

微生物氧化脱砷浸取金的方法

田晓娟¹, 王艳¹, 杜德平¹, 彭立娥²

(1. 中国地质科学院地质力学研究所, 北京 100081; 2. 北京大学分子与化学工程学院, 北京 100871)

摘要: 选用了耐砷能力强、具有分解硫化矿能力的氧化亚铁硫杆菌 1s、1 号和马兰 3 种菌株作为实验用菌, 对 DBF 矿样做氧化浸出实验, 就其氧化过程中砷含量、pH 变化和金的最佳浸出条件均做了详细的研究。给出细菌氧化金矿过程随时间变化的规律及金的最佳浸出条件。

关键词: 含砷硫化物; 微生物氧化脱砷; 氧化亚铁硫杆菌; 金矿石浸取率

中图分类号: P632 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8918(2008)03-0298-03

砷黄铁矿是含砷金矿中的主要砷矿物, 高硫砷金矿一般均为难浸金矿^[1]。金在矿石中通常呈自然金状态存在, 被包裹在矿石的晶体结构中, 不易被氰化钠浸出。细菌氧化脱砷过程中晶体结构被破坏, 使包裹金显露在矿石颗粒外, 在浸取时使之直接与 NaCN 接触, 被浸取到 NaCN 溶液中。有关细菌氧化浸金方面的资料国内外曾有过报道^[2-7]。细菌氧化脱砷浸取金的方法具有回收利率高、成本低和环境污染小等优点^[8], 逐渐得到了冶金行业的重视。笔者在前人^[6-7,9]的基础上对细菌氧化脱砷浸金方法做了进一步实验和研究。

1 含砷金银矿的细菌浸出原理

1.1 细菌氧化脱砷原理

毒砂矿物 (FeAsS) 不但能被细菌直接氧化分解, 还可能被细菌氧化、硫化矿物后形成的代谢产物 (即硫酸高铁酸性溶液) 氧化溶解, 毒砂中的砷便以砷酸 (H₃AsO₄) (中间可能还有亚砷酸 H₃AsO₃) 转入溶液, 再经固液分离而除去砷^[10]。

阳极反应: $\text{FeAsS} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{As}^{3+} + \text{S}^0 + 7\text{e}^-$,

阴极反应: $3.5\text{O}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightarrow 7\text{H}_2\text{O}$;

生成的 As³⁺ 迅速发生水解:

$\text{As}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}^+$;

在细菌作用下进一步氧化:

$\text{H}_3\text{AsO}_3 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$,

$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$,

$\text{S}^0 + 1.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$;

三价铁离子遇砷酸反应生成砷酸铁沉淀:

$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{FeAsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$;

总反应式:

$\text{FeAsS} + 3.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeAsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 。

1.2 氧化亚铁硫杆菌的特性

氧化亚铁硫杆菌是一种嗜酸的化能自养的微生物, 主要依附在矿石上生长, 利用亚铁和无机硫的氧化作为同化二氧化碳和维持生长所需要的能源。在含金硫化矿精矿的生物氧化过程中, 铁、砷和硫可发生增溶溶解作用。因此, 了解氧化亚铁硫杆菌连续暴露在硫化矿石表面上对氧化活性的影响是十分必要的^[11]。

用测定呼吸商的办法进一步比较氧化亚铁硫杆菌对二价铁、单质硫、硫代硫酸根等能源基质的利用能力。结果表明氧化亚铁硫杆菌的利用能力为: 二价铁 > 单质硫 > 硫代硫酸根。

1.3 菌种

本实验所用菌种均为氧化亚铁硫杆菌 (简称 T. f 菌^[12])。菌种 1s 自湖南含硫酸性煤矿水中分离得到, 1 号菌自广东浮云硫铁矿 pH = 2.33 的酸性坑道水中分离, 马兰菌自河北遵化马兰金矿风化矿石中分离。

2 实验

2.1 材料试剂和仪器

金矿石由原地矿部提供, 采自四川石棉县, 主要化学成分含量见表 1。材料试剂和仪器如下。

(1) DBF 矿样品的目数: 100;

(2) 试剂: HNO₃、HCl、H₂SO₄、DDTC-Ag、As₂O₃、KI、吡啶、锌、乙酸铅 (均为分析纯), SnCl₂ (化学纯);

(3) TMK (硫代米蚰) 乙醇溶液 0.01%;

(4) 混合掩蔽缓冲液: 称取 120 g 柠檬酸和 25 g EDTA, 加入 120 mL 冰乙酸及 50 mL 水, 在不断

表 1 四川石棉县金矿石主要成分含量分布

指标	含量	指标	含量	指标	含量	指标	含量
As	3.6	Pb	1.30	Na ₂ O	0.19	CaO	6.75
Au	11.64	Zn	0.65	MgO	1.83	K ₂ O	0.42
Cu	2.05	Co	18	Al ₂ O ₃	1.65	MnO ₂	0.049
Ag	770	S	1.61	SiO ₂	71.90	TiO ₂	0.06
Fe	1.78	Sb	0.64	P ₂ O ₅	0.39		

