

含镍磁黄铁矿的 生物冶金

HANNIE CIHUANGTIEKUANG DE SHENGWUYEJIN

李洪枚 著



知识产权出版社

含镍磁黄铁矿的 生物冶金

HANNIE CIHUANGTIEKUANG DE SHENGWUYEJIN

李洪枚 著

知识产权出版社

内容提要

本书详细介绍了生物冶金常用微生物及相关工程应用情况,研究了细菌浸出含镍磁黄铁矿的浸出过程,影响细菌浸出过程的因素,细菌浸出磁黄铁矿机理和动力学特征等有关内容。可供从事生物冶金、矿物加工工程和环境工程等专业的工程技术人员、科研人员以及有关管理人员使用,也可作为高等院校研究生的参考书。

责任编辑:国晓健

图书在版编目(CIP)数据

含镍磁黄铁矿的生物冶金/李洪枚 著. —北京:知识
产权出版社, 2010. 7

ISBN 978-7-5130-0001-7

I. ①含… II. ①李… III. ①镍—细菌冶金 IV. ①TF815

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 080946 号

含镍磁黄铁矿的生物冶金

李洪枚 著

出版发行: 知识产权出版社

社 址: 北京市海淀区马甸南村 1 号

网 址: <http://www.cnipr.com>

发行电话: 010-82000893 82000860 转 8101

责编电话: 010-82000860 转 8240

印 刷: 北京富生印刷厂

开 本: 880mm × 1230mm 1/32

版 次: 2010 年 7 月第 1 版

字 数: 130 千字

ISBN 978-7-5130-0001-7/TF · 294

邮 编: 100088

邮 箱: bjb@cnipr.com

传 真: 010-82000860 - 8240

责编邮箱: anxuchuban@126.com

经 销: 新华书店及相关销售网点

印 张: 6.125

印 次: 2010 年 7 月第 1 次印刷

定 价: 20.00 元

版权所有 侵权必究

如有印装质量问题,本社负责调换。

序 言

生物冶金是指利用微生物的直接或间接作用将矿物分解，使矿物中有价金属以离子形式溶解到浸出液中加以回收，或将矿物中有害元素溶解并除去的方法。生物冶金具有生产成本低、投资少、工艺流程短、设备简单、环境友好、能处理复杂多金属矿物等优点，正越来越广泛地应用于铜、金等金属冶金。生物冶金必将引起传统矿物加工产业的重大变革，为人类、资源与环境的可持续发展开辟广阔的前景。

我国有色金属矿产资源储量大，但经过半个多世纪的生产消耗，富矿储量越来越少，用常规的物理、化学选冶方法从贫矿中回收有价金属，存在回收率低、资源损耗大、生产成本低和对环境污染严重等问题，已不适应社会经济可持续发展要求。因此，研究和开发有色金属矿物生物冶金新技术对我国有色金属资源的可持续发展具有重要意义。

磁黄铁矿又是有色金属硫化矿床中很常见的一种硫化矿物，其中常伴生有一些有价金属（如镍、钴、铜、锌等）。因而，用生物冶金方法处理磁黄铁矿，并浸出回收所含有的有价金属，则是一项具有实用意义的共性课题。

本书详细介绍了生物冶金常用微生物及相关工程应用

情况,研究了细菌浸出含镍磁黄铁矿的浸出过程,影响细菌浸出过程的因素,细菌浸出磁黄铁矿机理和动力学特征等有关内容。

本书可供从事生物冶金、矿物加工工程和环境工程等专业的工程技术人员、科研人员以及有关管理人员使用,也可作为高等院校研究生的参考书。

本书第二章由华北科技学院张开永副教授撰写,在此顺表谢意。

本书参考和选用了一些单位和个人的著作和资料,在此谨向他们表示衷心的感谢。由于作者水平有限,书中不妥或错误之处敬请批评指正。

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 生物冶金概述	1
第二节 国内外生物冶金技术的应用与研究	4
第三节 生物冶金的未来	11
第二章 含镍磁黄铁	17
第一节 镍及镍矿概述	17
第二节 含镍磁黄铁矿冶金现状	24
第三章 生物冶金中常用的微生物	29
第一节 概述	29
第二节 中温菌	31
第三节 嗜热菌	39
第四章 嗜酸氧化亚铁硫杆菌生长特性	60
第一节 嗜酸氧化亚铁硫杆菌生长曲线	60
第二节 金属离子对 A. f. 生长活性的影响	62
第三节 阴离子对 A. f. 生长活性的影响	87

