生物 - 化学两级循环反应器预处理坪定难处理金矿石

范艳利，张晓雪，李红玉
（兰州大学生命科学学院干旱与草地生态教育部重点实验室）

摘要：试验研究了矿石粒度、温度、Fe^{3+}浓度等因素对生物 - 化学两级循环反应器预处理甘肃坪定难处理金矿石效果的影响。试验研究结果表明：在 70 ℃、Fe^{3+}质量浓度为 6 g/L(6 K)、矿石粒度 -74 μm 的条件下，该矿石经生物 - 化学两级循环反应器氧化预处理 72 h 后，砷的浸出率可达到 17.7 % 以上；预处理 5 d 后的氧化矿样金的氰化浸出率高达 91.76 %。而用传统生物氧化法预处理 10 d，金的氰化浸出率为 80.31 %。试验结果还显示，温度的升高、Fe^{3+}浓度的增加，可促进化学反应器中 Fe^{3+}对矿物的氧化，且矿石的粒度细预处理效果好。

关键词：难处理金矿石；生物 - 化学两级循环反应器；预处理；氧化；金浸出率
中图分类号：TF 111.3　　**文献标识码**：B　　**文章编号**：1001 - 1277(2009)07 - 0041 - 05

0 引 言

随着黄金矿产资源的不断深入开发，易处理金矿资源日趋减少，而占世界黄金储量较大比例的难处理金矿资源正待开发。难处理金矿石中的金以相当细的粒度包裹于载体黄铁矿和砷黄铁矿中，难以与氰化物直接接触，提取金之前必须进行预处理将载体硫化矿物分解。分解硫化矿物的传统方法主要有焙烧法、加压氧化法、化学氧化等，但这些方法不同程度存在着金回收率低、投资大、污染大、环保控制费用高等缺点。

近年来，在微生物浸矿技术基础上开发的生物氧化法，由于具有投资少、能耗低、工艺简单、操作方便、环境污染小等优点[1]，得到了快速发展。许多学者对其机理和工艺条件进行了相关的研究，取得了一定的进展。对于生物氧化难处理金矿石的堆浸和搅拌浸出这两种主要方式而言，搅拌浸出周期短，浸出率高，但由于矿浆浓度受限以及投资大，操作成本高，所以主要用于浸出高品位矿石或金精矿[2]。生物堆浸在操作以及成本方面具有优势。但是，由于矿石颗粒大，反应慢，反应周期长，以及通风条件不好、温度易变化等因素导致堆浸处理效率低，即使使用精心设计的堆浸反应器，处理过程也长达数月[2]。

动力学研究表明，当浸矿温度每升高 10 K 时化学反应速率大约提高一倍[3]，即升高温度可促进矿物氧化。因此，对缩短浸矿时间，提高浸矿速率，高温浸出具有一定的潜力。然而，用于高温浸出的高活性嗜热菌一方面极难分离获得；另一方面其生长所需的极端高温限制浸矿体系中氧和二氧化碳的的传递[4-5]，因而导致浸矿体系中矿浆浓度严重受限[6]。

采用矿石产地采集的中温菌可能更利于矿石浸出。现在，用于工业上预处理金精矿的中温菌主要有 3 种：氧化亚铁硫杆菌（*Acidithiobacillus ferrooxidans*，*A. f*）；氧化硫硫杆菌（*Acidithiobacillus thiooxidans*，*A. t*）；氧化亚铁钩端螺旋菌（*Leptospirillum ferrooxidans*，*L. f*）。它们嗜酸（最适 pH 值为 1.5 ~ 2.0），好氧，无机化能自养，最适生长温度一般为 25 ~ 35 ℃。目前，酸性环境中浸矿的主导细菌是 *A. f* 细菌[7]。*A. f* 易分离、培养，对溶液中的 Cu^{2+}，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Fe^{3+}，Ag^{+}，Au^{+}等金属离子具有一定的耐受力，同时固定二氧化碳以生长[8-9]。它的缺点是不够耐热，使用温度不能超过 40 ℃。