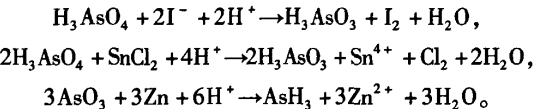
注:含量单位为 $w(\text{Au、Ag、Co})/10^{-6}$, $w(\text{其他指标})/10^{-6}$ 。
搅拌下加入氨水使固体盐类溶解,调试 pH=4,用水稀释至 1 L;

- (5)十二烷基硫酸钠(SDS):2.5%的水溶液;
- (6)TBP(磷酸三丁酯)萃淋树脂;
- (7)金洗脱液:0.25%亚硫酸钠与 0.05%抗坏血酸混合液;
- (8)金矿消解液: $V_{\text{饱和溴水}}:V_{30\% \text{ NaCl}}:V_{\text{浓硝酸}}=1:5:4$;
- (9)3L 培养基;
- (10)DRZ-电阻炉温度控制器;
- (11)72 型分光光度计;
- (12)金标准溶液:用 $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配制 1 mg/mL 储备液,操作浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的 10% HCl;
- (13)砷标准溶液:称取 0.132 g As_2O_3 (优级纯)加水 20 mL、氢氧化钠 0.2 g 加热溶解,用硫酸(1:4)中和至微酸性,移入 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度线,摇匀,此溶液砷含量为 0.1 mg/mL。吸取上述溶液 100 mL 放入 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液每毫升含砷 10 μg 。取 10 $\mu\text{g/mL}$ 砷标准液 10 mL 放入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液含砷 1 $\mu\text{g/mL}$ 。

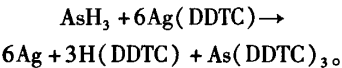
2.2 砷、金分析测试

2.2.1 As 测定(As 试剂比色法)

在酸性介质中加入碘化钾和氯化亚锡使砷还原为三价砷,三价砷可被锌与酸作用,产生的初生态氢还原为砷化氢(AsH_3):



将砷化氢气体通入含有二乙二基二硫代氨基甲酸银(DDTC-Ag)的吸收液中,DDTC-Ag 被砷化氢还原,使银呈红色胶体游离析出,颜色深浅与析出银的量成正比,可作吸光度测定^[13]:



用上述方法测得原始 DBF 矿中的砷含量为 3.6%。

2.2.2 Au 测定

本次实验采用 TBP 树脂快速分离富集法。
(1)玻璃柱下部垫少量玻璃棉,称取 3 g TBP,加水搅匀,按常规湿法上柱,柱顶部铺 1 层 2~3 cm 厚玻璃棉,然后用 20 mL 金洗脱液洗涤,再用蒸馏水洗至中性,使用前用 10% 王水饱和平衡。
(2)在温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 1 h,按常规方法处理、分析原始 DBF 矿样,测得含金量 10.68 g/T。

3 实验方法

3.1 矿样预处理

各称取 30 g DBF 矿加入到 300 mL 锥形瓶中,再各加 150 mL 培养基,用 1:1 的 H_2SO_4 调好,使 pH=1.8~2.3 后,各加 15 mL 的 1s、1 号、马兰菌,放入 30 $^{\circ}\text{C}$ 的摇床上摇,这段时间需要调好 pH,使之保持在 1.8~2.3。而后每隔 1 周取 1 次矿,用 1% 的 HCl 洗 3 次,测其含 As 量变化。在第 4 周时取 6 g 矿,准备做 Au 的浸出实验。

3.2 金的浸出实验

称取 2.5 g 经细菌氧化处理的 DBF 矿置于大试管中,每种矿分 2 组。一组加入含 0.5% 的 KMnO_4 5% 的硫酸溶液 12.5 mL;另一组加入 5% 的 H_2SO_4 12.5 mL。另称取 2.5 g 未处理 DBF 矿,加 5% 的 H_2SO_4 12.5 mL 作对比。通空气 2 d,停止通 O_2 后用饱和石灰水浸泡 3 d 左右,使矿石内 pH=10~11,且保持不变。加入 10 mL 0.17% NaCN 溶液,浸取 3 d。然后碱化过滤,滤液和矿渣分别处理。

3.3 pH 与时间变化

各称取 15 g DBF 矿放入 200 mL 瓶中,再加入 100 mL 培养基,调好 pH=1.8,分别加入 10 mL 马兰(第 4 代菌)菌,在 $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温箱里测其变化。每隔一段时间取矿,用 1% 的 HCl 洗涤 3 次,测出 As 含量的变化。

