

含砷难处理金矿的细菌预氧化

—氰化法提金研究^①

张永柱 卢宜源 张传福 赵天从

(中南工业大学冶金系, 长沙 410083)

袁荣庆

(中科院微生物研究所, 北京 100080)

摘 要

研究了我国二种难处理含砷金矿(半壁山、包古图)的细菌(*T. ferrooxidans*)预氧化槽浸工艺及其基础理论, 讨论了初始接种量、矿浆浓度、铁离子浓度及矿物工艺学参数等因素对细菌氧化毒砂的影响, 初步探讨了细菌浸出机理及反应动力学, 并讨论了砷硫化物氧化率、金解离率及金氰化浸出率的关系。

关键词: 金 细菌浸出 难处理金矿

焙烧法、热压酸浸法、常压催化浸出法和细菌氧化法等工艺中, 细菌氧化法^[1]最适合于简单含砷难处理金矿的预处理。因为这种含砷金矿的大部分包裹金赋存于易氧化浸出(氧化电位较低)的毒砂中; 此外细菌法具有投资少、环境污染小的特点。虽然细菌法氧化速率较慢, 但细菌法是足以氧化毒砂并能达到充分解离其中包裹金的目的。在采用细菌法浸出前, 除金的工艺矿物学必需考虑外, 还应注意诸如矿石中碱性脉石的浸出将升高溶液 pH、有害硫化物(HgS 、 Sb_2S_3 、 MoS_2 、 As_2S_2 、 As_2S_3)及离子等因素对细菌生长及反应活性的影响^[2]。

在前人工作^[3]的基础上, 本文选择河北半壁山和新疆包古图两种难处理含砷金矿, 研究其细菌氧化—氰化浸金工艺及基础理论, 着重讨论各种因素对细菌浸出速率的影响, 浸出过程化学、反应机理及动力学, 砷硫化物氧化率与金解离率、金氰化率的关系。

1 实验及研究方法

1.1 矿样

采用的二种矿样主要化学成份见表1。物相化学分析结果如表2所示, 与X射线衍射分析(图略)一致。金在矿物中的赋存方式及分布列于表3。

1.2 菌种及细菌浸出液培养

(1) 菌种: 菌种 T-3 于 1972 年 6 月从广东云浮茶洞毒砂矿酸性矿水中分离筛选而得, 大小为 $0.5 \times 1 \mu\text{m}$, 浓度为 10^8 cell/ml , 耐砷能力

表1 难处理含砷金矿的主要化学成份(%)

化学成份%	Fe	As	S	SiO_2
半壁山砷金矿	15.20	4.63	9.18	19.78
包古图砷金矿	31.40	3.20	31.6	6.50

化学成份%	CaO	MgO	Al_2O_3	方解石
半壁山砷金矿	2.15	1.49	6.39	
包古图砷金矿				3.50

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1993年6月25日; 修回日期: 1993年8月12日

表2 金矿中毒砂和黄铁矿物相比例(%)
及以毒砂和黄铁矿形式存在的Fe、As、S

	半壁山矿	包古图矿
毒砂	8.90	6.82
黄铁矿	3.50	29.06
总铁	15.20	31.40
Fe 毒砂	1.40	1.08
黄铁矿	1.42	13.53
总砷	4.63	3.20
As 毒砂	4.90	3.14
黄铁矿	0.20	0.10
总硫	9.48	31.6
S 毒砂	0.80	0.62
黄铁矿	1.63	15.5

表3 原矿中金的存在状态及金分布(%)

	金品位 g/t	直接 氰化率 Au%	易氰金 单体+连生金
半壁山矿	36.62	57.0	51.78
包古图矿	31.09	55.7	46.16
	包裹金		其它金
	毒砂	黄铁矿	
半壁山矿	25.70	7.08	15.44
包古图矿	24.83	3.77	25.24

为6g/l。经过近10年来在含毒砂和黄铁矿的培养基中反复移代驯化,该菌株具有较强的繁殖及耐砷能力。

(2) 培养基成份为(g/l): 0.45 硫酸铵, 0.15 磷酸氢二钾, 0.05 氯化钾, 0.50 硫酸镁及 0.01 硝酸钙, pH2.0。

(3) 细菌浸出液培养: 按所需铁浓度, 称取一定量的硫酸亚铁溶于一定体积的培养基溶液中, 加入10%菌种, 然后用培养溶液稀释到所需体积及pH2.0。溶液混匀, 以200ml分装于500ml三角锥形烧瓶中, 固定于振动摇床(120r/min)恒温30℃振荡三天, 使亚铁离子完全氧化为高铁。菌液浓度为 5×10^6 cell/ml。