针对目前生物氧化技术应用中存在的问题，本实验室提出了一种新型反应器——生物 - 化学两级循环反应器[10]。它既利用高温浸出的化学作用，又利用中温微生物 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 进行生物浸出，有效克服了单级反应器的不足，大大提高了矿石的浸出效率。在该项研究中，较为系统的研究了生物 - 化学两级循环反应器浸出甘肃坪定高砷型难处理金矿石的浸出效果，并确定了适宜工艺条件，为今后利用生物 - 化学两级循环反应器大规模预处理难浸金矿石打下基础。

收稿日期：2009 - 02 - 20
基金项目：教育部重点科技项目（107108）；甘肃省科技攻关项目（2GS035 - A52 - 008 - 01，2GS064 - A43 - 019 - 02）；甘肃省国际合作项目（0708WCGA150）
作者简介：范艳利（1981—），女，河南洛阳人，硕士研究生，研究方向：工业微生物技术；甘肃省兰州市天水南路 222 号，兰州大学生命科学学院，730000

1 材料和仪器

1.1 菌 种

经过矿粉驯化的氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *A.f*),由兰州大学生物技术开发实验室筛选获得;菌种保藏号:CCTCC - M 204057。

1.2 培养基

9 K 液体培养基:$(NH_4)_2SO_4$ 3 g,KCl 0.1 g,K_2HPO_4 0.5 g,$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5 g,$Ca(NO_3)_2$ 0.01 g,蒸馏水 1 000 mL,pH 值 1.8,121 ℃灭菌 15 min;加入经过滤除菌的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 溶液(质量浓度为 44.7 g/L, pH 值 1.8),最终 Fe^{2+} 质量浓度 9 g/L。

1.3 矿 样

以甘肃坪定含高砷难处理金矿石为研究对象[11]。该矿石直接氰化浸出困难,须先进行氧化预处理。矿样的化学成分分析见表 1。

表 1 矿样化学成分

成 分	w/%	成 分	w/%
As	12.58	Mg	0.052
Au*	11.68	Zn	0.010 3
Fe	2.34	Al	0.17
S	8.4	Pb	0.032
Cu	0.002 3	K	0.021
Ca	4.098	SiO_2	41.19

* $w(Au)/10^{-6}$

1.4 仪 器

PHBJ2260 型便携式酸度计(上海雷磁科学仪器厂);HYG2 Ⅱ型回转式恒温调速摇瓶柜(上海欣蕊自动化设备有限公司);自制生物 - 化学循环反应器;IRIS Advantage ER/S 电感耦合 - 等离子体原子发射光谱仪(ICP - AES)。

2 试验方法

2.1 细菌的培养

将氧化亚铁硫杆菌以10 %的接种量接种至9 K 培养基中,在 30 ℃回转式恒温调速摇瓶柜培养 1 ~ 2 d至对数生长期,将培养液以 1 500 r/min 离心 5 min,弃去沉淀,用硫酸调 pH 值为 1.8,备用。

2.2 氰化条件

氰化条件[11]:矿浆浓度 10 %,用 NaOH 调 pH 值到 11.5,通气流速为 2 000 mL/min。活性炭与氰化钠同时加入,待浸出 48 h 后,用 0.175 mm 筛孔的筛子将活性炭筛出,金浸出率以滤渣中金含量计算。