4 实验结果与讨论

4.1 pH 随时间变化规律

选用 1s、1 号、马兰 3 种菌作为实验菌种,测得 pH 值随着时间变化曲线(图 1)。由图 1 可以看出,随着时间的变化 pH 值不断增加,尔后趋于平缓,pH 值的变化先快后慢。细菌氧化脱砷过程中, O_2 生成 H_2O 时消耗大量的 H^+ ,同时氧化硫产生少量的 H_2SO_4 , H_3AsO_3 与 Fe^{3+} 反应,生成少量 H^+ ,消耗的 H^+ 多于产生的 H^+ ,所以总的效应是 pH 值上升。

4.2 细菌氧化脱砷率的变化规律

间隔 1 周取一矿样,分析其 As 含量,得出变化

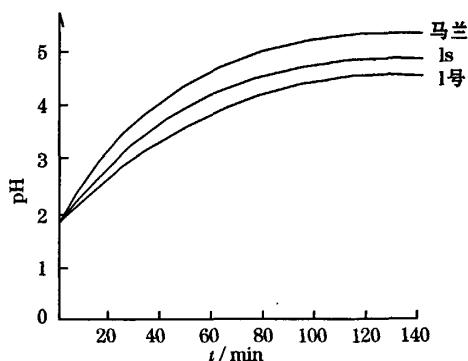


图1 pH 随时间变化曲线

曲线如图2(第2代菌)。间隔6h取一次矿样,测得其脱砷率随时间的变化曲线如图3所示(第4代菌)。从图2、图3可以看出,细菌氧化脱砷率随时间基本呈负指数变化。

第2代菌脱砷率达85%,所需时间:马兰为3周零3d;ls为3周零6d;1号为4周零1d。

第4代菌脱砷率达85%,所需时间:马兰为20h;ls为23h;1号为25h。

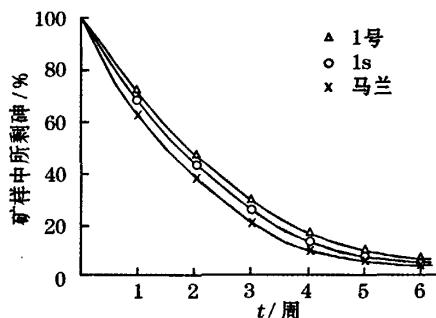


图2 间隔1周取样的细菌氧化脱砷率曲线

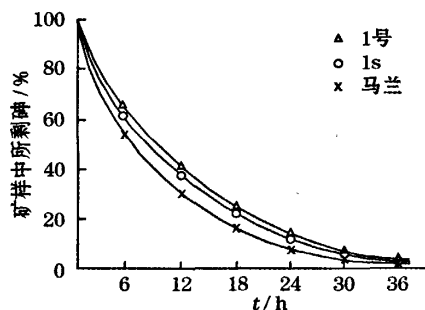


图3 间隔6h取样的细菌氧化脱砷率曲线

当脱砷率达80%后,脱砷率变化趋于平缓。

5 结语

直接用NaCN氰化浸取,提金率在70%左右。用细菌氧化处理,脱砷率超过85%,提金率约为90%,当脱砷率超过85%以后,随着脱砷率的增加,提金率增加不明显。据文献报道^[10]用细菌法处理含砷8.4%、铁24.1%、硫26%和金290g/T的金矿,浸出30h的总脱砷率为95%,随后的氰化提金率为88%~92%。本次实验采用马兰菌处理DBF矿,浸出24h,浸出率为90%,随后的氰化提金率91%。本次实验所培养的菌种效果较好,具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] 夏光祥,方兆珩,石伟,等.难浸金矿的提金技术与展望[J].有色冶炼,2001(4):31.
- [2] 黎铨海,潘柳萍,栗海峰,等.含砷难浸金矿次氯酸钠一步法浸金理论与技术[J].广西大学学报(自然科学版).2000,25(3):197.
- [3] 李海波,曹宏斌,张广积,等.细菌氧化浸出含砷黄铁矿的过程机理及电化学研究进展[J].过程工程学报.2006,6(5):849.
- [4] John R S, Richard G L, Andrew C M, et al. Microbial Ferrous Iron-oxidation in Acidic Solution[J]. Hydrometallurgy, 1988, (5): 113.
- [5] 哈伯锡 F, 廖德华, 刘汉钊, 等. 加压湿法冶金[J]. 国外金属矿选矿, 2006(11): 10.
- [6] 乌里克 B, 张兴仁, 肖力子, 等. 黄金堆的进展[J]. 国外金属矿选矿, 2006(4): 4.
- [7] Mason T J. Advances in Sonochemistry, Vol. 1[M]. Greenwich: Jai Press Ltd, 1990.
- [8] 龚文琪, 魏鹏, 雷绍民, 等. 微生物技术与21世纪矿产资源开发[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2000(5): 25.
- [9] 向兰. 生物湿法冶金的研究与应用[J]. 化工冶金, 1990, 11(30): 276.
- [10] 内斯托 D, 向平. 用氧化亚铁硫杆菌生物浸出难处理金矿物的机理[J]. 国外金属矿选矿, 2001, (11): 10.
- [11] 李万全, 张永奎, 陈宁, 等. 某高砷难浸金精矿的细菌氧化预处理[J]. 金属矿山, 2007(2): 42.
- [12] 冶金工业部北京矿冶研究所. 矿石及有色金属分析法[M]. 北京: 科学出版社, 1973.
- [13] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第三版)[M]. 北京: 地质出版社, 1991.

