

甲玛地区角岩矿微生物浸出的试验研究

刘明实, 万选志, 刘子龙, 张金刚, 王立辉, 付勇, 逢军武, 达娃卓玛, 胡其旭,
柳晓蒙, 赵虎诚

(中国黄金集团西藏华泰龙矿业开发有限公司, 西藏 拉萨 850000)

摘要: 介绍了西藏华泰龙矿业开发有限公司角岩的矿石性质, 针对该低品位铜矿石进行了详细的微生物浸出试验研究, 在原矿铜品位仅为0.12%、SiO₂含量高达69.12%的情况下, 用接种量为10%的浸矿菌液, 浸出1 d时, 铜浸出率即为34.44%, 浸出11 d时, 浸出率达到70.02%, 此时较无菌条件下的浸出率高出17.46个百分点。

关键词: 低品位铜矿石; 微生物浸出

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.03.014

中图分类号: TD453; TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 03-0089-05

西藏华泰龙矿业开发有限公司所属甲玛地区角岩矿石中的金属矿物主要为辉铜矿、斑铜矿、黄铁矿以及少量的黄铜矿和毒砂, 脉石矿物主要为石英、钠长石等硅酸盐矿物; 矿石中的铜矿物呈微粒嵌布, 颗粒尺寸约为0.01~0.001 mm, 呈分散状充填于脉石矿物中, 并且铜矿物的含量很低。该角岩矿用常规的浮选流程进行有价金属的回收既不合理也不经济, 所以对该角岩矿应用微生物浸出达到经济合理的回收有价金属。

1 矿石性质

对西藏华泰龙矿业开发有限公司所属甲玛地区角岩矿进行破碎混匀缩分及取样化验分析, 其化验结果见表1。

表1 矿样多元素分析结果 /%

Table 1 Multi-element analysis results of the ore samples

Cu	Fe	S	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
0.12	2.11	0.495	69.12	0.13	1.28	15.78	5.28	1.16

由表1可以看出, 矿样中的铜含量很低, 仅为0.12%, 矿样中SiO₂含量较高, 高达69.12%;

矿样中还含少量的K₂O、MgO、Na₂O、CaO等耗酸成份。

2 微生物浸出试验研究

2.1 浸矿菌株的特性研究

2.1.1 菌株的富集培养

本次研究中, 用于分离、筛选菌种的样品取自西藏华泰龙矿业开发有限公司铜矿矿坑水, 该废水样品特性见表2。

表2 矿坑水样品特性 / (g·L⁻¹)

Table 2 Characteristics of the water ore samples

pH值	Cu	Mn	Fe
3.0	0.79	0.051	0.25

从表2中可以看出, 该水样呈酸性, 且重金属铜、锰、铁等重金属含量较高, 分别为0.79 g/L、0.051 g/L、0.25 g/L。

本研究采用9 K培养基对采集的矿坑水样进行菌种的富集培养。试验所用的9 K培养基的配方为:

溶液I: 把3.0 g的(NH₄)₂SO₄、0.1 g的KCl、

收稿日期: 2019-01-23

作者简介: 刘明实(1984-), 男, 工程师。

0.5 g 的 K_2HPO_4 、0.5 g 的 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 0.01 g 的 $Ca(NO_3)_2$ 于 700 mL 蒸馏水中，加入硫酸 (5 mol/L) 使 pH 值调节为 2.0。

溶液 II: 把 44.2 g 的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 溶于 300 mL 蒸馏水中，再加入 1 mL 浓度为 5 mol/L 的硫酸溶液。

溶液 I 在 0.1 MPa 下灭菌，溶液 II 在 0.05 MPa 下灭菌，使用前把两种灭过菌的溶液混合。9K 固体培养基配制时，需加入 3% 的琼脂粉。

取 90 mL 液体培养基于 250 mL 锥形瓶中，吸取 10 mL 采集的矿坑水样接种到培养基中，调初始 pH 值为 2.0，在 30℃、160 r/min 条件下，置于气浴恒温振荡器 (型号为 ZD-85A) 中振荡培养，几天后培养基的颜色由最初的浅绿色变为红棕色。培养过程见图 3。经过反复转移培养，借助培养基的高酸度、高 Fe^{2+} 浓度的特殊环境，使得适于这一特殊环境生长的氧化亚铁硫杆菌能得到大量生长繁殖，其他不嗜酸、不能耐受高铁离子浓度的杂菌则被抑制甚至杀死淘汰。从该矿坑水中富集分离到氧化亚铁硫杆菌。

