

用中度嗜热菌氧化预处理 含砷难浸金精矿回收金的研究*

李雅芹 夏伟 钟慧芳

(中国科学院微生物研究所 北京 100080)

摘要 用中度嗜热菌 MP30 菌株氧化预处理含砷难浸金精矿回收金。该菌株在 45~48℃, pH1.7~2.2 和混合营养条件下, 在金精矿上获得最佳生长和氧化效果。毒砂是金精矿中主要含砷矿物, 砷的最终脱除取决于包裹毒砂的黄铁矿完全氧化。砷脱除后可直接氰化提金, 不必再行火法冶炼。金的提取量与载金矿物(主要是黄铁矿和毒砂)氧化程度相关。强化氧化条件下, MP30 能使载金硫化物矿物完全氧化分解, 使金充分暴露, 继而氰化提金, 其提取率可达 90%~98%。用这一工艺从含砷难浸金精矿中回收金是可行的。

关键词 中度嗜热菌, 生物氧化, 难浸金精矿, 回收金

难浸金矿石和精矿用常规氰化法直接提取时, 不能有效地回收金, 因此, 必须经过预处理。预处理方法通常有三种: 焙烧, 加压浸出和生物氧化。焙烧会带来严重的环境污染, 加压浸出是在高温高压条件下进行, 这两种方法耗能都高。作为后来发展的生物氧化法是在常温常压条件下进行的, 且能消除大气污染, 是一种有应用前景的新技术, 有望与焙烧及加压浸出法竞争, 有的国家已在生产上使用或进行扩大试验, 如南非、美国和澳大利亚等^[1]。

生物技术在冶金工业实践中广泛使用的微生物是中温菌, 其中主要是氧化亚铁硫杆菌 (*Tiobacillus ferrooxidans*)^[2], 最适生长温度为 28~30℃。近 10 年分离的中度嗜热菌也具有氧化金属硫化物矿物能力, 最适生长温度 45~50℃^[3]。因此, 适用在发热的反应系统, 可以省去使用中温菌时需要的冷却设备, 从动力学角度考虑有利于提高反应速度。

本文报道从我国分离的中度嗜热菌, 用来氧化预处理某含砷难浸金精矿回收金的研究。首次用工艺矿物学方法研究了重要元素 (Au 和 As) 赋存状态及氧化过程物质组成变化, 由此阐明氰化提金率与精矿氧化程度关系及脱砷率与黄铁矿氧化程度关系, 从而提出可行的工艺。

1 材料和方法

1.1 菌种和培养条件

中度嗜热菌 MP30 菌株系从我国某金属矿酸性矿水中分离, 使用改良的 Marsh 培养基^[4], 即在 Marsh 无机盐培养基中加入 (Ca(NO₃)₂)₂·0.01g/L, pH2.0)。混合营养生长是

* 本工作为国家黄金局“八五”科技攻关项目和中国科学院“八五”黄金重大项目课题。
本文于 1994 年 11 月 11 日收到。

在上述培养基中加入酵母粉 0.1g/L 均以黄铁矿 (FeS_2) 为能源, 45℃, 摇瓶振荡 (160r/min) 方式培养。

1.2 金精矿样品基本物质组成

试验样品为我国某大型金矿浮选含砷难浸金精矿, 重要元素含量: Au 165g/T, As 1.85%, S 41.02%, Fe 37.00%。主要矿物组成: 金属矿物主要是黄铁矿 (FeS_2), 占 75%, 其次是毒砂 (FeAsS) 占 3%~4%; 非金属矿物主要是绢云母类铝硅酸盐矿物和石英, 分别占 10% 和 8%, 其次是白云石类碳酸盐矿物, 占 2%。

样品粒度除特指外均为 -200 目 (74 μm) 占 90% 以上。

1.3 细菌氧化金精矿试验

在含培养基的 250ml 三角瓶中, 接种生长旺盛的细菌培养液 (总体积为 100ml), 矿浆浓度为 5%~10%, 振荡方式 (160 r/min), 45℃。

