻碍浸出的进行，这一影响在浸出末期特别明显。另一方面，铁砷的沉淀，特别是砷的沉淀，会减少溶液中的砷含量，这对细菌的生长有利。随着浸出时间的延长，溶出的总铁砷按槽序依次递增，各槽中总铁浓度分别为 9.97g/L 、14.34g/L 和 16.83g/L，总砷浓度分别为 7.25g/L 、9.59g/L 和 11.19g/L。各槽液相中铁浓度分别为 8.47g/L、9.72g/L 和 11.06g/L，溶液存在一定浓度的铁，对细菌浸出过程有利。

条件二中各槽 pH 值分别为 2.08、1.78 和 1.69，比条件一中相应各槽的 pH 值要高，这可能与条件二下铁砷的沉淀量相对较少有关，表中的结果表明条件二各槽中沉淀的铁砷量都要小于条件一下相应各槽沉淀量。由于矿浆停留时间短，生成沉淀较少。各槽中液相铁浓度维持在 5-9g/L 之间，基本满足细菌浸矿的条件。液相砷含量则维持在 4-7g/L 之间，也在细菌耐受范围之内。

矿浆电位是浸矿过程中一个重要参数，对于黄铁矿和毒砂来说，毒砂在相对较低是氧化电位下即可发生氧化，而黄铁矿氧化则需要更高的电位。条件一中各槽的电位值分别为 508mV、548 mV 和 560mV，而条件二下各槽中电位值则为 489mV 、517mV 和 550mV，比条件一下电位值低。

在两种操作条件下，细菌浸出体系中均维持了较高氧含量，均超过了 7.0mg/L，最高值可达到 8.6mg/L，这为细菌氧化毒砂、黄铁矿提供了较好的环境。一般认为，对于低硫矿石和精矿，维持体系中溶解氧的量到 2.0 mg/L 即可。如 BIOX 工艺处理 Fairview 矿设计的带充气的机械搅拌反应器中的氧含量就为 1.5mg/L。

7.6.4　半连续细菌浸出的浸渣氰化

从上述两种操作条件下最后一槽所出的细菌浸渣中各随机选取 3 份进行氰化浸金试验，氰化结果见表 7-9。从表中可以看出，在两种操作条件下，细菌浸渣的金的氰化浸出率较为稳定。经过半连续细菌预处理脱砷后，金的浸出率均可达到 80%以上，条件一和条件二下金浸出率的平均值分别为 92%和 87.5%。

表 7-9 半连续细菌浸渣氰化结果

操作条件	序号	细菌浸渣中含金 g/t	氰化渣中含金 g/t	金的浸出率 %
条件一	1-1	48.2	3.8	92.1
	1-2	46.5	2.9	93.7
	1-3	47.8	4.7	90.1
	平均值	47.5	3.8	92.0
条件二	2-1	45.2	5.8	87.2
	2-2	46.8	6.5	86.1
	2-3	44.7	4.9	89.0
	平均值	45.6	5.7	87.5

7.7 小结

自行设计了用于细菌浸出的流态化床反应器，系统研究了广西金牙含砷浮选难处理金矿细菌氧化-氰化工艺，获得了理想的效果。

1) 不同的浸出设备表现了不同的氧化效果，其中以流态化浸出的氧化效果最佳；并且过程中表现了较高的砷、铁氧化速度和脱除率及较强的毒砂选择性氧化，说明了流态化生物反应器在细菌浸矿中应用价值和潜力，特别是处理高砷、高硫金矿。

2) 广西金牙金精矿主要载金矿物为毒砂、黄铁矿。在半连续流态化生物浸出过程中，毒砂的氧化优先于黄铁矿的浸出。当毒砂氧化率为 91%时，黄铁矿的氧化率仅为 38.5%，两者之比（选择性氧化系数）为 2.36。对比同样操作条件下各槽选择性氧化系数，毒砂被选择性优先浸出的趋势依槽序递减；对比两种操作条件下选择性氧化系数，可以看出矿物在反应器中停留时间越短，选择性氧化越强。

3) 广西金牙金精矿批式浸出试验中，细菌氧化最佳 pH 值 2.0、三价铁离子浓度 6.5g/L、矿浆浓度 10%，在此条件下浸出 4 天，细菌氧化脱砷率为 82.5%，金的浸出率为 90%。

4) 用 3 个串联的流态化生物反应器对金精矿进行半连续细菌氧化试验，浸出过程中各槽参数表现了较好的稳定性，5-6 天内砷的脱除率为 91%，浸出 3-4 天也可脱除掉 82%左右的砷。后续氰化浸金试验中金的浸出率分别达到了 92%和 87.5%。

第八章 总结

我国难处理金矿资源丰富。与氧化焙烧和加压氧化法相比，细菌氧化技术具有污染小、投资少、成本低、工艺简单等优点，在我国难处理金矿资源开发利用方面具有很大的应用潜力和前景。本研究以典型的微细浸染型金矿——广西金牙含砷难处理金矿为对象，开展了细菌氧化基础理论及工艺的研究，希望能推动我国细菌氧化技术工业化前进的步伐。本研究的主要结论如下：

（1）细菌通过体内铜蓝蛋白及各种细胞色素的作用来氧化 Fe^{2+} 离子，同时通过氧化磷酸化过程获得生长繁殖所必须的能量。细菌生长合适的 pH 值 2.0-2.5、温度 30-35℃；增大接种量、接种处于对数生长期的细菌以及振荡培养有利于 Fe^{2+} 离子的氧化；以粉末形式存在的雄黄雌黄，弥散性强，粘附在细菌表面，抑制了 Fe^{2+} 离子的氧化。