2.1.2 菌株的形态

取 0.2 mL 菌液接种于 9 K 固体平板培养基上，在固体平板培养基上长出黄褐色、圆形菌落，挑取一个菌落在去离子水中搅拌，于光学显微镜下进行细菌形态观察，发现该细菌菌体呈短杆状，菌体直径约为 0.5 ~ 1 μm ，长度约为 2 ~ 3 μm ，能在培养液中缓慢游动，细菌革兰氏染色阴性。细菌形态镜下观察见图 1。革兰氏染色结果见图 2。

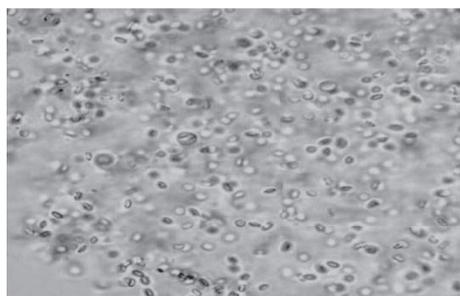


图 1 菌株形态镜下观察 (放大倍数为 1000)
Fig.1 Microscopic observation of the strain's morphology(The magnification was 1000)

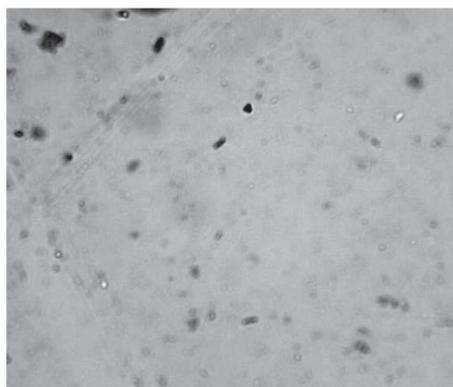


图 2 菌株的革兰氏染色结果
Fig.2 Gram staining results of the strain

2.1.3 菌株的活性研究

取 10 mL、15 mL 和 20 mL 采集的矿坑水样，分别接种到 90 mL、85 mL 和 80 mL 的 9K 液体培养基中 (接种量分别为 10%、15%、20%)，调初始 pH 值为 2.0，在 30℃、160 r/min 条件下，置于气浴恒温振荡器 (型号为 ZD-85A) 中振荡培养，检测溶液中 Fe^{2+} 含量随时间的变化，结果见图 3。

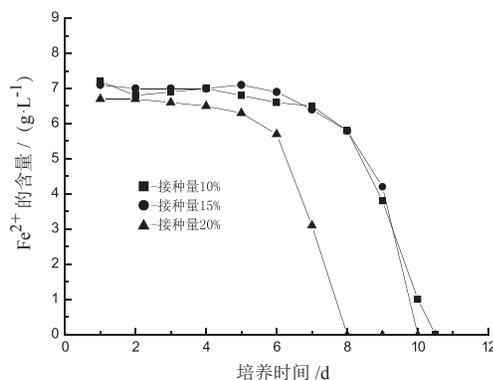


图 3 不同初始接种量对细菌 Fe^{2+} 氧化活性影响
Fig.3 Influence of the bacteria's Fe^{2+} oxidase activity in the different initial inoculated doses

从图 3 中可以看出，初次接种细菌完全氧化 Fe^{2+} 所用时间较长，初始接种量为 20% 时，细菌 Fe^{2+} 氧化活性明显较 10% 和 15% 时强，其完全氧化 Fe^{2+} 所用时间为 8 d。

初次接种培养，细菌的生长延滞期较长，需对其进行转接活化培养。对细菌进行三次转接活化培养后，在接种量为 10% 和 20% 的条件下，对其进行振荡培养，以考察活化后细菌的活性，以及细

菌接种量对细菌 Fe²⁺ 氧化活性的影响，结果见图 4。

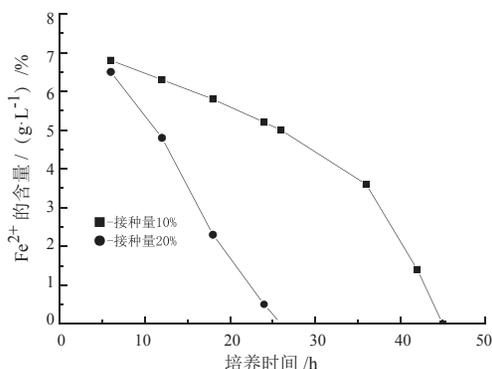


图 4 活化后细菌接种量对细菌 Fe²⁺ 氧化活性影响

Fig. 4 Influence of the bacteria's Fe²⁺ oxidative activity in the activated bacteria inoculated doses