1.4 氰化提金

用常规氰化法。

1.5 分析测试方法

细菌细胞数用 Thoma 计数板在显微镜下直接计数。Au 用原子吸收光谱法测定, As 和 Fe 用容量法分析, pH 用 Beckman Φ 72 型酸度计测定。

1.6 金精矿矿物组成和元素赋存状态研究

使用 X-射线衍射分析 (日本理学电机 RAX-10), 扫描电镜 (荷兰 Philip 505) 观测及化学物相分析等技术。

2 结果

2.1 MP30 菌株在自养和混合营养条件下的生长及氧化金精矿效果

MP30 菌株既能自养生长也能在混合营养条件下生长, 当培养基中添加酵母粉 0.005%~0.100% 时, 能不同程度提高细菌氧化活性, 其中以 0.01% 浓度最好。在两种营养条件的生长情况以及氧化金精矿效果对比如图 1。由图可见, 在混合营养中生长时, 细菌生长延滞期至少缩短 2 天, 细菌数量多, 细菌氧化金精矿产可溶性铁平均增加 70% 以上, 产酸也同样明显增加 (pH 降低)。

2.2 温度和 pH 对 MP30 菌株氧化金精矿影响

在混合营养条件下, 温度 20~55℃ 范围内, MP30 菌株都能氧化金精矿。根据 MP30 菌株氧化金精矿产酸使 pH 降低以及产生可溶性铁浓度变化可知, 在 45~48℃ 条件下氧化效果最好。

同样, 根据氧化产物分析可知, 在初始 pH 0.5~5.5 范围内, MP30 菌株能氧化金精矿。同样, 根据氧化产物分析可知, 在 pH 1.7~2.2 条件下氧化效果最好。进一步试验表明, 即使在 pH 7.0 条件下, 细菌氧化金精矿在 2d 时间产酸使 pH 降低到 1.7 左右, 这表明 MP30 菌株能适应较广泛的初始 pH 条件。

2.3 MP30 菌株对金精矿氧化预处理和氰化提金效果

金精矿直接氰化时, 提金率不超过 15%, 这表明精矿中单体裸露金约 15%。经过细菌氧化预处理后, 提金率明显增加。

强化氧化条件下,使用金精矿粒度-325 目(44 μm),矿浆浓度 5%~10%,混合营养,初始 pH2.0,氧化预处理过程更新氧化液,细菌氧化金精矿及氰化提金结果如表 1。

表 1 金精矿强化氧化和提金效果

Table 1 Intensive oxidation of concentrate and extraction of gold

矿浆浓度 Pulp density / (%)	氧化时间 <i>t</i> / d	NO.1			NO.2	
		浸出的铁 Leached Fe / (%)	浸出的砷 Leached As / (%)	提金率 Extracted Au / (%)	浸出的铁 Leached Fe / (%)	提金率 Leached Au / (%)
		5	10	64.11	76.03	
	12	74.24			83.19	93.97
	15	82.68	86.44		85.62	97.30
	18	86.41			86.70	98.58
	20	86.49	89.23	97.99		
10	18				84.19	89.77

由表 1 中试验数据可见,控制氧化条件可使金精矿中载金矿物接近完全氧化分解,从而使包裹的金接近完全释放:经过 12~18d 时间,细菌氧化黄铁矿和毒砂使之分解,产生可溶性铁趋于稳定,为 83%~87%;金的提取率也趋于稳定,为 94%~98%。如果进一步改善条件,提高细菌氧化活性,则有望继续缩短氧化时间,提高氧化率和提金率。

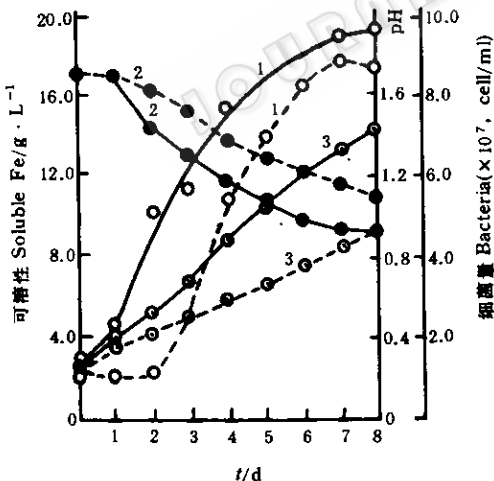


图 1 MP30 菌株在自养(—)和混合营养(---)条件下的生长及对金精矿的氧化

Fig.1 Growth of strain MP30 in autotrophic(—)and mixotrophic(---)nutrition and oxidation of concentrate by strain MP30
1.细菌 Bacteria 2.pH 3.可溶性 Soluble Fe