建立了 Fe^{2+} 离子响应细菌生长的动力学模型：

$$\mu_m t = \ln\frac{\rho-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]}{\rho^0-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]}+\frac{K}{(\rho_b^0/Y)+\rho^0}\ln\frac{\rho^0\{\rho-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]\}}{\rho\{\rho^0-[(\rho_b^0/Y)+\rho^0]\}}$$

该模型确立了 Fe^{2+} 离子浓度变化与细菌生长动力学参数 μ_m、K、ρ^0_b/Y 之间的关系。

在温度为 30℃、pH 值 2.0、初始二价铁离子浓度 ρ^0 = 4.58g/l 情况下，细菌生长的最大比生长速率 μ_m、营养物饱和常数 K 及 ρ^0_b/Y 分别为 $0.066h^{-1}$、0.036g/L 和 2.76g/L。μ_m 值的增大，Fe^{2+} 离子的氧化速度加快。K 值反应了细菌细胞中酶与 Fe^{2+} 离子亲和力的大小，K 值越小，细菌氧化 Fe^{2+} 离子速度越快。ρ^0_b/Y 值越大，细菌浓度越大，则 Fe^{2+} 离子的氧化越快。

（2）首次绘制了细菌- FeAsS-H_2O 系、细菌- FeS_2-H_2O 系的电位-pH 图，对细菌浸出体系进行了详尽的热力学分析。细菌的生长范围正好处于毒砂、黄铁矿的氧化溶解范围，细菌的生长和毒砂、黄铁矿浸出可以统一在一个环境中进行。

毒砂、黄铁矿体系中存在元素硫的稳定区，且毒砂体系中元素硫的稳定区要比黄铁矿体系中元素硫的稳定区大，这说明在毒砂的浸出过程中，元素硫较易生成；一旦元素硫生成，由于其进一步氧化存在较高的势垒，相应的使其稳定区扩大，在细菌浸出体系中，如果没有细菌对元素硫直接分解作用，三价铁离子不足以使元素硫进一步氧化。

砷酸铁和黄钾铁矾是毒砂、黄铁矿细菌浸出过程中可能存在的两种沉淀产物；由于黄铁矿氧化的电位高于毒砂，它们将会形成原电池反应，黄铁矿的氧

化被抑制，而毒砂的氧化被加速，从而在细菌浸出过程中形成毒砂的选择性溶解。

（3）首次采用新型矿物粉末微电极研究了黄铁矿、毒砂细菌浸出的电化学行为。黄铁矿、毒砂的阳极极化可以分为两个电活性区。在较低电位时，阳极溶解的极化电流随电极电位的变化较小，此时溶解较微弱。高电位区，电流随极化电位的升高上升较快，毒砂、黄铁矿大量溶解。毒砂的溶解较黄铁矿溶解容易，毒砂、黄铁矿开始氧化溶解的电位分别为 400mV 和 700mV。

循环伏安扫描表明黄铁矿、毒砂的氧化均可产生元素硫。毒砂氧化产生的三价砷进一步氧化成五价砷，砷最终以五价砷酸根的形式存在；在三价铁介质中，Fe^{3+}/Fe^{2+}电偶对毒砂的作用明显强于对黄铁矿的作用，毒砂的氧化和Fe^{3+}/Fe^{2+}离子的氧化还原大体处于同一氧化电位区；黄铁矿的行为则类似惰性铂电极行为，其循环伏安曲线上出现了完整的铁的氧化还原峰，Fe^{3+}/Fe^{2+}离子的氧化还原峰与黄铁矿本身的氧化峰出现的位置区别明显。

细菌的作用改变了黄铁矿表面物理化学性质，使得黄铁矿表面结构发生了变化，加快了黄铁矿的溶解，有利于黄铁矿中二价铁离子从晶格解离出来并氧化成三价铁离子。细菌对毒砂的作用相对较弱，作用前后其阳极极化曲线及循环伏安曲线变化较小。

细菌浸出后，毒砂、黄铁矿表面将会生成低活性的砷酸铁、铁矾类物质的钝化层，一旦将其除去，毒砂、黄铁矿的溶解将会得到加强。毒砂表面浸出过程中产生的元素硫对毒砂的溶解影响不大，这与元素硫层的疏松结构有关。

（4）详细考察了细菌浸出黄铁矿、毒砂过程中，体系 pH 值、电位、铁浓度、砷浓度及细菌浓度变化。采用现代微区检测技术（SEM、EDS、XRD）检测了黄铁矿、毒砂浸出过程中表面性质的变化及最终的产物组成。对比了黄铁矿、毒砂不同的浸出特性，明确了细菌对黄铁矿、毒砂的不同作用机理：细菌浸出黄铁矿以直接作用机理为主，而对毒砂则以间接氧化为主，在此基础上，建立黄铁矿、毒砂细菌浸出的能带模型。

黄铁矿细菌浸出过程中，溶液的 pH 显著下降，这与细菌直接作用于黄铁矿将其硫氧化成硫酸有关（元素硫生成较少）；对于毒砂，溶液 pH 下降较为平缓，浸出的硫大部分以元素硫的形式存在。细菌大量吸附在黄铁矿的表面，而在毒砂表面吸附相对较少。

细菌对黄铁矿直接作用溶出的铁以三价铁形式存在，体系电位较高；而以间接作用为主的毒砂浸出，溶液中始终存在二价铁离子，体系的电位相对较低。

细菌对黄铁矿直接作用后，黄铁矿表面形貌呈现明显的选择性腐蚀特征，而三价铁对毒砂的腐蚀则在整个表面发生，表现出均匀腐蚀的特点；细菌的嗜硫特点，使得黄铁矿中硫优先溶出，表面形成缺硫化合物。

毒砂浸出过程中，砷优先溶出；毒砂的腐蚀与细菌再生三价铁离子以及三价铁离子产生的空穴注入价带有关，而黄铁矿腐蚀则主要通过吸附在表面的细菌将由溶解氧产生空穴注入价带引起。