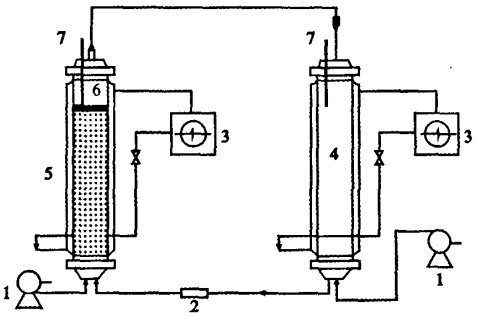
2.3 分析方法

亚铁离子浓度采用重铬酸钾滴定法[12]分析,Fe,As,Au 采用电感耦合 - 等离子体发射光谱法(ICP - AES)分析。

3 试验结果与讨论

3.1 生物 - 化学循环反应器装置的运行

生物 - 化学循环反应器试验装置[10]如图 1 所示。



1—气泵 2—恒流泵 3—恒温水浴锅 4—生物反应器 5—化学反应器 6—过滤器 7—温度计

图 1 生物 - 化学循环反应器试验装置示意图

整个装置由带有水浴夹套的生物反应器和化学反应器串联组成。生物反应器和化学反应器的内管规格均为 50 cm ×4.0 cm。装置中气泵一方面起到通入空气的作用,另一方面起到搅拌的作用。试验过程中气流流速恒定为 4 000 mL/min,生物反应器温度恒定为 30 ℃,化学反应器的温度可以调节,矿浆浓度 5 %。在生物反应器中,通过细菌的作用不断地将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+},然后通过恒流泵的作用生物反应器中含有大量 Fe^{3+} 的培养液进入化学反应器中,流速为 0.2 mL/min。在化学反应器中,矿物与 Fe^{3+} 反应,Fe^{3+} 又被还原成了 Fe^{2+}。含有 Fe^{2+} 的浸出液通过过滤器再流入生物反应器中,从而使反应连续进行。由于在整个循环反应过程中,浸出液的流速很慢,所以从生物反应器到化学反应器,即使会流走一小部分细菌,但由于生物反应器中温度和营养成分适宜细菌的生长繁殖,所以生物反应器中始终会保持大量的菌体。这可以通过测生物和化学 2 个反应器中 Fe^{2+} 的浓度看出。当化学反应器温度和生物反应器温度均为30℃时,整个系统中 Fe^{2+} 的浓度很低,且化学反应器里 Fe^{2+} 的浓度和生物反应器里 Fe^{2+} 的浓度基本相等。而当化学反应器温度为 70 ℃,生物反应器温度为 30 ℃时,整个系统中 Fe^{2+} 的浓度高于上述系统,且化学反应器里 Fe^{2+} 的浓度是生物反应器里 Fe^{2+} 浓度的 100 ~ 200 倍。其原因就是在高温的作用下加速了矿物氧化,化学反应器端产生大量 Fe^{2+},而

生物反应器端由于氧化亚铁硫杆菌将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}，所以导致生物反应器中 Fe^{2+} 的浓度很低。试验用反应器曾对镍矿浸出做过试验，具体的数据已有报道[10]。从化学反应器中流出的浸出液到达生物反应器时采用自然冷却，液体温度降到 35 ℃。

用单级反应器（即生物－化学循环反应器的化学反应器）按一次一因素法对矿石粒度、温度、Fe^{3+} 浓度对矿石预处理效果的影响进行条件试验。

3.2 单级反应器中矿石粒度对砷浸出率的影响

分别称取粒度为 －38 μm、－74 μm、－208 μm 及 1 mm 的矿样各 15 g 于单级反应器的夹套柱子中（夹套温度 30 ℃），加入 300 mL 9 K 的培养液（该培养液是通过细菌的作用将 9 K 中 98% 的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的菌液），矿浆浓度为 5 %，用硫酸调节 pH 值至 1.8 左右。每天调节一次 pH 值，并补充蒸发的水分，定时取样并测定砷的浓度，砷的浸出率变化如图 2 所示。由图 2 可以看出，随矿石粒度降低，砷浸出率逐渐提高，矿石粒度为 －74 μm 和 －38 μm 时砷的浸出率明显高于粒度 －208 μm 和 －1 mm 时的浸出率。这表明矿石粒度越小，比表面积越大，Fe^{3+} 与矿石接触越充分，砷浸出率越高。但过分追求小粒度，会增加矿石碎磨成本，而且矿石泥化程度加大，不利于浸出。所以后续试验采用矿石粒度为 －74 μm。