从图 4 中可以看出，活化后细菌对 Fe²⁺ 的氧化速度明显变快，细菌 Fe²⁺ 氧化活性明显增强。接种量为 20% 时，完全氧化 Fe²⁺ 所用时间仅为 26 h。

2.2 浸出试验

2.2.1 试验方法

对经破碎、筛分、缩分后的矿样磨细至粒度

为 90% -0.045 mm，用于摇瓶体系中浸出试验矿样。称取一定量经紫外线灭菌后的矿样，接入灭菌后的 0 K 培养基于三角瓶中，接入浸矿菌液，采用稀硫酸调节浸出液 pH 值。在 30℃、160 r/min 条件下，置于气浴恒温振荡器（型号为 ZD-85A）中振荡浸出。定期取样检测铜离子的含量，取样前先用去离子水补充蒸发的水分，每次取 2 mL 浸出液放入离心管中，经 16000 r/min（10 min）离心后取上层清液，测定其中铜离子的浓度。所有操作均在超净工作台中按无菌操作要求进行，所有器皿经高压灭菌，瓶口盖有 8 层棉纱，每次取样损失均用 0 K 培养基补充。

2.2.2 矿浆浓度对铜浸出率的影响

在温度 30℃、转速 160r/min、pH 值为 2.0、菌液接种量 10% 条件下，进行矿浆浓度分别为 5%、10%、15% 和 20% 的对比试验，考察矿浆浓度对铜浸出率的影响。试验结果见表 3 和图 5。

表 3 不同的矿浆浓度下铜浸出率
Table 3 Copper leaching rate in the different pulp density

浸出时间/d	1	3	5	8	11	15	19	22
矿浆浓度为 5% 的浸出率/%	31.03	45.62	53.63	62.83	69.11	72.31	71.44	72.80
矿浆浓度为 10% 的浸出率/%	34.44	47.10	54.13	62.30	70.02	72.15	70.18	70.86
矿浆浓度为 15% 的浸出率/%	29.15	43.67	52.89	61.92	69.17	72.71	71.56	70.66
矿浆浓度为 20% 的浸出率/%	27.07	43.53	51.19	60.03	67.27	70.66	70.13	70.68

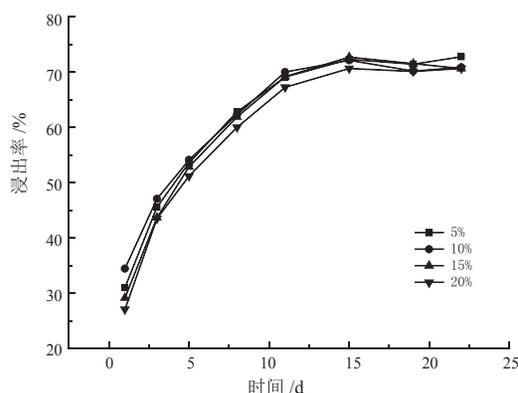


图 5 不同矿浆浓度下铜浸出率

Fig. 5 Copper leaching recovery in the different pulp density

从表 3 和图 5 可以看出，不同矿浆浓度条件下浸出规律基本相同，表明矿浆浓度低于 20% 时，浓度的差别对浸出影响较小；浸矿初期，铜的浸出速率较快，第 11 d 浸出率已经达到 70% 左右，

随后浸出率趋于平缓。

2.2.3 初始 pH 值对铜浸出率的影响

在温度 30℃、转速 160 r/min、矿浆浓度 10%、菌液接种量 10% 条件下，进行初始 pH 值分别为 1.0、2.0 和 3.0 的对比试验，考察初始 pH 值对铜浸出率的影响。试验结果见表 4 和图 6。