（5）自行设计了新型流态化床细菌浸出反应器。对比了摇瓶、机械搅拌及流态化细菌浸出的效果，表明流态化浸出效果最佳。广西金牙含砷浮选金精矿批式细菌浸出试验中，细菌氧化的最佳 pH2.0、三价铁离子浓度 6.5g/L、矿浆浓度 10%，在此条件下浸出 4 天，脱砷率为 82.5%，金的氰化浸出率为 90%。

用 3 个串联的流态化床反应器对金精矿进行半连续试验，浸出过程中各槽参数表现了较好的稳定性，5-6 天内砷的脱除率为 91%，浸出 3-4 天也可脱除掉 82%的砷。后续氰化浸金实验中金的浸出率分别可以达到 92%和 87.5%。

在半连续流态化生物浸出过程中，金精矿氧化具有较强的选择性，毒砂的氧化优先于黄铁矿的浸出。当毒砂的氧化率达到 91%时，黄铁矿的氧化率仅为 38.5%，两者之比（选择性氧化系数）为 2.36。对比同样操作条件下各槽的选择性氧化系数，毒砂被优先选择性浸出的趋势依槽序递减。对比两种操作条件下选择性氧化系数，可以看出矿物在反应器中停留时间越短，选择性氧化越强。

参考文献

1. A. R. Colmer, M. E. Hinkle, The role of microorganisms in acid mining drainage, a preliminary report, Science, 1947, (106): 253-256
2. G. I. Karavako, G. Rossi, A. D. Agate et al (Eds.), Biogeotechnology of Metals Manual, Moscow, 1988: 13
3. L. Brieriey, Bacterial oxidation，Engineering and Mining Journal. 1995,196 (5):42-44
4. P. C. VanAswegen et al, Developments and innovations in bacterial oxidation of refractory ores，Minerals and Metallurgical processing,1991,8 (4): 188-191
5. A. R. G. Brown, W. Irvine, and P. A. R. Odd, Bioleaching – Wiluna operating experience, Biomine, 1994,9
6. P. C. 范. 阿斯韦根，难浸金矿的生物氧化——Genmin 的经验，国外金属矿选矿，1996，1：40-47
7. W. Slabbert, D. W. Dew, M. W. Godfrey, D. M. Miller and P. C. VanAswegen, Commission of a BIOX. Module at Sao Bento Mineracal, Randol gold forum, Vancouver, 1992
8. 中国科学院黄金科技工作领导小组办公室，中国金矿研究新进展（黄金提取与开发）第三卷，冶金工业出版社，1996
9. 李培铮，吴延之编著，黄金生产加工技术大全，中南工业大学出版社，1995
10. 刘汉钊，难处理金矿石难浸的原因及预处理方法，黄金，1997，18（9）：44-47
11. 黄孔宣，国外难处理金矿石处理工艺评述，国外黄金参考，1992，（3）：1-7
12. 任炽刚，周世俊等，用扫描质子微探针研究包裹金和微细粒金的赋存状态，核技术，1993，16（8）：479-482
13. 张振儒，扬思学等，某些矿物中次显微金及晶格金的研究，地质找矿论丛，1987，2（4）：70-76
14. 吴敏杰，白春根，碳质金矿中碳质物的物质组成及其与金的相互作用，黄金，1994，15（6）：29-35
15. 刘建军，梁经冬，王忠梅，某含多金属硫化物金精矿浸金工艺研究，黄金，1992，13（11）：28-31
16. J. J. Robinson, The extraction of gold from sulphidic concentrates by roasting and cyanidation. Journal of South African I. M. M., 1988(8).
17. J. G. Dunn and A. C. Chamberlain, The recovery of gold from refractory arsenopyrite

concentrates by pyrolysis oxidation, Minerals Engineering, 1997 ,10 (9): 919-928

18. 夏光祥著，难浸金矿提金新技术，冶金工业出版社，1995
19. 肖松文，梁经冬，难浸金矿焙烧处理的新进展，黄金，1993，14（6）
20. K. S. Fraser, R.H Walton and. J. A. Wells, Processing of refractory gold ores, Mineral Engineering, 1991(4):1029-1041
21. Y. G. Papangelakis and G. P. Demopoulos, Acid pressure oxidation of arsenopyrite: Part 1, Reaction chemistry, Canadian Metallurgical Quarterly, 1990,29 (1):1-12
22. T. Koslides and V. S. T. Ciminelli, Pressure oxidation of arsenopyrite and pyrite in alkaline solutions, Hydrometallurgy, 1992, (30):87-106
23. Y. G. Papangelakis and G. P. Demopoulos, Acid pressure oxidation of arsenopyrite part II, reaction kinetics, Canadian Metallurgical Quarterly, 1990,29(1): 13-20.
24. G. Van weert., K. J Fair and J. C. Schneider, Prochems Nitrox process, CIM Bulletin, 1986, 79 (895):84-85
25. I. J. Corrans et al., US. Pat. 5232491,1993
26. 夏光祥，涂桃枝，催化氧化酸浸法预处理团结沟金精矿的扩大实验研究，黄金，1989，10（12）：33-37
27. Chem. Freeport, US. Pat. 4738718,1988
28. 夏光祥，石伟，吴林荣等， 碱性催化氧化含砷难处理金矿石的理论及工艺研究，黄金，1996，17（2）：27-33
29. 石伟，夏光祥，涂桃枝，方兆珩，氨性催化氧化—氰化法处理含砷难浸金矿的研究，化工冶金，1996，（1）
30. 赵天从，龙炳清等，湿法常压催化分解毒砂和黄铁矿的研究，黄金，1987，8（2）：37-40
31. Brevis, Tony, Metal extraction by bacterial oxidation, Mining Magazine, 1995,173 (4):5pp
32. D. T. Lacey and F. Lawson, Kinetics of the liquid-Phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium Thiobacillus ferrooxidans, Biotechnology and Bioengineering, 1970, 7 : 29-50
33. S. Ubalsini, F. Veglio, C. Abbruzzese, Bioleachig of sulfide for recovery of gold, Ind. Min., 1998, 19 (3-4): 26-29
34. Y. Wei, K. Zhong, E.V. Adamov and R. W. Smith, Semi-continuous biooxidation of the Chongyang refractory gold ore, Minerals Engineering, 1997, (10): 577-583.