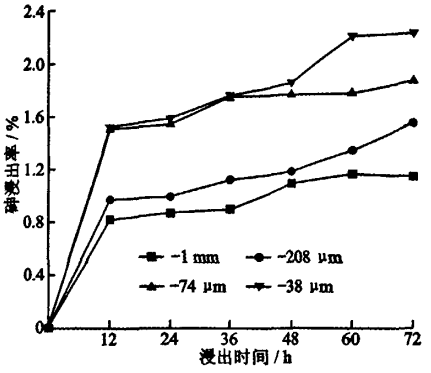


图 2　矿石粒度对砷浸出率的影响

3.3 单级反应器中温度对砷浸出率的影响

称取粒度为 －74 μm 的矿样 15 g 于单级反应器的柱子中，加入 300 mL 9 K 的培养液（同上），柱子夹套水温分别保持在 30 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃。每天调节一次 pH 值，并补充蒸发的水分，定时取样并测定砷的浓度，砷的浸出率如图 3 所示。30 ℃、40 ℃、50 ℃时，虽然砷浸出率也有提高，但变化幅度不是很明显，砷浸出率分别为 2.08 %、3.96 %、6.14 %；温度升至 70 ℃时，砷的浸出率得到了大幅度的提高，达到 17.71 %；当温度升高到 80 ℃时，虽然砷的浸出率也在提高，但和 70 ℃相比，提高幅度不大。由此可见，提高温度，矿石中砷溶解速度增加，但从另一方面来说，随着温度的增加，溶液含氧量降低。故应有一砷最大溶解速度的最佳温度，这个温度大约在 85 ℃[13]。另外，温度太高会生成大量的沉淀物附着在矿石表面阻止矿物的进一步氧化[14]，而且加热也会导致成本增加，影响生化两级循环反应器的商业应用。所以试验选择 70 ℃作为最适温度对矿石进行预处理。

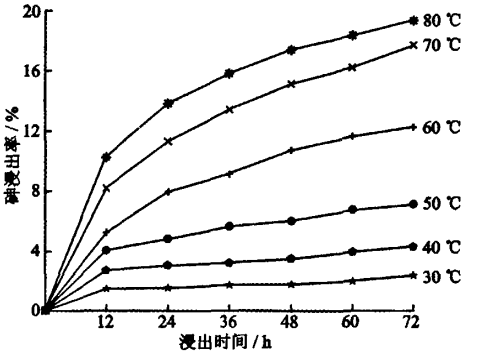


图 3　化学反应器温度对砷浸出率的影响

3.4 单级反应器中 Fe^{3+} 的浓度对砷浸出率的影响及浸出液中总铁含量的变化

称取粒度为 －74 μm 的矿样 15 g 于柱子中，加入 300 mL 含 Fe^{3+} 分别为 0 K、3 K、6 K、9 K 的培养液（该培养液同上），用硫酸调节 pH 值稳定在 1.8 左右，柱子夹套水温保持在 70 ℃，每天调节一次 pH 值，并补充蒸发的水分，定时取样并测定砷的浓度。砷的浸出率变化如图 4 所示，总铁含量的变化见图 5。

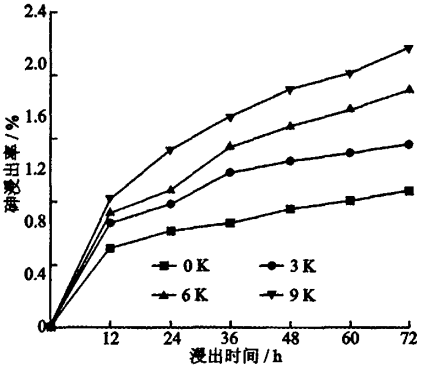


图 4　Fe^{3+} 的浓度对砷浸出率的影响

由图 4 可看出，随着 Fe^{3+} 浓度的升高，砷的浸出率也在相应的提高。当 Fe^{3+} 起始浓度为 0 K 时，浸出液中总铁的量随着时间的变化先升高后降低；当 Fe^{3+} 起始浓度为 3 K、6 K 及 9 K 时，浸出液中总铁量一直在降低；尤其为9K时，总铁量由起初的2.03 g/L，