细菌生长速率用 Fe^{2+} 氧化率表示, 细菌培养过程中一部分已氧化的 Fe^{3+} 沉淀为铁矾, 溶

液中 Fe^{3+} 的量低于 Fe^{2+} 氧化转变率。因此, 以 Fe^{2+} 氧化率来表示细菌生长速率较用 Fe^{3+} 表观生成率表示更为客观。

(4) 杂质元素对细菌生长的影响: 按研究所需的杂质浓度称取相应重量的固态盐与硫酸亚铁溶于培养基中, 加入10ml菌种, 整个溶液用培养基稀释为100ml、10g/l Fe^{2+} 及pH2.0的溶液, 置于250ml烧杯中静态培养, 定时分析残余的 Fe^{2+} 浓度, 并计算出相应的 Fe^{2+} 氧化率。

1.3 难浸金矿细菌氧化及细菌浸出渣氰化浸金

取20.0g粒度为80%—320目的原矿放于培养好的活化细菌溶液三角锥形瓶中, 在恒温振动床上连续浸出规定的反应时间, 定时取样分析浸出液中铁、砷浓度及价态变化, 计算相应的表观浸出率, 反应完毕即过滤、烘干、称重、计算残渣率, 并分析渣的成份。

在槽浸时间(<7d)内, 毒砂优先于黄铁矿先浸出。细菌浸出是一种细菌和化学作用共存的复杂多相反应过程, 其间不断发生矿物的溶解和砷酸盐、铁矾等沉淀反应。本文采用“表观浸出率 E' ”和“沉淀率 P ”来客观地描述溶液中铁、砷浸出效果。表观浸出率 E' 与实际浸出率 E 的关系为 $E = P + E'$, 其中 P 表示由于沉淀反应使已溶解的离子重新沉淀为渣的系数, 它是时间、pH及离子浓度的函数 $P = P(\text{pH}, t, C)$ 。

将上述实验所得细菌氧化渣全部加入到250ml烧杯中, 按液固比5:1加100ml pH10~11的0.1%NaCN溶液, 充气搅拌浸出。氰化过程中不断定时补加NaCN及石灰来调节和恒定[NaCN]0.10%及pH10~11, 以弥补因硫和残留硫化物不断消耗氰化钠及硫化物氧化降低pH值。氰化48h后, 氰化渣称重并经火试金分析渣含金品位, 计算金回收率。

1.4 分析方法

(1) 溶液 Fe^{2+} 用硫酸铈容量法, 总铁用磺基水杨酸比色法, As^{3+} 用高锰酸钾容量法, 总砷用砷铜蓝比色法测定。

(2) 渣及固体原料：原子吸收法测铁，硫用燃烧法测定，砷用砷钼蓝比色法测定，金用火试金测定。

2 结果与讨论

2.1 各种因素对难处理金矿砷氧化率的影响

主要考察了粒度、矿浆浓度、 $[Fe^{3+}]$ 及氧化时间等对砷浸出率的影响。在槽浸短时间($<7d$)内，黄铁矿浸出率很低(1~2%)，因而未考察黄铁矿的变化。

两种粒级及矿浆浓度对砷浸出率的影响分别如图1和图2所示，砷浸出率随粒度和矿浆浓度的增大而降低。实际生产中，为了缩短氧化时间，磨矿粒度及矿浆浓度一般分别定为80%—320目和10%(vol.-%)。

初始 $[Fe^{3+}]$ 对砷浸出率的影响如图3所示，在 $[Fe^{3+}]<8g/l$ 范围内，砷浸出率随 Fe^{3+} 浓度增大而增大。

最佳条件下，浸出时间与两种金矿砷浸出率的关系如图4所示。浸出7d后浸出液及渣成份分析如表4所示。浸出渣中铁矾及砷酸铁含量如表5所示。

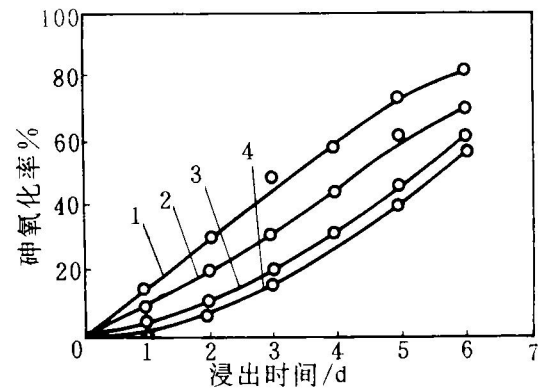


图1 粒度对砷浸出率的影响(包古图矿)