35. C. Komnitsas, F. D. Pooley, Optimization of the bacterial oxidation of an arsenical gold sulphide concentrate from Olympias, Greece, Minerals Engineering, 1991, 4 (12): 1297-1303

36. C. Abbruzzese, S. Ubaldioni, F. Veglio, L. Toro, Preparatory bioleaching to the conventional cyanidation of arsenical gold ores, Minerals Engineering, 1994, 7 (1): 49-60

37. R. N. Sankaran, R. S. Yadava, D. B. Sen, S. C. Kulshrestha, K. B. Nohanty, J. Singh, Leachable U and AU in an Indian schistose quartzite, Hydrometallurgy, 1996, 43 (1-3) : 387-389

38. S. N. Groudev, I. I. Spasova, I. M. Ivanov, Two-stage microbial leaching of a refractory gold-bearing pyrite ore, Minerals Engineering, 1996, 9 (7): 707-713

39. P. A. Spencer, J. R. Budden, J. Barrett, Pilot-plant bio-oxidation of gold-bearing arsenopyrite concentrates, Transactions of the Institution of Mining &Metallurgy, 1991, (100) : 21-24

40. A. Ballester, F. Gonzalez, M.L. Blazquez and J. L. Mier, The influence of various ions in the bioleaching of metal sulphides, Hydrometallurgy, 1990, (23): 221-235.

41. A. Ballester, F. Gonzalez, M.L. Blazquez and J. L. Mier, The use of catalytic ions in bioleaching, Hydrometallurgy, 1992, (29): 145-160.

42. Hiroshi Nakazawa, Hisashi Fujisawa, Hayato Sato, Effect of activated carbon on the bioleaching of chalcopyrite concentrate, Int. J. Miner. Process, 1998, 55 (2): 87-94

43. N. Igliesias, I. Palencia, F. Carranza, Removal of the refractoriness of a gold bearing pyrite-arsenopyrite ore by ferric sulfate leaching at low concentration, EPD Congress, 1993: 99-115

44. F. Carranza et al, Kinetic improvement of high grade sulfides bioleaching by effect separation, (Paper presented at the IX International Symposium of Biohydrometallurgy, Troia, Portugal, 1991, (9)

45. K. A. Natarajan, Effect of applied potentials on the activity and growth of Thiobacillus ferrooxidans, Biotechnology and Bioengineering, 1992, (39): 907-913.

46. K. A. Natarajan, Bioleaching of sulphides under applied potential, Hydrometallurgy, 1992, (29): 161-172.

47. N. A. Kinsel, W. W. Umbreit, Method for electrolysis of culture medium to increase growth of the sulfur-oxidizing iron bacterium Ferrobacillus sulfooxidans, J. Bacterial, 1964, (87) : 1243-1246

48. S. B. Yunker, J. M. Radovich, Enhancement of growth and ferrous iron oxidation rates of T. ferooxidans by electrochemical reduction of ferric iron. Biotechnol. Bioeng, 1986, (28): 1867-1875

49. M. Taya, H. Shiraishi, T. Katsunishi, S. Tone, Enhanced cell density culture of Thiobacillus ferrooxidans in membrane-type bioreactor with electrolytic reduction unit for ferric ion, J. Chem. Eng. , 1991, (24): 291-296

50. Robete C. Blake II, Gary T. Howard, and Stephen Mcginness, Enhanced yields of iron-oxidizing bacteria by in situ electrochemical reduction of soluble iron in the growth medium, Applied and Environmental Microbiology, 1994, (60): 2704-2710

51. Li Ximing, Ke Jiajun, Men Xinhui et al. Chlorine leaching of gold-bearing sulphide concentrate and its calcine, Hydrometallurgy, 1992, (29): 205-215

52. Beattle M., New Arseno refractory process of interest to gold miners, The Northern Miner, 1988,1, (11)

53. V. I.Lakshmannan, D. W.Bosch, A. M.Childs, Treatment of refractory gold ores, 14th Annual Hydrometallurgical Meeting, CIM. Timmins. Ont. Oct. 1984

54. M. M. Antonijevic, M. Dimitrijievic and Z. Jankovic, Investigation of pyrite oxidation by potassium, Hydrometallurgy, 1993, (32): 61-72.

55. I. J. Corrans, J. E. Angove, Ultra fine milling for the recovery of refractory gold, Minerals Engineering Proceedings of the First International Conference – Minerals Engineering ' 91, 1991, 4 (7-11): 763-776

56. N. Iglesias and F. Carranza, Treatment of a gold bearing arsenopyrite concentrate by ferric sulphate leaching, Minerals Engineering, 1996, 9 (3): 317-330.