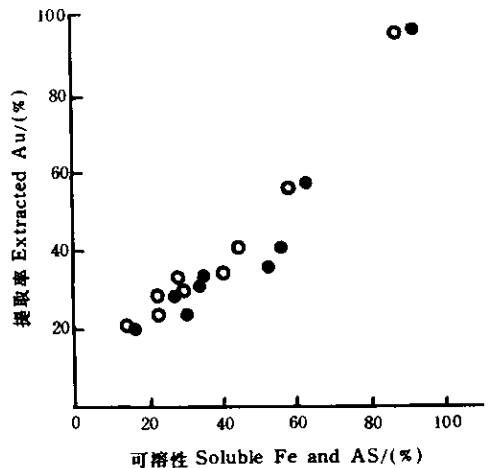


图 2 提金率与金精矿氧化程度关系

Fig. 2 Relationship between extraction of gold and oxidation of concentrate
○ Fe ● As

图 2 示出了提金率与金精矿氧化程度(以浸出可溶性铁和砷表示)密切相关,这说明对于这种金精矿而言,经过细菌氧化预处理只脱除一部分砷就获得高提金率是不可能的。

2.4 金和砷赋存状态及细菌氧化金精矿过程矿物组成变化

所试金精矿样品中的金呈微细粒存在于黄铁矿(FeS_2)和毒砂(FeAsS)中,属于含砷难浸金精矿,因此,金的提取取决于载金矿物氧化分解。砷主要是以毒砂形式存在,部分毒砂呈微细粒—细粒包裹体存在于黄铁矿(图 3)中,尽管毒砂能优先于黄铁矿被细菌氧化,而砷的最终脱除要取决于黄铁矿的完全氧化。由金和砷的赋存状态便可解释提金率与金精矿氧化程度的相关关系(Au-Fe, Au-As)以及脱砷率与黄铁矿氧化程度(As-Fe)的相关关系(图 2)。

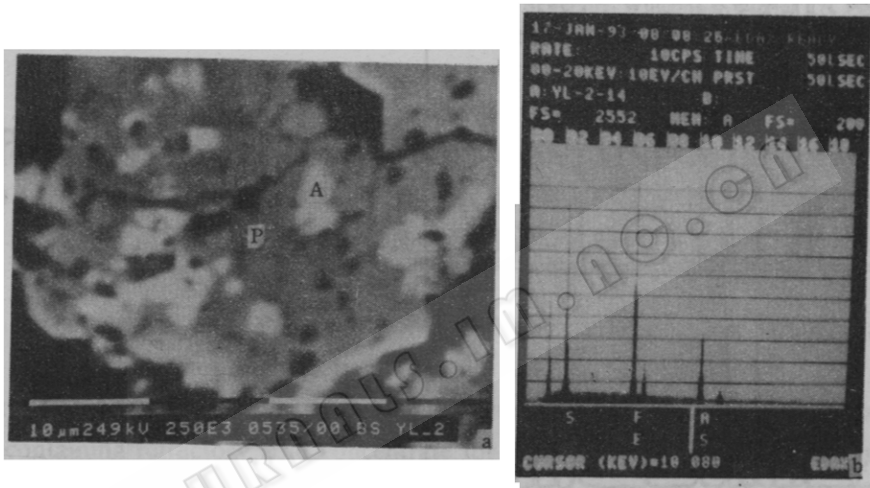


图 3 黄铁矿 FeS_2 (P)颗粒中微细粒毒砂 FeAsS (A)包裹体

a.扫描电子图像 b.A区 X-射线能谱图

Fig. 3 Fine inclusions of arsenopyrite FeAsS (A) occurring in pyrite FeS_2 (P)

a.Scanning electron micrograph; b.Energy-dispersive X-ray spectrum of (A) area.