第五章 细菌浸出含镍磁黄铁矿	93
第一节 嗜酸氧化亚铁硫杆菌浸出含镍磁黄铁矿 ...	93
第二节 嗜酸氧化亚铁硫杆菌浸出镍黄铁矿	109
第三节 嗜酸氧化亚铁硫杆菌浸出低品位镍矿	114
第六章 细菌浸出含镍磁黄铁矿动力学	118
第一节 细菌浸矿动力学模型	118
第二节 细菌浸出含镍磁黄铁矿动力学	119
第七章 细菌浸出磁黄铁矿机理	138
第一节 细菌浸矿机理概述	138
第二节 细菌浸出磁黄铁矿机理	141
第八章 强化细菌浸出含镍磁黄铁矿过程的探索 研究	167
第一节 营养物生长因子等对细菌浸出含镍磁黄 铁矿的影响	167
第二节 中等嗜热菌和极嗜热菌浸出含镍磁黄 铁矿	185
第三节 诱变菌浸出矿物	187

第一章 绪 论

第一节 生物冶金概述

随着矿产资源的不断开采,高品位矿日趋减少,人们已开始把目光投向低品位矿和曾被废弃的尾矿。目前,世界矿产资源日渐贫杂,资源、能源和环境问题相互联系,已引起世界各国的高度重视。我国矿产资源和矿产环境的战略地位正与日俱增。矿物贫杂化及其冶炼过程产生的复杂环境污染问题,使得传统的冶金技术面临巨大挑战,寻求高效、低能和环保的绿色矿物资源开发利用新技术已成为当前研究重点。据美国国家研究委员会(NRC)2001年的研究报告,美国矿业在未来20年里最重要的革新将是采用湿法冶金工艺取代有色行业传统的熔炼工艺。^[1]因此,研究和开发新的冶金方法处理低品位矿和废弃尾矿是冶金发展的重要方向。

生物冶金又称为细菌冶金或细菌浸出,是矿物生物技术中的一种,其本质是利用微生物或微生物代谢产物与矿物作用,发生氧化、还原、分解、吸附等直接或间接作用,将矿石中的有价金属溶浸出来,再从溶出液中用一般湿法冶金方法分离、富集和回收金属。生物冶金技术始于20世纪50年代,已在铜、铀贫矿的堆浸及含砷难处理金

矿的预处理方面得到工业化生产应用。当前,人们继续扩展生物冶金的应用范围,研究将其延伸到其他有色金属和稀有金属矿石的可能性,如低品位镍矿、钴矿、锌矿及锰矿等的提取。

早在我国北宋时期就有胆水浸铜的记载,实际上就是自然界中存在于酸性矿山水中的细菌浸出铜后加铁置换出金属的方法。国外在 1670 年也有从西班牙 Riotinto 矿山水中回收铜的报道。但当时人们并未认识到细菌在浸出矿物过程中的作用,直到 1947 年美国的 Colmer 和 Hinkle^[2]首次从矿山酸性水中分离鉴定出氧化亚铁硫杆菌,阐明了矿山水中硫酸铁和硫酸形成的过程,证明了细菌是金属硫化矿床中生物地球化学过程的重要参与者,人们才知道细菌在浸矿过程中的作用。随后,世界上许多国家均相继开展研究,将分离出的氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌等菌株进行培育驯化,并把这些细菌有目的地运用于矿山污水处理、从煤炭中脱硫以及从硫化矿中提取金属等领域。20 世纪 50 年代到 60 年代,细菌浸出技术已分别在美国和加拿大在工业上成功地用于浸出低品位的铜矿和铀矿。到 70 年代后期,这一技术在黄金工业又获得新进展,即用于预处理含砷难浸金矿,开发出细菌氧化—氰化浸金工艺。^[3]目前,细菌浸金工艺已得到广泛应用。

由于矿物资源的减少和环境保护的需要,矿物生物技术日益受到人们的重视,其应用领域不断扩展。表 1.1 列出矿物生物技术在矿物工程中应用的一些可能领域,其中细菌浸出的研究与发展工作非常活跃,特别是在处理低品

位矿方向已显示出该技术的优越性。细菌浸出技术用于低品位矿的处理,其特点是可以充分利用资源、成本低、投资少、对环境有利等。随着基因工程和分子生物学的飞速发展,预计在不远的未来,有可能培育出生物反应速度快、耐温范围宽、耐剪切力、选择性好和适应性强的新菌株用于矿冶工业,生物冶金技术将成为 21 世纪矿物工程的主流之一。