57. A. W. Breed, S. T. L. Harrison and G. S. Hansford, Technical note: A preliminary investigation of the ferric leaching of a pyrite / arsenopyrite flotation concentrate. Minerals Engineering, 1997, 10 (9): 1023-1030

58. L. M. Abrantes, M. C. Costa, Electro-oxidation as a pre-treatment for gold recovery, Hydrometallurgy, 1996, (40) : 99-110

59. P. A. Spencer, J. R. Budden, M. K. Rhodes, Bacterial oxidation technology – A viable process for refractory gold ores, Minerals Engineering Proceedings of the First International Conference – Minerals Engineering '91, 1991, 4 (7-11) : 1403-1055

60. A. K. Haines, Factors influencing the choice of technology for the recovery of gold from refractory arsenical ores, Gold 100, Johanesburg, 1986

61. M. Taxiarchou, K. Adam, A. Kontopoulos, Bacterial oxidation condition for gold extraction from Olympias refractory arsenical pyrite concentrate, Hydrometallurgy, 1994, (36): 169-185

62. A. P. Mehta and L. E. Murr, Fundamental studies of the contribution of Galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides, Hydrometallurgy, 1983, (9): 235-256

63. Philippa F. Norman, Carel P. Snyman, The biological and chemical leaching of an auriferous pyrite/arsenopyrite flotation concentrate: a microscope examination, Geomicrobiology Journal, 1988, (6): 1-10

64. J. Wells, A generic study of the capital and operating costs for the recovery of precious metals from refractory ores, CMP Conference, 1989,1

65. R.W. Smith, M. Misra and J. Dubel, Mineral bio-processing and the future, Minerals Engineering, 1991, (4): 1127-1141.

66. M. A. Jordan, S. McGinness and C. V. Phillips, Acidophilic bacteria-their potential mining and environmental applications, Minerals Engineering, 1996, 9 (2) :169-181

67. R.W. Lawrence, Biotechnology in the mining industry: fundamental and applied aspects of processes for metal extraction, Adv. Bioprocess Eng. 1998, (2): 229-250

68. C. Gomez, M. L. Blazquez and A. Ballester, Bioleaching of a Spanish complex sulphide ore bulk concentrate, Minerals Engineering, 1999, 12 (1): 93-106

69. 浸矿技术编委会，浸矿技术，北京：原子能出版社，1994：420～427

70. D. S. Holmes, Biorecovery of metals from mining, industrial and urban wastes, In: A. M. Martin (Eds.), Bioconversion wastes

71. A. D. Agate, World journal of microbiology and biotechnology, 1996, 12: 487-495

72. 冶金工业部北京矿冶研究院等译，细菌在采矿工程中的应用，北京：冶金工业出版社，1972

73. 王文潜，邢学智，难浸金矿细菌预处理在北美的研究开发，黄金科学技术，1995，（6）

74. 聂树人，索有瑞编著，难选冶金矿石浸金，地质出版社，1997

75. D. W. Dew, E. N. Lawson, J. L. Broadhurst, The BIOX process for biooxidation of gold-bearing ores or concentrates, in Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes (ed. D. E. Rawlings), 1997 : 45-80

76. D. E. Rawlings, Mesophilic, autrophilic bioleaching bacterial: description, *Physiology*

and ore, Biomining, 1997: 229-245

77. D. R. Tipre, S. B. Vora, S. R. Dave, Improved metal extraction by selected T.f. consortium from polymetallic concentrate, J. Sci. Ind. Res. , 1998, 57 (10&11): 805-808
78. 裘荣庆等，含金硫化矿石的细菌氧化预处理，黄金科学技术，1994（2）：34-41
79. 印明善，马秀贞，中度嗜热细菌处理难冶含砷黄铁矿金精矿进展，黄金科技动态，1991（3）：23-24
80. 张冬艳，氧化亚铁硫杆菌 C-1#菌株的分离及特性研究，内蒙古工业大学学报，1995（4）：1-5
81. 邱冠周，柳建设等，氧化亚铁硫杆菌生长过程铁的行为，中南工业大学学报，1998，29（3）：226-228
82. 王金祥，我国难浸金矿细菌氧化技术开发研究现状，湿法冶金，1997（1）：1-6
83. E. Gomez, M.L. Blazquez, A. Ballester and F. Gonzalez, Study by SEM and EDS of chalcopyrite bioleaching using a new thermophilic bacteria. Minerals Engineering, 1996, 9 (9): 985-999
84. F.Torres, M. L. Blazquez, et al., The bioleaching of different sulfide concentrates using thermophilic bacteria, Metallurgical and Materials Transactions B, 1995, 26B : 455-464
85. 童雄 编著，微生物浸矿的理论与实践，冶金工业出版社，1997
86. J. M. Casas, J, Martine, L. Moreno, T. Vargas, Bioleaching Model of a copper-sulfide ore bed in heap and dump configurations. Metall. Mater. Trans. B, 1998, 29B(4): 899-909
87. J. A. Brierley, Heap leaching of gold-bearing deposits: theory and operational description, in Biomining, D. E. Rawlings (Eds.) , 1997: 103-115
88. S. N. Groudev, I. I. Spasova, and I. M. Ivanov, Microbial leaching of gold from a refractory pyrite ore, 6th Balkan Conference on Mineral Processing, 1995, (9): 273-277
89. R. W. Lawrence, Biotreatment of gold leaching, In: Microbial Mineral Recovery. L. Henry Ehrlich, L.Corale, Brierley (Eds.). New York: McGraw-Hill Publishing Company. 1990: 127-149
90. T. P. McNulty, D. L. Thompson, Economics of bioleaching, In: Microbial Mineral Recovery. L. Henry Ehrlich, L.Corale, Brierley (Eds.). New York: McGraw-Hill Publishing Company. 1990: 171-183
91. S. R. Hutchins, J. A. Brierley, and C. L. Brierley, Microbial pretreatment of refractory sulfide and carbonaceous ores improves the economics of gold recovery, Mining Engineering, 1988, (4): 249-257

92. T. Hayward, D. M. Satalic, P. A. Spencer, Engineering , Equipment and materials: Developments in the design of a bacterial oxidation reactor, Minerals Engineering, 1997, 10 (10): 1047-1055

93. P. M. Kubera, J. Y. Oldshue, Advanced Impeller technologies to match mixing performance to process needs, Randol Gold Forum, Vancouver, 1992