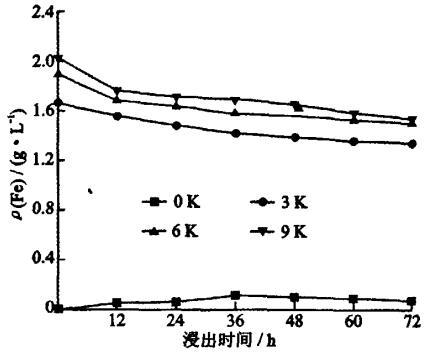


图5 不同 Fe^{3+} 浓度反应体系中总铁含量的变化

经过72 h后降到1.535 g/L,降低了24.38 %;6 K时,降低了20.78 %;3 K时降低了19.27 %(图5)。当 Fe^{3+} 浓度为9 K培养液时,砷的浸出率最高,同时伴随着含铁沉淀物的生成。从反应柱上也可看出,72 h后,9 K的柱子上生成了一层沉淀(经X衍射分析表明是黄钾铁钒),即随着初始铁浓度的升高,矿石的氧化速率加快,然而由于黄钾铁钒的生成,浸出液中总铁的量在降低。而铁初始浓度为6 K培养液的柱子上几乎看不出什么沉淀。黄钾铁钒沉淀的生成影响柱子热量的传递,导致反应温度降低;沉淀物也会附着在矿石表面阻止矿物氧化进一步进行。综合以上因素,选择6 K作为矿石预处理的细菌培养液。

3.5 生物-化学循环反应器预处理矿石后氰化金的浸出率

利用生物-化学循环反应对矿石进行预处理,称取粒度为-74 μm矿样15 g于化学反应器中,加入300 mL 6 K培养液,夹套温度保持在70 ℃。在生物反应器中加300 mL为6 K培养液,夹套温度保持在30 ℃。2个反应器的pH值用硫酸调到1.8左右,经过5 d预处理后,氧化矿渣用NaCN浸出,测定金的浸出率结果见表2。

表2 不同处理方法下金的浸出率

处理方法	预处理时间/d	金浸出率/%
直接氰化浸出		5.46
生物搅拌预处理后氰化浸出	10	80.31
新型反应器预处理后氰化浸出	5	91.76

由表2可以看出:经过生物氧化后的矿石,金的氰化浸出率明显得到了提高,而利用生物-化学两级循环反应器金的氰化浸出率进一步得到了提高,并且大大缩短了浸出时间,显示该反应器在含砷金矿石的预处理中具有的优势。

4 结 语

生物-化学两级循环反应器利用微生物浸出的间接机理,将生物和化学两个反应分开进行,不但可以消除矿石对细菌的摩擦损伤,而且在不影响微生物生长的情况下,通过提高化学反应器的温度来提高矿石氧化速率。试验结果表明,随着温度的升高,Fe^{3+} 浓度的增加,矿石粒度的减小,Fe^{3+} 对难处理金矿石的氧化速率逐渐提高。试验利用生物-化学两级循环反应器在30 ℃的生物反应器中氧化亚铁硫杆菌不断将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+},然后进入70 ℃的化学反应器中,在高温的作用下,加速 Fe^{3+} 对矿石的氧化预处理,提高了砷的浸出率,使砷的浸出率在72 h时达到17 %以上。用生物-化学两级循环反应器预处理后的氧化矿渣经过氰化浸出,金的氰化浸出率可达91.76 %,高于传统生物搅拌浸出,并且缩短了浸出时间,提高了金的浸出速度。