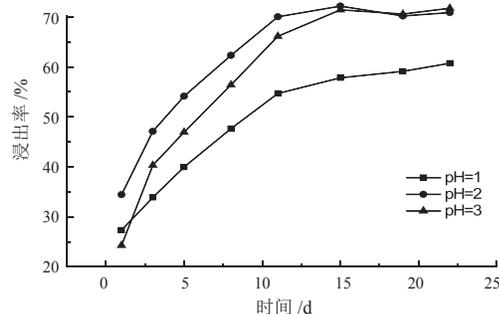


图 6 不同初始 pH 值下铜浸出率

Fig. 6 The copper leaching rate in the different initial pH value

表 4 不同初始 pH 值下铜浸出率
Table 4 Copper leaching rate in the different initial pH value

浸出时间 /d	1	3	5	8	11	15	19	22
pH 值为 1.0 的浸出率 /%	27.33	33.89	39.94	47.63	54.67	57.79	59.11	60.72
pH 值为 2.0 的浸出率 /%	34.44	47.10	54.13	62.30	70.02	72.15	70.18	70.86
pH 值为 3.0 的浸出率 /%	24.29	40.31	46.92	56.39	66.09	71.40	70.56	72.51

从表 4 和图 6 可以看出，初始 pH 值为 2.0 时的浸出效果明显优于 pH 值为 1.0 和 3.0 的浸出效果；随着浸出过程的进行，起初初始 pH 为 3.0 条件下的浸出率低于初始 pH 值为 2.0 条件下的浸出率，但当浸出进行到 15d 以后，两者浸出率基本相同，均达到 71% 左右。从图 16 中还可以看出，初始 pH 值为 1.0 时的浸出效果明显差于其他两者，在此条件下浸出 22 d 时，浸出率即达到 60.72%。

氧化亚铁硫杆菌菌株在初始 pH 值为 2.0 时，

表 5 有菌与无菌条件下铜的浸出率
Table 5 Copper leaching rate in the bacteria and asepsis

时间 /d	1	3	5	8	11	15	19	22
有菌浸出时的浸出率 /%	34.44	47.10	54.13	62.30	70.02	72.15	70.18	70.86
无菌浸出时的浸出率 /%	16.61	22.89	26.73	37.10	52.56	60.35	60.64	62.62

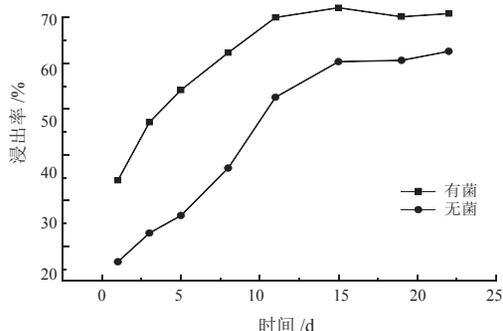


图 7 有菌与无菌条件下铜的浸出率
Fig. 7 Copper leaching rate in the bacteria and asepsis

由表 5 和图 7 可以看出，浸矿菌种的加入可明显提高铜的浸出速率和浸出率；在浸矿菌液接种量为 10% 的条件下，浸出 1 d 时，铜浸出率即为 34.44%，较无菌条件下的浸出率高出 17.83 个百分点，浸出 15 d 时，浸出率达到最大值，即为 72.15%；在无菌条件下，浸出 22 d，铜浸出率达到 62.62%，这表明矿样中的含铜矿物中有一部分属于氧化铜矿物。

氧化 Fe²⁺ 的速度最快，pH 值升高或降低对菌种的活性均产生不利影响。因此，对该矿样进行细菌浸出时，初始 pH 值以 2~3 之间为宜。

2.2.4 浸矿细菌的接入对铜浸出率的影响

在温度 30℃、转速 160 r/min、pH 值为 2.0 的条件下，进行浸矿细菌的接入（菌液接种量 10%）与无菌条件的浸出进行对比试验。试验结果见表 5 和图 7。

3 结 语

(1) 矿样中的铜含量很低，仅为 0.12%，矿样中 SiO₂ 含量较高，高达 69.12%；矿样中含少量的 K₂O、MgO、Na₂O、CaO 等耗酸成份。

(2) 不同初始 pH 值对铜浸出率的影响试验结果表明，采用菌株对该矿样进行细菌浸出时，初始 pH 值以 2~3 之间为宜。

(3) 浸矿菌种的加入可明显提高铜的浸出速率和浸出率，在浸矿菌液接种量为 10% 的条件下，浸出 1 d 时，铜浸出率即为 34.44%，浸出 11 d 时，浸出率达到 70.02%，此时较无菌条件下的浸出率高出 17.46 个百分点。

参考文献：

[1] 白静, 温建康, 黄松涛, 等. 不同成矿条件下黄铜矿微生物浸出研究概况 [J]. 稀有金属, 2012(4): 13-18.
Bai J, Wen J K, Huang S T, et al. Study on microbial leaching of

chalcopyrite under different metallogenetic conditions [J]. Rare metals, 2012 (4) : 13-18.