94. E. N. Lawson, Environmental influences on BIOX, SAIMM Colloquium, Johannesburg, 1991, (3)

95. G. M. Fraser, Mixing and oxygen transfer in mineral bioleaching, Biomine 93, 1993,5

96. T. Oolman, Bioreactor design and scaleup, Applications in minerals bioleaching, International Biohydrometallurgy Symposium, Jackson Hole, 1993, (9)

97. L. P. H. Greenhalgh, P. Riley, W. Baguley, Development of the Velmix Bio-reactor, Randol Gold Forum, Squaw Valley, 1990, (9)

98. J. Barrett, M. N. Hughes, Mechanism of the bacterial oxidation of arsenopyrite-pyrite mixtures: the identification of plant control, Minerals Engineering, 1993, 6 (8-10):969-975

99. P. R. Holmes, T. A. Fowler, F. K. Crundwell, The mechanism of bacterial action in the leaching of pyrite by Thiobacillus ferrooxidans: An electrochemical study, J. Electrochem. Soc, 1999, 146 (8): 2906-2912

100. Soumitro Nagpal, A structured model for Thiobacillus ferrooxidans growth on ferrous iron, Biotechnology and Bioengineering, 1997, (53): 310-319

101. M. Nemati, C. Webb, A kinetic model for biological oxidation of ferrous iron by Thiobacillus ferrooxidans, Biotechnology and Bioengineering, 1997, (53): 478-486

102. N. May, D. E. Ralph, and G. S. Hansford, Dynamic redox potential measurement for determining the ferric leaching kinetics of pyrite, Minerals Engineering, 1997,10 (11): 1279-1290.

103. Preston Devasia, K. A. Natarajan, D. N. Sathyanarayana, and G. Ramananda Rao, Surface chemistry of Thiobacillus ferrooxidans relevant to adhesion on Mineral surfaces, Applied and Environmental Microbiology, 1993, (59): 4051-4055

104. Goutam Karan, K. A. Natarajian, J. M. Modak, Estimation of mineral-adhered biomass of Thiobacillus ferrooxidans by protein assay---some problems and remedies, Hydrometallurgy, 1996, (42): 169-175

105. B. Escobar, E. Jedlicke, J. Wiertz, T. Vargas, A method for evaluating the proportion of

free and attached bacteria in the bioleaching of chalcopyrite with Thiobacillus ferrooxidans, Hydrometallurgy, 1996, (40): 1-10

106. P. Devasia, K. A. Natarajan and G. R. Rao, Role of bacterial growth conditions and adhesion in the bioleaching of chalcopyrite by Thiobacillus ferrooxidans, Minerals and Metallurgical Processing, 1996, (5): 82-86.
107. Robert C. Blake II, Elizabeth A. Shute, and Gary T.Howard, Solubilization of minerals by bacteria: electrophoretic mobility of Thiobacillus ferrooxidans in the presence of iron, pyrite, and sulfur, Applied and Environmental Microbiology, 1994, (60): 3349-3357.
108. C. C. Bartels, G. Chatzitheodorou, M. Rodriguez-Leiva, and H. Tributsch, Novel technique for investigation and quantification of bacterial leaching by Thiobacillus ferrooxidans, Biotechnology and Bioengineering, 1989, (33): 1196-1204.
109. C. Mustin, Ph. de Donato, and J. Berthelin, Quantification of the intragranular porosity formed in bioleaching of pyrite by Thiobacillus ferrooxidans, Biotechnology and Bioengineering, 1992, (39): 1121-1127
110. F. Crundwell, The formation of biofilms of iron-oxidizing bacteria on pyrite, Minerals Engineering, 1996, 9 (10) : 1081-1089
111. C. Gomez, E. Roman, M. L. Blazquwz and A. Ballester, SEM and AES studies of chalcopyrite bioleaching in the presence of catalytic ions, Minerals Engineering, 1997, 10 (8) : 825-835
112. G. S. Hansford, Studies on the mechanism and kinetics of bioleaching, Fizykochem. Probl. Mineralurgii., 1998, (32): 281- 291
113. F. C. Boogerd, C. Vanden Beemd, T. Stoelwinder, P. Bos, and J. G. Kuegnen, Biotechnol. Bioeng., 1991, (38) : 109
114. M. P. Silverman and H. L. Ehrlich, Adv. Appl. Microbiol., 1964, (6) : 181
115. R. T. Espejo, P. Ruiz, Biotechnol. Bioeng., 1987, (30) : 586
116. M. Boon, J. J. Heijnen, Chemical oxidation kinetics of pyrite in bioleaching processes, Hydrometallurgy, 1998, (48): 27- 41
117. M. Boon, G. S. Hansford, J. J. Heijnen, The role of bacterial ferrous iron oxidation in the bioleaching of pyrite, In: T. Vargas, C.A. Jerez, I. V. Wierta, H. Toledo (Eds.), Biohydrometallurgical Processing Vol. I, University of Chile, Santiago, 1996, 153-163
118. L. K. Bailey, E. Peters, Decomposition of pyrite in acids by pressure leaching and anodization: the case for an electrochemical mechanism, Can. Met. Quart, 1976, (15):