利用中温菌 *A. f* 处理金品位为21.99 g/t的甘肃坪定含砷硫化金矿石,经过长达10 d的搅拌细菌氧化,金的氰化浸出率为86.28 %[15],低于本试验中的生物-化学两级循环反应器处理该矿石的金氰化浸出指标。

生物-化学两级循环反应器减少了总耗氧量、缩短了浸出时间,间接降低了微生物浸矿的成本,其产生的效益超过了由于加热而增加的成本,因此,在实际生产中具有可行性。

本实验室的相关研究显示,这种反应器不但可以应用于不同的生物湿法冶金处理过程,而且适当改动后还可以用来脱除气体中的硫化氢、二氧化硫等有害气体[16],应用领域非常广泛,具有较好的开发前景。

[参考文献]

[1] B P Gilbertson. Creating Value through Innovation Biotechnology in Mining Mineral Processing and Extractive Metallurgy[J]. IMM Transactions section C, 2000, 109: 61-67.

[2] D E Rawlings, D Dew, C D Plessis. Biomineralization of metal-containing ores and concentrates Trends in Biotechnology[J]. 2003, 21 (1): 38-44.

[3] P H M Kinnunen, S Heimala, M L Riekkola-Vanhanen. Chalcopyrite concen-trate leaching with biologically produced ferric sulphate [J]. Bioresource Technology, 2006, 97 (14): 1 727-1 734.

[4] W J Kohr, C Johansson, J Shrader, et al. Method for improving the heap biooxidiation rate of refractory sulfide ore particles that are biooxidized using recycled bioleachate solution: U S, 688304[P]. 1997-05.

[5] W J Kohr, V. Shrader, C Ohansson. High temperature heap bioleaching process: U S, 6.110 253[P]. 2000.

[6] D A Clark, P R Norris. Oxidation of mineral sulphides by thermophilic micro-Organisms[P]. Minerals Engineering, 1996, 9 (11): 1 119-1 125.

[7] 李宏煦,王淀佐. 生物冶金中的微生物及其作用[J],有色金属,2003,55(2):58-63.

[8] Lewis A J, Miller J D A. Stannous and cuprousion oxidation by

Thiobacillus ferrooxidans [J]. Canadian Journal of Microbiology, 1977,23: 319.

[9] Eccleston M, Kelly D P. Oxidation kinetics and chemostat growth of Thiobacillus f errooxidans on trathionate and thiosulfate [J]. Journal of Bacteriology, 1978, 134: 718.

[10] Xiaojuan Yang, Xiaoxue Zhang, Yanli Fan, et al. The leaching of pentlandite by Acidithiobacillus ferrooxidans with a biological-chemical process[J]. Biochemical Engineering, 2008, 42:166 - 171.

[11] N Iglesias, F Carranza. Treamentment of a gold bearing arsenopyrite concentrate by farric sulphate leaching [J]. Minerals Engineering, 1996, 9(3): 317 - 330.

[12] 王　彤, 姜言权. 分析化学试验[J]. 北京:高等教育出版社, 2002:94 - 96.

[13] 哈伯斯. 湿法冶金[M]. 黄桂柱, 易瑛, 译. 北京:冶金工业出版社, 1975.

[14] L Ahonen, O H Tuovinen. Bacterial leaching of complex sulfide ore samples in bench-scale column reactors [J]. Hydrometallurgy, 1995, 37 (1): 1 - 21.

[15] 刘荣丽, 伍赠玲, 戴红光, 等. 甘肃坪定金矿含砷硫化矿的细菌浸出[J]. 矿产综合利用, 2006, 5: 6 - 8.

[16] 王玉建, 涂玮, 李红玉, 等. 固定化氧化亚铁硫杆菌处理硫化氢新工艺研究[J]. 化学工程, 2007, 35(11): 40 - 42.