表 1.1 矿物生物技术在矿物工程中的应用

矿物生物技术	应用领域
细菌浸出	铜、铀、镍、锰、锌和稀土元素等低品位矿的浸出 难处理含砷金矿的预处理 煤、原油的脱硫 铝土矿的脱硅、高岭土的脱铁 混合精矿的分离 回收工业废料中的有价金属(如定影液和照相用材中的银等)
生物吸附	废水的净化(如污水中的 CN^-)、使酸性采矿区沼泽地变中性
生物浮选	从工业废水中回收有价金属(如 Au、Ag、Cu 等) 生物及其代谢物使矿物表面疏水或亲水 用生物或代谢物处理浮选剂(使饱和脂肪酸变为不饱和脂肪酸)

第二节 国内外生物冶金技术的应用与研究

一、国外生物冶金技术的应用

国外生物冶金技术起步早，目前在铜、铀贫矿的堆浸及含砷难处理金矿的预处理方面得到比较广泛的应用。微生物浸出工艺一般采用堆浸技术，即主要采用微生物堆浸技术回收低品位矿物中有价金属，或对难处理矿进行预处理。

表 1.2 和表 1.3 分别是目前国外硫化铜矿和金矿生物冶金生产情况。

表 1.2 国外硫化铜矿细菌堆浸建设和生产情况^[4]

堆浸厂	规模/√d	矿石品位 (Cu)/%	生产时间
Lo Aguirr, 智利	16000	1.5	1980—1996
Mt. Leyshon, 澳大利亚	1370	0.15 (CN soluble Cu)	1992—1995
Cerro Colorado, 智利	16000	1.4	1993—
Girilambone, 澳大利亚	2000	3	1993—
Ivan, 智利	1500	2.1	1994—
Quebrada Blanca, 智利	18000	1.5	1994—
Andacollo, 智利	8000 ~ 12000	0.73 ~ 0.98 (CN soluble Cu)	1996—
DosAmigo, 智利	3000	2.5	1996—
Zaldivar, 智利	45000	1	1998—
Cerro Verde, 秘鲁	32000	0.7	1996—

续表

堆浸厂	规模/t/d	矿石品位 (Cu)/%	生产时间
S&K Coper project, 缅甸	18000	0.5	1998—
Equatorial Tonopah, 内华达	24500	0.34	2000—
Morenci, 亚利桑那	75000	0.65	2000—
Nifty, 澳大利亚	6600	1.3	2002—

表 1.3 世界金矿生物氧化预处理提金建设和生产情况^[4]

工 厂	规模/t/d	生产时间
Fairview, 南非	35	1986, 1991 ^① —
TomkinSpytins, 美国	1500	1989—
Sao Bento, 巴西	150	1990—
Harbour Lights, 澳大利亚	40	1992—1994
Wiluna, 澳大利亚	115	1993—
Ashanti, 加纳	1000	1994—
Youanmi, 澳大利亚	120	1994—1998
Newmont Carlin, 美国	10000	1995
Tamboraque, 秘鲁	60	1999—
Beaconsfield, 澳大利亚	70	2000—

注：①Fairview 1986 年投产，1991 年扩建到 35 t/d。

细菌浸铜：目前世界上大约有 25% 的铜是由生物冶金生产的，美国采用生物冶金方法生产铜的比例更是高达 30%，生产规模甚至达到每年 30 万吨。

细菌浸金：难浸金矿的细菌氧化预处理，最先是 1964 年在法国提出的。法国人首先尝试利用细菌浸取红土矿物

中的金，取得了令人鼓舞的效果。1977 年苏联最先发表了实验结果。北美最先用搅拌反应槽对难浸金矿石及精矿进行细菌氧化，对于搅拌反应槽式细菌氧化厂的投产和推广，具有奠基作用。1984 ~ 1985 年，加拿大 Giant Bay 微生物技术公司对北美及澳大利亚的 30 多种金精矿进行了细菌氧化实验研究。1986 年南非金科公司的 Fairview 金矿建立了世界上第一个细菌氧化提金厂，实现了难浸金矿细菌氧化预处理法在世界上的首次商用。