333-344

119. L. M. Chia, et al., Electrochemical aspects of pyrite oxidation by T. ferrooxidans during the leaching of a Canadian Uranium ore, Joseph Sally (Eds.), Biohydrometallurgy, Jackson Hole, Wyoming, 1989, 8 (13-18): 35-48
120. K. K. Mishra, K. Osseo Asare, Aspects of the interfacial electrochemistry of semiconductor pyrite, J. Electrochem. Soc. , 1988, 135 (10): 2502-2509
121. I. Paleccia, R. Y. Wan, and J. D. Miler, The electrochemical behavior of a semiconducting nature pyrite in the presence of bacteria, Metallurgical Transaction B, 1991, 22B: 765-774
122. 张永柱，难处理金矿细菌氧化-氰化浸金新工艺及基础理论研究，中南工业大学博士学位论文，1992
123. J. B. Hiskey, V. Sanchez, An electrochemical study of the surface oxidation of arsenopyrite in alkaline media, TMS-AIME, Warrendale PA, 1988: 59-75
124. M. J. V. Beattie, G. W. Poline, A study of the surface oxidation of arsenopyrite using cyclic voltammetry, Int. J. Miner. Process., 1987, (20): 87-108
125. V. M. Sanchez, J. B. Hiskey, Electrochemical behavior of arsenopyrite in alkaline media, Miner. Metall. Process, 1991 (2): 1-6
126. X. H. Wang, E. Ahlberg, K. S. E. Forssberg, Electrochemical study of surface oxidation and collectorless flotation of arsenopyrite, J. Appl. Electrochem. , 1992, 22(11): 1095-1103
127. H. K. Lin, Z. M. Zheng., Electrochemical oxidation of arsenopyrite in chloride solutions, Hydrometallurgy, 1996, (42): 411-424
128. Isabel Lazaro, Roel Cruz, Ignacio Gonzalez, Marcos Monroy, Electrochemical oxidation of arsenopyrite in acidic media, Int. J. Miner. Process. 1997, (50): 63-75
129. Roel Cruz, Isabel Lazaro, Juana M. Rodriguez, Marcos Monroy, Ignacio Gonzalez, Surface characterization of arsenopyrite in acidic medium by triangular scan voltammetry on carbon paste electrodes, Hydrometallurgy, 1997, (46): 303-319
130. L. G. M. Beas Becking,, I. R., Kaplan, and D. Moore., Limits of natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials, J. Geol., 1968 (68): 243-284
131. 李力，金牙金矿地质特征及金的赋存状态的研究，沈阳黄金学院学报，1996，15（4）：301-306
132. 王军，钟康年，细菌对硫化矿可浮性影响的研究，国外金属矿选矿，1996，5

133. 范秀容，李广武，沈萍编，微生物学实验，高等教育出版社，1989

134. 舒余德，陈白珍编著，冶金电化学研究方法，中南工业大学出版社，1990

135. 陈国珍，黄贤智，刘文远等编著，紫外-可见光分光光度法（下），原子能出版社，1987：164

136. Leduc L.G., and Ferroni G. D., The Chemolithotrophic Bacterium: Thiobacillus ferrooxidans, FEMS Microbiology Review, 1994, (14): 103-120

137. H.Krebs and H. Kornberg, Ergeb. Physiol,1957, (49):212-298

138. Cox, J. C.,and Boxer, D. H., The purification and some properties of rusticyanin, a blue copper protein involved in iron(II) oxidation from Thiobacillus ferrooxidans, Biochem. J. 1978, (174):497-502

139. Ingledew. W. J.,Thiobacillus ferrooxidans: The bioenergeticx of an acidophilic chemolithotroph. Biochem. Biophys. Acta,1982, (683):89-117

140. Blake, R. C., White, K. J., and Shute, E. A., Electron transfer from iron to rusticyanin is catalyzed by an acid-stable cytochrome, in P. R. Norris and D. P. Kelly (eds.), Biohydrometallurgy, Proc. Intern. Symp., Warwick, Science and Technology Letters, Kew, U. K., 1988, pp. 103-110

141. 王军，低品位铜矿细菌浸出理论与工艺，中南工业大学博士论文

142. 小佩尔扎 M J，里德 R D，詹 E C S 编著，武汉大学生物学系微生物教研室译，微生物学，北京：科学出版社，1987：103～105

143. H. Tributsch, and J. C. Bennett, Semiconductor- Electrochemical Aspects of Bacterial Leaching. Part 2. Survey of Rate- controlling Sulphide Properties. J. Chem. Tech. Biotechnol. 1981, (31): 627-635

144. 汤生荣，居乃琥，补料分批培养研究进展，工业微生物学，1990 20（1）：29~36

145. C. I. House and Road Chertsey, Potential-pH diagrams and their application to hydrometallugical systems, Separation Processes in Hydrometallurgy, Davizs, G. A. (eds.), Eilis Horwood Limite. Publisher Chichester.

146. K.Osseo-Assare, T. Xue and V.S.T.Ciminelli, Solution chemistry of cyanide leaching systems. In: Kudryk V.,Carrigan D.A.and Liang W.W. eds. Precious Metals, Mining Extraction and Processing TMS-AIME, Warrendale, PA:171-176

147. D. D. Wagman, W. H Evans., V.B.Parker, R. H. Schumm, H. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney and R. L. Nuttall, The NBS tables of chemical thermodynamic properties, National Bureau of Standards Washington, DC 20234, Journal of Physical and

Chemical Reference Data, 1982, 11 (supplement 2).

148. David R Lide, Henry V. Kehiaian. CRC HANDBOOK of THERMOPHYSICAL and THERMOPHYSICAL DATA, Boca Raton: CRC Press, 1994

149. 钟竹前，梅光贵，化学位图在湿法冶金和废水净化中的应用，长沙：中南工业大学出版社，1986

150. E. Peters, Advances in Mineral Processing: A half-century of progress in application of theory to practice. Proceeding of a symposium honoring N. Arbiter on his 75th birthday, New Orleans, P. Somasundaran (Eds.) SME, 1986 :445-46

151. R. T. Lowson, Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen, Chemical Review, 1982, 82 (5) : 98- 112

152. R. J. Biernat, R. G. Robins, High temperature potential/pH diagrams for the iron-water and iron-water-sulphur systems, Electrochemics Acta, 1972, (17): 1261-1283

153. D. Wei, K.Osseo-Asare, Semiconductor electrochemistry of particulate pyrite: dissolution via hole and electron pathways, J. Electrochem. Soc. 1996,10 (143): 3192-3198

154. Liisa Carlson, E. Borje Lindstrom, Kevin B., Hallberg, and Ollih. Tuovinen, Solid-phase products of bacterial oxidation of arsenical pyrite, Applied and Environmental Microbiology, 1992, (58): 1406-1409.