初始条件: 30℃, $[Fe^{3+}]$ 10.0g/l, pH2.0

	粒度(目)	矿浆浓度(vol.-%)
1	320	10
2	200	10
3	320	20
4	200	20

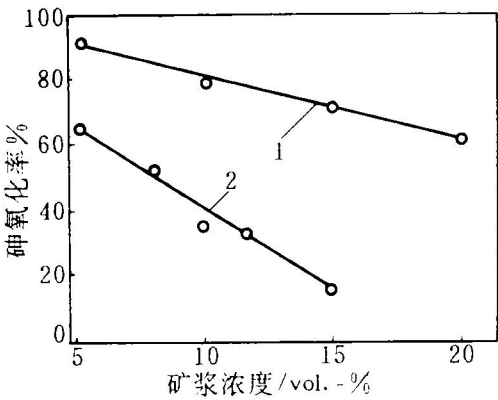


图2 矿浆浓度对砷浸出率的影响

初始条件: 30℃, $[Fe^{3+}]$ 10.0g/l, pH2.0,

粒度 80%—320目

1—半壁山矿, 槽浸时间 6d;

2—包古图矿, 槽浸时间 5d

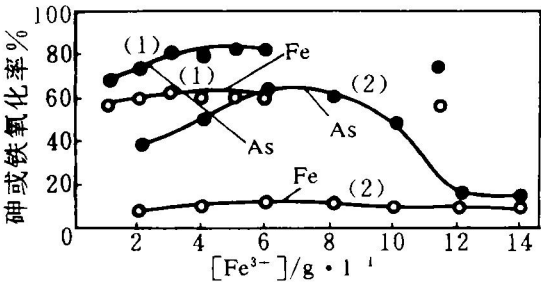


图3 $[Fe^{3+}]$ 对半壁山(1)及包古图(2)

金矿砷浸出率的影响

初始条件: pH2.0, 矿浆浓度 10%(vol.-%),

粒度 80%—320目, 槽浸时间 6d

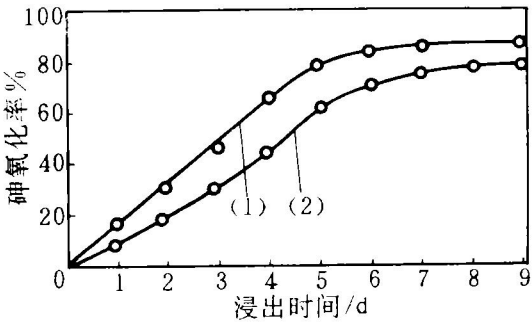


图4 最佳条件下半壁山(1)及包古图(2)金矿的浸出

初始条件: 30℃, $[Fe^{3+}]$ 9.0g/l, pH2.0,

矿浆浓度 10%(vol.-%), 粒度 80%—320目

表 4 最佳浸出条件下半壁山及包古图金矿浸出液和渣成份分析
(浸出时间 7 d, 矿浆浓度 10%, $[Fe^{3+}]$ 10.0 g/l, pH=2.0)

	浸出液/g · l ⁻¹							浸出渣%				
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	As ³⁺	As ⁵⁺	SO ₄ ²⁻	pH	φ /mV(SCE)	Fe	As	S	Au/g · t ⁻¹	渣率
半壁山	2.84	11.24	0.43	2.41	32.5	1.5	550	9.60	0.78	7.58	42.0	82.0
包古图	6.15	11.36	0.57	1.42	36.2	1.4	535	29.3	1.60	28.2	34.2	90.5