细菌氧化预处理金精矿实际上是载金硫化物矿物(主要是黄铁矿 FeS_2 和毒砂 FeAsS)氧化分解释放出包裹金,再氧化提金。氧化过程中,一部分产物进入溶液,如硫酸和硫酸盐,一部分产物形成新矿物相沉淀在氧化渣里,如黄钾铁矾类和铁的砷酸盐等。图 4 示出细菌氧化金精矿过程矿物组成变化:氧化 10d 时,黄铁矿(P)明显分解,出现黄钾铁矾类新生相(J);碳酸盐(白云石 D)也完全溶解生成新矿物硬石膏(A)。氧化 15d 时,黄铁矿大部分被氧化,黄钾铁矾类新生相显著增加。氧化 20d 时,黄铁矿基本氧化完全,黄钾铁矾类矿物成为主要相之一,而难于氧化或不氧化的绢云母(S)和石英(Q)等非金属矿物随着氧化时间延长,其相对含量增加。

应该指出,由于黄铁矿的大量存在(75%),使相对含量低的毒砂(3%~4%)在衍射图上的主要衍射峰被黄铁矿峰所掩盖,因而不能从衍射图上直观分析对比毒砂的变化。但是,包裹毒砂的黄铁矿氧化分解变化规律同样反映了毒砂的变化规律。通过扫描电镜进一步对金精矿的氧化残渣研究,证明氧化残渣中单体解离的毒砂颗粒已基本消失,主要

脱砷率(含砷从 1.85%降到 0.4%以下)则必须使包裹毒砂的黄铁矿先行氧化。实际上,此时所包裹的金已充分释放,便可以直接氰化提金,而不必再行火法冶炼后氰化提金。

综上所述,研究结果表明,金精矿经过中度嗜热菌 MP30 菌株氧化预处理会提高金的回收率,在强化氧化条件下,能使载金矿物完全氧化分解,其中包裹的金充分解离出来,继而氰化,提金率可达 90%~98%,符合生产要求。这说明使用中度嗜热菌氧化预处理这种含砷难浸金精矿再氰化提金是可行的工艺,因此为工业生产提供了依据。

参 考 文 献

- [1] Lindström E B, Gunneriusson E, Tuovinen O H. *Critical Reviews in Biotechnology*, 1992, 12(1/2): 133~155.
- [2] Brierley C L. *Scientific American*, 1982, 247(2): 43~53.
- [3] Staley J T. *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology Vol 3*. Baltimore: Williams & Wilkins Co, 1989. 1853.
- [4] Marsh R M, Norris P R. *FEMS Microbiology Letters*, 1983, 17: 311~315.

BIOOXIDATION OF ARSENIC-CONTAINING REFRACTORY GOLD CONCENTRATE WITH MODERATELY THERMOPHILIC BACTERIA FOR GOLD RECOVERY

Li Yaqin Xia Wei Zhong Huifang

(*Institute of Microbiology, Academia Sinica, Beijing 100080*)

Abstract A strain of moderately thermophilic bacteria, MP30, has been used to oxidize an arsenic-containing refractory gold concentrate for gold recovery. The optimum growth of MP30 and the best biooxidation of the concentrate occur at mixed nutrition and 45~48°C, pH 1.7~2.2. Arsenopyrite is a main arsenic mineral and some of which is included by pyrite in the concentrate. Therefore the final removal of arsenic depends on the complete oxidation of pyrite. Direct cyanidation will be taken and roasting process will not be necessary after removal of arsenic. There is a linear relationship between the amount of gold extraction and the extent of gold-bearing sulfides (pyrite and arsenopyrite) oxidation. In an intensive process, the gold-bearing sulfides can be oxidized completely by MP30 and thus the occluded gold is exposed to cyanidation. 90%~98% gold extraction has been obtained by subsequent cyanidation. This process appears feasible for gold recovery from the refractory gold concentrate.

Key words Moderately thermophilic bacteria, Biooxidation, Refractory gold concentrate, Gold recovery