155. 曹楚南编著，腐蚀电化学，化学工业出版社，1994，5

156. C.戈梅兹等，微生物对黄铜矿阳极溶解的作用，国外金属矿选矿，1997，12：12-16

157. S. R.莫里森著，吴辉煌译，半导体与金属氧化膜的电化学，科学技术出版社，1988

158. S. R.莫里森著，赵璧英译，表面化学物理，北京大学出版社，1984

159. Karl W. Frese. Jr., Simple method for estimating energy levels of solids, J. Vac. Sci. Technol. 1979,16 (4): 1042-1044

160. M. A. Butler and D. S. Ginley, Prediction of flatband potential at semiconductor-electrolyte interface from atomic electronegativities, J. Electrochem. Soc., 1978, 125 (2): 228-232

161. F. K. Crundwell, The influence of the electronic structure of solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulphide minerals, Hydrometallurgy,1988,21: 155-190

162. Semiconducting ore minerals, Chapter 8: Arsenopyrite: 205-218.

163. Hemut Tributsch and Jose C. Bennett, Semiconductor-Electrochemical aspect of bacterial leaching I. Oxidation of metal sulfides with large energy gap, J. Chem. Tech. Biotechnol.,

1981, (31):565-577.

164. 广西金牙矿含砷金矿选冶工艺试验研究报告，湖南有色金属研究所，1995，6

165. 钱定福，李玉衡，李志生等，金牙金矿床金的赋存状态研究，地质论评，1988，34（4）：361-368

166. L. S. 范著，蔡平等译，气液固流态化工程，中国石化出版社，1989

167. 有色金属提取冶金手册编辑委员会 编，有色金属提取冶金手册-现代化设备，冶金工业出版社，1992

附录：

一、作者在攻博期间公开发表的论文目录

1) 氧化亚铁硫杆菌生长动力学参数的确定，中国有色金属学报，2000 年第 6 期，第一作者
2) 氧化亚铁硫杆菌生长迟缓期影响因素，中南工业大学学报，1999 年第 5 期，第二作者
3) 电池用钴基合金废料有价金属的综合回收，矿产保护与利用，1999 年第 4 期，第一作者
4) 金在碱性硫脲溶液中的阳极行为，矿冶工程，1999 年第 3 期，第二作者
5) 含砷金精矿球磨氰化新工艺研究，黄金，1999 年第 2 期，第一作者
6) Recovery of Valuable Metals from a Cobalt-based Alloy Waste Utilized in Battery， Fifth Int. Symp. on East Asian Recycling Technology, June 15-17,1999 Japan，第三作者
7) 水溶液中毒砂氧化溶解基础理论评述，黄金，1998 年第 12 期，第二作者
8) Theoretical Study on Selective Dissolution of Gold in Alkaline Thiourea Solution， Metallurgy of the XXIst Century: a Step into the Future, Sept. 22-26, 1998，第二作者
9) 难处理金矿预处理技术工业应用评述，矿产保护与利用，1998 年第 6 期，第一作者
10) 浅谈机械球磨在难处理金矿浸出中的应用，中国有色金属学报，1998 年增刊 2 期，第一作者
11) 化学共沉积法制备纳米级 Cu/Ni 复合粉，中南工业大学学报，1997 年第 5 期，第三作者

二、作者在攻博期间所获荣誉

1） 获 1999 年中南工业大学“天下教育”一等奖学金。
2） 获 1998 年中南工业大学“赵天从”一等奖学金。
3） 获 1998 年中南工业大学“优秀博士生”称号。
4） 获 1997 年中南工业大学第七届课外科技竞赛优胜奖。

致谢

本论文是在恩师张传福、钟海云教授的亲切关怀和精心指导下完成的。他们不但在科研及论文方面给予悉心指导，而且对我的家庭及生活方面也关怀备至，他们的敬业精神和广博的知识是我终生学习的楷模，没有他们的指导、关怀和支持，完成本论文是不可能的，值此论文完稿之际，谨致以最衷心的感谢！

在论文的研究工作中，得到了中南工业大学冶金系柴立元教授、卢宜源教授、杨天足教授、裘荣庆教授、吴辉云老师、岳忠老师及戴艳阳老师的帮助。在实验仪器及工艺研究方面，得到了冶金系邓朝阳博士、李荐博士、李青魁博士、刘海霞博士、彭忠东博士、谢勤博士，矿物系陈建华博士、王军博士的热情帮助。冶金系的党政领导给予了关怀和支持。此外，多年来一直得到龚美华老师的关心和鼓励。在此一并表示诚挚的感谢！

对评审本论文和参加论文答辩的专家教授致以诚挚的敬意！

本论文的研究得到了广西金牙金矿的大力支持！

最后，我还要借此机会对我的父母亲和妻子表达感激之情，长期以来，他们鼓励和支持我不断进取，为我默默奉献。

衷心感谢一切关心、支持和帮助我的人。

2000 年 10 月于中南大学

含砷难处理金矿细菌浸出基础理论及工艺研究

作者：闵小波
学位授予单位：中南大学
被引用次数：2次

引证文献(2条)

1. 李骞. 杨永斌. 姜涛. 邱冠周 无菌和有菌体系下砷黄铁矿氧化的电化学[期刊论文]-中南大学学报（自然科学版） 2007(1)

2. 邓荣 “Ch-1菌-Cr-H<,2>O”体系的E-pH图构建及其电化学行为研究[学位论文]硕士 2006

本文链接：http://d.g.wanfangdata.com.cn/Thesis_Y399710.aspx