细菌浸铀：细菌浸出铀矿提取铀也已有多年历史。葡萄牙 1953 年开始试验细菌浸铀，到 1959 年时某铀矿用细菌浸铀浸出率达 60% ~ 80%。加拿大于 20 世纪 60 年代开始用细菌浸出 Elliot Lake 铀矿中的铀，到 1986 年 U_3O_8 产量达 3600 吨。1983 年成功地以原位浸出的方式从 Denson 矿中回收了大约 250 吨 U_3O_8 。到目前为止，美国、俄罗斯和南非、法国、葡萄牙等国都有工厂在用生物堆浸法回收铀。1966 年加拿大研究成功了细菌浸铀的工业应用，用细菌浸铀生产的铀占加拿大总产量的 10% ~ 20%，而西班牙几乎所有的铀都是通过细菌浸出获得。美国在浸取铜矿石时用细菌法回收其中的铀，1983 年产值已达 9000 万美元。法国的埃卡尔耶尔铀矿采用细菌浸出，1975 年产铀量达到 35 吨。葡萄牙在 1959 年就有 1 个铀矿采用细菌浸出进行生产，铀浸出率达 60% ~ 80%。印度、南非、法国、前南斯拉夫、塔吉克斯坦、日本等国也广泛应用细菌法溶浸铀矿。

二、国内生物冶金技术的应用

我国在细菌浸出研究领域也取得了可喜的成绩。中国科学院微生物所早在 1959 年就开始从事这方面研究。

(一) 细菌浸铜

1997 年,在武山铜矿建成我国第一座利用细菌技术处理有色金属矿山酸性废水的试验工厂。1998 年江西德兴铜矿完成废石场细菌浸出的工业试验并获得成品铜,^[5]成为我国第一个采用微生物氧化浸取硫化铜矿工艺生产铜的矿山,并已形成一定规模。我国微生物冶金铜的比例不到 2%,年产量大约为 1 万吨。^[6]我国金川公司有 200 多万吨镍金属藏于贫矿之中,另有至少 10 万吨镍和数量可观的铜、钴等金属元素藏于尾矿及大量表外矿中,这些宝贵的低品位矿产资源有待采用生物冶金方法去开发利用。

(二) 细菌浸金

我国陕西省地矿局地勘局堆浸技术中心于 1994 年进行了 2000 吨级黄铁矿类型贫金矿的细菌堆浸现场试验,^[7]原矿金含量为 0.54g/t,经细菌氧化预处理后金的回收率达 58%。陕西省地矿研究所生物研究中心 1999 年对低砷低硫难浸金精矿(煎茶岭浮选金精矿)进行了微生物氧化浸金试验研究,结果发现金精矿直接氰化,金浸出率仅为 35.3%;经 120 小时细菌预氧化后再氰化浸出,金浸出率达 92.72%。^[8,9]云南镇源金矿厂 1995 年用细菌氧化预处理难浸金矿,通过工程扩大实验,成功地建起了我国第一个微生物浸金工艺。新疆包古图金矿经细菌氧化预处理后,金浸出率高达 92%~97%。烟台金微生物氧化浸出厂

(50 t/d), 陕西地矿局微生物氧化浸出试验厂(10 t/d)和莱州微生物氧化浸出厂(100 t/d), 处理含砷含硫的难浸金精矿粉是我国目前在运行的细菌浸矿提金工艺, 已获得可观的经济效益和环境效益。

(三) 细菌浸铀

湖南 711 铀矿厂于 20 世纪 70 年代初用细菌堆浸技术进行了 700 吨贫铀矿石细菌浸出扩大试验;^[10] 同期, 湖南水口柏坊铜矿厂用细菌浸出含铀 0.02%~0.03% 的 2 万多吨尾砂, 细菌浸出 8 年得到铀浓缩物 2 吨多。20 世纪 90 年代后期, 新疆某矿山利用细菌浸铀取得了良好的经济效益。北京化工冶金研究院在江西相山铀矿进行过细菌堆浸半工业试验研究, 并在赣州铀矿进行原地爆破浸出试验, 以及草桃背铀矿细菌堆浸试验。

我国科研工作者还在开展细菌氧化预处理含砷金矿、低品位铜矿的地下细菌浸出探索以及细菌浸出低品位硫化矿、微生物处理磷矿、锰矿和大洋锰结核等方面也开展了不少研究, 但总的说来, 我国与国外的差距主要表现在细菌浸出技术的大规模工程应用方面, 不少工作尚停留在扩大试验或试验工厂阶段, 没有形成规模经济效益。^[11-14]