图 2 是对一段存在翻浆冒泥病害线路的检测结果,可以看到在砂垫层(0.35 m)以上出现的冒泥现象,图 2c 表现得更为明显,而且它对深部界面的反映情况也最为清楚。

3 结论

结合铁路沪宁线实测资料的分析结果可知,相位参数比振幅参数更能清楚地显示反射界面的存在,特别是对于深部弱反射信号的恢复,比振幅参数更有效。在各地层内部,相位参数的波形特征比较分明,清楚易见。振幅剖面配合相位、频率剖面可以多方位地对雷达资料进行解释。文中提到的适合于高分辨的复数道分析方法较常规的复数道分析方法的精度要高,将它运用于实际资料的分析,取得了明显的效果。

参考文献:

- [1] 刘财,陈业全,刘洋. 勘探地震资料处理新方法 & 新技术[M]. 北京:科学出版社,2006.
- [2] 韦宏鹄,杨顺安. 探地雷达波的相位参数及其应用[J]. 地质科技情报,1999,18(1).
- [3] 杨新安,高艳灵. 沪宁铁路翻浆冒泥病害的地质雷达检测[J]. 岩石力学与工程学报,2004,23(1):116.
- [4] 高静怀,江文秉,朱光明. 小波变换与信号瞬时特征分析[J]. 地球物理学报,1997,40(6).
- [5] Taner M T, Koehler F, Sheriff R E. Complex seismic trace analysis [J]. Geophysics, 1979, 44 (6).
- [6] 崔若飞,王辉. 小波变换在煤田地震勘探中的应用[J]. 中国矿业大学学报,2001,30(1).
- [7] 杨新安,李恕放. 路基检测新技术[M]. 北京:中国铁道出版社,2006.
- [8] 杨新安,高艳灵,刘征. 论铁路既有线路路基检测[J]. 岩石力学与工程学报,2003,22(增):2363.
- [9] 杨新安. 云台山隧道与两端线路路基病害的探地雷达检测[J]. 地质科技情报,2002,21(4):86.

COMPLEX TRACE ESTIMATE METHOD FOR HIGH RESOLUTION GPR DATA

LIAO Li-jian, YANG Xin-an, HUANG Xiao-ping

(Department of Urban Track and Railway Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In order to acquire high resolution GPR exploration data, we should not only adopt suitable methods to get high resolution data in the open field but also process primitive data with essential methods. The precision of the traditional method for complex trace analysis cannot meet the requirement of the high resolution GPR exploration, especially that of the thin interbeds research. Therefore an improved method for complex trace analysis is proposed in this paper to suit the high resolution GPR data. The traditional instantaneous phase plot is compared with the improved instantaneous phase plot based on exploration data of Shanghai-Nanjing Railway subgrade, and the results demonstrate that the improved method of complex trace analysis is more precise and effective than the traditional one.

Key words: GPR; high resolution; complex trace; subgrade inspection

作者简介:廖立坚(1982-),男,同济大学在读硕士研究生,湖南郴州人,主要从事铁路路基检测方面的研究。

上接 300 页

METHOD FOR ARSENIC REMOVAL AND GOLD LEACHING BY MICROBIAL OXIDATION

TIAN Xiao-juan¹, WANG Yan¹, DU De-ping¹, PENG Li-e²

(1. Institute of Geomechanics, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100081, China; 2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Three *Thiobacillus ferrooxidans* strains with strong arsenic resistance and capacity of sulfide ore decomposition, namely M1s, I# and Malan, were used for a microbial oxidation and leaching experiment on DBF ore from Shimian County, Sichuan Province. The arsenic content and pH change in the microbial oxidation process and the optimum leaching conditions of gold were studied intensively. The change of the microbial oxidation process with time and the optimum leaching conditions of gold are given in the paper.

Key words: arsenic-bearing sulfide; arsenic removal by microbial oxidation; *Thiobacillus ferrooxidans*; leaching rate of gold ore

作者简介:田晓娟(1954-),女,副研究员,主要从事岩石矿化学分析与地球化学研究。