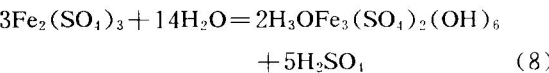
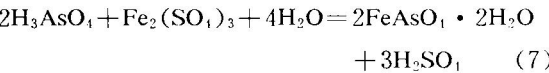
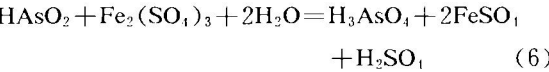
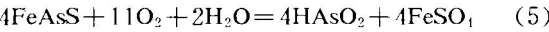
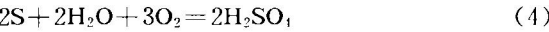
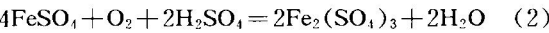
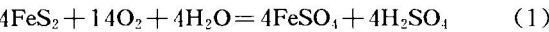
表 5 半壁山金矿细菌浸出渣中
砷酸铁和铁矾比例(%)·

	Fe	As
表观浸出率 E' (按浸出液计)	49.0	83.0
实际浸出率 E (按浸出渣盐酸洗涤后计)	62.0	93.0
沉淀率 P = (E - E')	13.0	10.0
铁矾, 砷酸铁沉淀率	铁矾 3.0 砷酸铁 10.0	

* 渣中可被盐酸溶解部分近似认为是铁矾和砷酸铁两种化合物

2.2 难处理金矿浸出过程化学反应及其反应机理

根据半壁山金矿细菌浸出过程中各元素价态及其浓度变化(图 5)、以及浸出液和渣组成(表 4, 5), 浸出过程化学反应式如(1)~(8):



由此, 实验现象解释及浸出反应机理可描述为:

- (1) 图 5 中浸出 1 d 后 pH 值的略为升高是由于碱性脉石矿物浸出所致, 随着硫化物的浸出、铁矾及砷酸盐沉淀、溶液 pH 不断降低, 细菌活性及 $[Fe^{3+}]$ 降低。
- (2) As^{3+} 比 Fe^{2+} 更容易氧化, 浸出液中砷

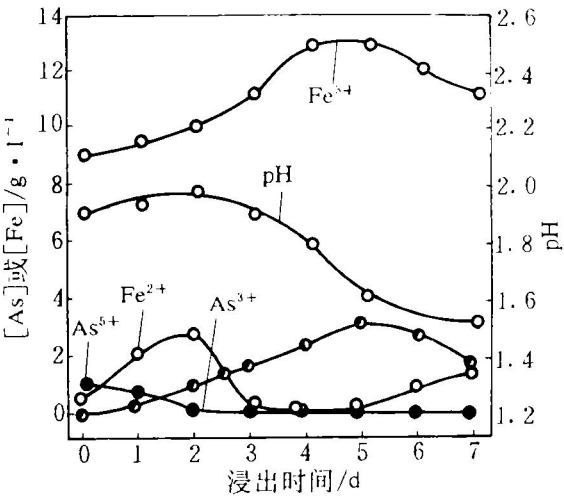


图 5 半壁山金矿细菌浸出过程中各组分变化
初始条件: 30 °C, $[Fe^{3+}]$ 9.0 g/l, 矿浆浓度 10% (vol.-%)

主要以 As^{5-} 形式存在。

(3) 浸出 5 d 后, 铁矾及砷酸盐明显沉淀, 铁、砷离子浓度降低。由于铁矾一般在加热及 Fe^{2+} 条件下形成, 因此, 本过程中铁矾生成量低于砷酸盐沉淀量。

(4) 黄铁矿比毒砂难氧化, 因此各图中元素浸出率顺序为 $As > Fe > S$ 。

2.3 细菌浸出渣的氰化浸金

随着细菌氧化时间延长, 砷氧化率增加, 包裹金释放率及金氰化浸出率增大(图 6)。

砷氧化率与金氰化率的关系亦可用图 7 表示, 其直接氰化率与金物相分析结果(表 3)是一致的。图中砷金两元素的线性关系与地质研究结果均表明金与砷矿物相互共存; 此外, 即使两种金矿直接氰化率及毒砂比例相当, 半壁山金矿只需部分氧化即可达到定量解离金的目的, 而包古图金矿则需完全氧化。由此, 可将金回收率与砷氧化率的关系表示为:

$$E(\text{Au}) = E^\circ(\text{Au}) + \beta E(\text{As}) \pm \varepsilon \quad (9)$$

其中 $E^\circ(\text{Au})$ 表示游离金的浸出率, β 及 ε 分别表示包裹金可活化解离系数及图7中线性回归值与实验值的平均误差。 β 值越小, 金包裹致密度越高。