Pretreatment of Pingding refractory gold ore by continuous two-stage bio-chemical reactor in Gansu

Fan Yanli, Zhang Xiaoxue, Li Hongyu

(*Ministry of Education Key Laboratory of Arid and Grassland Ecology, College of Life Science, Lanzhou University*)

Abstract: In this paper, the pretreatment of arsenic-bearing refractory gold ore, which was collected from Pingding in Gasnsu province, was carried out by bioleaching in a novel continuous two-stage bio-chemical reactor. The effects of processing parameters, i. e. ore particle size, temperature and Fe^{3+} concentration et al., were investigated. Results showed that an arsenic extraction rate of 17.7 % could be obtained for 72 h pretreatment under the conditions of 70 ℃, 6 g/L of Fe^{3+} (6 K) and −74 μm of particles size. Furthermore, the leaching rate of gold from the oxidation ores by cyanidation was higher than 91 % after 5 days' pretreatment. This was markedly higher than that of traditional biological pretreatment even for 10 days, which was 80.31 %. Results also demonstrated that the leaching rate of arsenic was favored by the rise of temperature, Fe^{3+} concentration, and also by the decrease in ore particle size.

Keywords: refractory gold ore; continuous two-stage biological-chemical reactor; pretreatment; cyanidation; gold extraction rate　　(编辑:李玉敏)

《中国黄金创新技术》
——长春黄金研究院建院五十周年精编科技论文集简介

2008 年 7 月, 长春黄金研究院在建院 50 周年之际, 为了增进黄金行业的技术研究和学术交流, 整理了研究院 50 年的科研成果, 全面收集了地质、采矿、机电与自动化、岩矿、选矿、冶炼、环保、化验等专业的技术论文, 并从中精选了 128 篇优秀作品, 编辑出版了《中国黄金创新技术》精编科技论文集。

这部论文集涵盖了黄金工业所涉及的各种学科、各类专业的历年研究, 集聚了长春黄金研究院 50 年来学术研究的丰硕成果, 展示了历年来的中国黄金创新技术, 记录了黄金工业科学技术的发展足迹, 总结了黄金科学技术研究的历史。

这部论文集汇总了各种矿物的氰化提金、硫脲提金、树脂提金、原矿焙烧、硫酸烧渣、生物氧化等工艺, 以及高砷高硫含碳难选矿石处理、热压氧化、微波、液膜、金的精炼和多金属综合回收技术研究; 总结了全面采矿法、浅孔留矿法、胶结充填法、分条回采分层崩落法、尾砂水力充填法等开采技术; 介绍了机械化开采成套设备、砂金洗选设备、活性炭解吸电解和活性炭再生等设备; 报道了应用碱氯法、SO_2 - 空气法、焦硫酸钠氧化法、活性炭催化氧化法、离子交换树脂法、酸化回收法、过氧化氢法、臭氧氧化法、二步和三步沉淀除杂法处理含氰废水工艺, 以及汞蒸气的治理、氮氧化物治理及循环利用、硫氰酸盐溶液回收氰化物等"三废"综合回收利用技术方法; 建立了纯金、纯银中的杂质元素标准分析方法, 并介绍了各类物料中金及贵金属和其他伴生元素及矿物物相的各种分析测定方法; 反映了金矿床成因类型、赋存规律和深部预测的研究成果。

中国黄金创新技术, 有的曾获得省、部级科学技术进步奖, 有的已申请并获得了专利, 有的技术位于国内领先水平, 有的工艺已达到国际先进水平, 有的研究成果填补了黄金科学技术领域的空白。这部论文集聚集了黄金工业科学技术研究之精华, 可读性强, 实用价值高。每本定价 300 元。

欢迎广大订阅者来电、来函联系!

联系地址: 吉林省长春市南湖大路 6760 号　　《黄金》杂志社发行部　　邮　编: 130012

联系人: 李跃辉　电　话: 0431 - 85529838　　E - mail: journal@ ccgri. com