我国矿产资源的特点是贫矿多、富矿少, 共生与伴生矿多、单一矿少。因此, 针对我国矿产资源的特点, 重点开发低品位矿的细菌浸出技术, 并尽快实现大规模工业应用和取得规模经济效益, 是合理利用和保护我国矿产资源重要途径之一。为充分利用我国的矿产资源、保护生存环境和迎接新世纪挑战, 加强生物冶金技术的研究和开发是发展我国绿色矿冶工业的必然趋势。

三、其他矿物的生物冶金技术研究

(一) 微生物溶磷

微生物可以将矿物中的无效磷溶解转化为溶解态的有效磷。^[15~17]亚历山大洛夫从土壤中分离出能将正长石和磷灰石溶解的细菌,这种细菌具有解钾溶磷的功能,可将正长石和磷灰石不溶性的钾磷变成可溶性离子。^[18]

我国锰矿石中磷的含量较高, P/Mn 大约在 0.01 左右,不能满足冶金用锰矿石要求 ($P/Mn < 0.003$),机械选矿方法除磷,虽提高了锰矿品位,但磷的含量仍高于冶金工艺对 P/Mn 的要求。近年来,不少研究人员开始关注用微生物法脱除矿石中的磷,不仅降低能耗,而且具有效率高,环境效益高等优点。^[19,20]有关研究结果表明微生物脱磷既有细菌代谢产生的有机酸溶解矿物的间接作用脱磷,微生物产生的各种无机酸(硝酸和硫酸)和有机酸(如柠檬酸、草酸、葡萄糖酸、甲酸、乙酸、乳酸、丁二酸等)侵蚀矿物,导致矿物发生分解和溶解作用,还有细菌直接摄取过量磷的直接脱磷,经过脱磷的矿物能达到冶金用锰矿的要求。^[21]

另外,随着我国钢铁工业的发展,铁矿资源贫化、杂化日益加剧,微生物法铁矿脱磷已成为我国开发和利用低品位铁矿的重要研究课题。^[22]

(二) 微生物脱硅

铝土矿中往往含有一定量的硅,而拜尔法生产氧化铝要求铝土矿具有高的铝硅比和较低的铁钙杂质含量等,因此,必须对铝土矿进行处理以降低硅含量,同时去除杂

质。目前,铝土矿预脱硅的主要方法有化学法、微生物法和物理法。化学法主要是采用高温加热铝土矿,使铝土矿中的铝硅酸盐矿物在高温条件下发生脱羟基反应,脱水转化为无定形 SiO_2 ,这种活性较差的 SiO_2 在低温条件下可溶于稀碱溶液中被脱除。微生物法是利用一些微生物代谢产物溶解铝硅酸盐矿物,将铝土矿中的硅脱除。物理法是依据矿物粉碎难易程度的不同,以及铝硅酸盐矿物颗粒与铝土矿颗粒可浮性的差异,选择性地将硅酸盐矿物从铝土矿中分离出去,达到降低硅含量的目的。化学法和物理法存在能耗高和二次污染等问题,难以适用于低品位铝矿。微生物法不仅能有效除去矿物中的硅杂质,^[23~25]提高低品位铝土矿中铝硅比,满足拜尔法工艺对矿石组成的要求,而且工艺简单、成本低、二次污染小。

(三) 微生物浸取稀土矿

陈炳辉等^[26]对广东共和稀土矿花岗岩风化壳剖面不同深度的样品进行微生物培养,发现在 0.2 ~ 12m 深度范围的样品均有微生物存在,在 0.2 ~ 3m 深度范围中微生物种类较多。微生物类型有细菌(包括芽胞杆菌属、肠杆菌属、埃希氏菌属、产碱杆菌属等杆菌,奈瑟氏球菌属、葡萄球菌属等球菌以及梭状芽胞杆菌属厌氧菌)、真菌(包括曲霉属黑曲和黄曲、青霉属、毛霉属、酵母菌)和放线菌。利用风化壳中的各种微生物及其发酵产物对稀土矿样进行稀土浸出实验,并与蒸馏水和不加菌液的培养液作对比,研究实验结果表明:①混合微生物及其代谢产物浸矿,稀土元素的浸出量明显增加,浸泡液的 pH 值降低;②真菌类(毛霉属、酵母菌、曲霉属、青霉属)对稀土的浸出量最