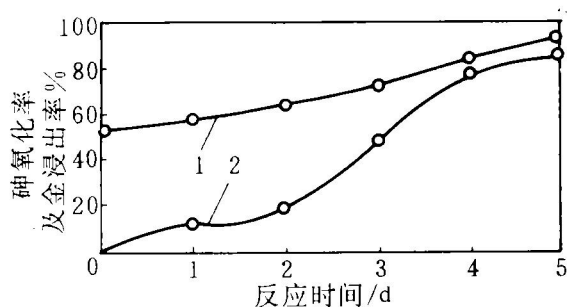


图6 半壁山金矿砷氧化率及金氰化浸出率与细菌氧化时间的关系

砷氧化: 30℃, $[\text{Fe}^{3+}]$ 9.0 g/l, pH2.0, 矿浆浓度 10%

金氰化: 30℃, $[\text{NaCN}]$ 0.1%, pH11, 矿浆浓度 20%

1—细菌氧化不同时间后渣氰化(48h)所对应的金浸出率;

2—细菌氧化时间与砷氧化率的关系

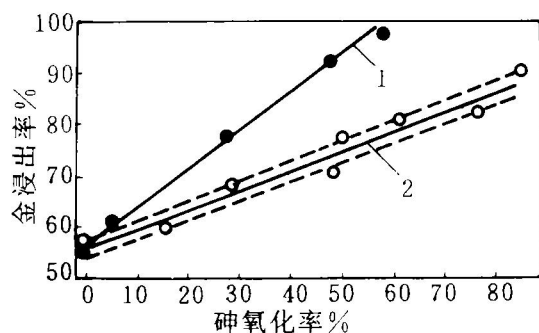


图7 砷氧化率对金氰化浸出率的影响

(浸出条件同图6)

1—半壁山矿, $\beta = 0.774$, $\varepsilon = 0.5\%$;

2—包古图矿, $\beta = 0.388$, $\varepsilon = 2.0\%$

细菌氧化渣直接氰化时, 氰化钠耗量高达 10.8 kg/t 渣, 这是因渣中残留硫化物及杂质离子耗氰所致。细菌氧化渣经 1 mol/l NaOH 预处理(15 min, 60℃)后, 氰化钠耗量降为 5.7 kg/t

渣。但由于金在碱预处理过程中形成一部分多硫络离子, 其溶解损失达 7.1%。细菌渣组成比较复杂, 其中耗氧、耗氰组份较多, 因此预渣处理及氰化工艺还有待于进一步研究。

3 结论

(1) 用细菌(*T. ferrooxidans*)预氧化—氰化法处理了两种含砷难处理金矿(河北半壁山, 新疆包古图), 主要考察了各种因素对细菌槽浸氧化脱砷的影响, 合理工艺条件为: 粒度 80%—320 目, 矿浆浓度 10%, $[\text{Fe}^{3+}]$ 8~10 g/l, pH1.8~2.0, 30℃; 氰化条件为: 30℃, pH11, 矿浆浓度 20%, $[\text{NaCN}]$ 0.1%, 氰化时间 48 h。脱砷率及金氰化回收率分别为: 半壁山 88%、92.5%(浸出时间 5 d), 包古图 78%、90%(浸出时间 7 d)。

(2) 金回收率与砷氧化率的线性关系为:

$$E(\text{Au}) = E^\circ(\text{Au}) + \beta E(\text{As}) \pm \varepsilon$$

其中 β 表示包裹金可活化解离系数, β 值越小, 金包裹紧密度越高, 砷硫化物所需氧化程度越高。

参考文献

- 1 Lawrence R W. In: Ehrlich H L(ed), Microbial Mineral Recovery. New York: McGraw-Hill Pub Co, 1990, 127—148.
- 2 Marchant P B. In: Lawrence R W(ed), Fundamental and Applied Biohydrometallurgy. New York: Elsevier Pub, 1986, 53—76.
- 3 Zhang Y Z, Lu Y Y, Zhao T C. In: Hager J P(ed), EPD Congress' 92. California: TMS, 1992, 155—122.
- 4 Zhang Y Z et al. In: Hager J P(ed), EPD Congress' 92. California: TMS, 1992, 3: 165—172.
- 5 Twovihen O H. In: Hager J P(ed), EPD Congress' 92. California: TMS, 1992, 1: 55—78.