[2] 尹升华, 吴爱祥, 王洪江, 等. 微生物浸出低品位矿石技术现状和发展趋势 [J]. 矿业研究与开发, 2010(1): 23-26.

Yin S H, Wu A X, Wang H J, et al. Current situation and development trend of microbial leaching of low-grade ore [J]. Mining research and development, 2010 (1) : 23-26.

[3] 莫晓兰, 林海, 傅开冰, 等. 黄铁矿促进黄铜矿微生物浸出影响因素 [J]. 北京科技大学学报, 2012(7): 21-24.

Mo X L, Lin H, Fu L B, et al. Factors affecting the microbial leaching of chalcopyrite from pyrite [J]. Journal of university of science and technology Beijing, 2012 (7) : 21-24.

[4] 董颖博, 林海. 低品位铜矿微生物浸出技术的研究进展

[J]. 金属矿山, 2010(1)32-35.

Dong Y B, Lin H. Research progress of microbial leaching technology for low-grade copper mine [J]. Metal mine, 2010 (1) 32-35.

[5] 刘媛媛, 杨洪英, 陈国宝, 等. 难处理低品位铜钴矿的微生物浸出 [J]. 材料与冶金学报, 2016(2): 20-24.

Liu Y Y, Yang H Y, Chen G B, et al. Microbial leaching of refractory low-grade copper and cobalt ore [J]. Acta materologica sinica, 2016 (2) : 20-24.

[6] 尹升华, 吴爱祥, 苏永定, 等. 低品位矿石微生物浸出作用机理研究 [J]. 矿冶, 2006(2): 21-24.

Yin S H, Wu A X, Su Y D, et al. Mechanism of microbial leaching of low grade ore [J]. Mineral metallurgy, 2006 (2) : 21-24.

Experimental Study on the Hornfels Ore's Microbiological Leaching in Jiama Region

Liu Mingshi, Wan Xuanzhi, Liu Zilong, Zhang Jingang, Wang Lihui, Fu Yong, Pang Junwu, Dawa Zhuoma, Hu Qixu, Liu Xiaomeng, Zhao Hucheng

(China Gold Group Xizang Huatailong Mining Co.,Ltd., Lhasa, Tibet, China)

Abstract: This paper introduces the ore characteristics of Tibet Huatailong Mining Co.Ltd.'s hornfels ore. A detailed study of microbial leaching test was carried on the the low grade copper ore . Under the condition that the ore grade of copper is only 0.12% and the SiO₂ content of raw was 69.12%, when the bacteria's inoculated dose was 10%, the copper leaching recovery was 34.44%, the leaching time is 1h and the copper leaching recovery was 70.02% in the 11d of leaching time.The copper leaching recovery was higher 17.46 percent point than in the asepsis.

Keywords: Low- grade copper ore; Microbiological leaching

////////////////////////////////////
(上接 83 页)

Status and Progress in Pyrometallurgy Processes of a Laterite Nickel Ore

Wu Bingqiang^{1,2}, Qi Yuanhong^{1,3}, Zhou Hemin^{1,3}, Hong Lukuo¹, Zou Zongshu²

(1. State Key Laboratory of Advanced Steel Processes and Products, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China; 3. Research and Development Department, CISRI Sunward Technology Co., Ltd., Beijing, China)

Abstract: With the depletion of nickel sulphide ore resources, it is of immediate significance for efficient utilization of laterite nickel ore to meet the growing demand for nickel. Status of pyrometallurgy processes, including reduction-sulfuration smelting nickel matte process, rotary kiln dry-electric furnace reduction smelting ferronickel process, and reduction roasting magnetic separation process, was summarized in this paper, and the advantages and disadvantages of these processes were compared. Research progress on comprehensive utilization of laterite nickel ore was introduced. It is believed that the rotary hearth furnace reduction-melting furnace smelting process has a bright future. These analyses provide reference for the efficient utilization of laterite nickel ore resources.

Keywords: Laterite nickel ore; Pyrometallurgy; Process; Progress