

含砷 

难处理金矿石 生物氧化工艺及应用

杨松荣 邱冠周 胡岳华 谢纪元 编著



冶金工业出版社

含砷难处理金矿石生物氧化 工艺及应用

杨松荣 邱冠周 胡岳华 谢纪元 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2006

内 容 提 要

本书主要就生物氧化工艺及细菌对含砷难处理金矿石氧化的基本特点进行了介绍。书中对生物氧化的细菌、细菌氧化硫化矿物的微观机理、细菌氧化过程中物理化学因素的影响、电化学机理、给料的工艺矿物学性质对生物氧化过程的影响、生物氧化回路的各种平衡、氧化废液和废渣的处理等进行了详细的论述,并介绍了目前国内外采用生物氧化工艺处理含砷金矿石的生产实践。

本书可供从事矿物加工、生物冶金领域的科研、设计人员、企业的工程技术人员和高等院校的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

含砷难处理金矿石生物氧化工艺及应用/杨松荣等
编著. —北京:冶金工业出版社, 2006. 1

ISBN 7-5024-3830-0

I. 含... II. 杨... III. 金矿物—氧化—生物处理
IV. TD953

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 106770 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 谭学余 刘小峰 美术编辑 李 心

责任校对 朱 翔 李文彦 责任印制 牛晓波

北京密云红光印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2006 年 1 月第 1 版, 2006 年 1 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 6 印张; 159 千字; 180 页; 1—2000 册

20.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

硫化矿物的生物氧化是一个发展很快的领域，特别是20世纪80年代以来，生物氧化技术实现工业化以后，国内外的矿物工作者做了大量的工作，在生物氧化机理的研究、氧化菌种的培养、适应性和应用范围等方面取得了许多有重要意义的成果。

含砷难处理金矿石的处理一直是国内外矿冶领域的一个难点。生物氧化技术应用之前，该类矿石的工业化处理在国外主要是采用焙烧氧化和压热氧化，在国内主要是焙烧氧化。1986年10月，南非建成投产了世界上第一个采用生物氧化技术处理含砷难处理金矿石的工厂。2000年12月，我国利用自己的技术在烟台建成投产了国内第一个采用生物氧化技术处理含砷难处理金矿石的工厂，使我国在该领域达到了国际先进水平，也填补了我国在该领域的空白。

本书由杨松荣、邱冠周、胡岳华、谢纪元共同编著。书中详细介绍了作者在研究中所做的一些工作情况，以及作者所了解的目前国内外生物氧化技术的发展及应用情况，期望能对业内同行及生物氧化技术在我国矿冶领域的发展有一些帮助和益处。

在本书的编写和出版过程中，得到了中国有色工程设计研究总院各级领导的关怀和支持，在此表示衷心的感谢。书中介绍的部分试验工作在中国有色工程设计研究总院选矿试验室进行，工业化试验研究在烟台黄金冶炼厂进行，中国有色工程设计研究总院选矿试验室苏平

高级工程师、烟台黄金冶炼厂的领导及朱战胜高级工程师、中国地质科学院电镜室周剑雄教授对书中介绍的试验研究提供了很大的支持和帮助，在此表示衷心的感谢。同时，对书中所引用文献的所有作者表示感谢。

硫化矿物的生物氧化是一个比较新的领域，且由于作者水平所限，书中难免有错漏之处，敬请广大读者指正。

作 者
2005年7月

目 录

1 绪论	1
1.1 生物浸出和生物氧化	1
1.2 生物氧化(浸出)技术在矿冶领域的发展与应用	1
1.3 生物氧化技术在矿冶领域的研究	4
1.3.1 生物氧化适用范围研究	4
1.3.2 细菌的培养及生物氧化机理研究	4
1.3.3 生物氧化(浸出)技术工业应用基础研究	5
1.3.4 工业上生物氧化(浸出)的方法	6
参考文献	7
2 生物氧化细菌	13
2.1 生物氧化细菌的种类	13
2.2 细菌的来源	16
2.3 氧化细菌的生长特性	16
2.4 生物氧化过程中细菌的作用	20
2.4.1 氧化细菌的新陈代谢作用	21
2.4.2 氧化细菌的催化作用	21
2.5 生物氧化(浸出)的类型	21
2.6 优良菌种的选育和驯化	22
2.7 细菌的测定和计量	23
参考文献	24
3 难处理金矿石的性质及其处理工艺	26
3.1 难处理金矿石及需要预处理的原因	26

3.2 硫化矿物的化学组成和晶体特征·····	26
3.2.1 硫化矿物的化学组成·····	26
3.2.2 硫化矿物的晶体特征·····	27
3.2.3 主要载金硫化矿物的结构特点·····	28
3.3 难处理金矿石的预处理工艺·····	30
3.3.1 焙烧氧化·····	30
3.3.2 压热氧化·····	31
3.3.3 生物氧化·····	32
3.3.4 化学氧化·····	33
参考文献·····	33
4 细菌氧化硫化矿物的微观机理研究·····	35
4.1 细菌对黄铁矿的氧化·····	35
4.2 细菌对毒砂的氧化·····	38
4.3 类 <i>T. t</i> 菌对毒砂的氧化研究·····	43
4.4 细菌对含砷浮选硫化金精矿的氧化·····	45
4.5 生物氧化的动力学模型·····	46
4.5.1 细菌直接氧化·····	46
4.5.2 细菌间接氧化·····	47
4.5.3 黄铁矿的两步生物氧化机理·····	49
4.5.4 体外聚合物的作用·····	51
4.6 细菌选择性接触氧化模型·····	55
参考文献·····	56
5 细菌氧化过程中的物理化学因素·····	60
5.1 矿物晶体结构对细菌氧化过程的影响·····	61
5.2 温度对细菌氧化过程的影响·····	63
5.2.1 阿仑尼乌斯曲线·····	63
5.2.2 温度和生物氧化的关系·····	64
5.3 溶氧量对细菌氧化过程的影响·····	67

5.3.1	充气量的影响	67
5.3.2	溶氧量的影响	68
5.4	二氧化碳含量对细菌氧化过程的影响	70
5.5	固体矿物含量对细菌氧化过程的影响	74
5.6	固体颗粒粒径对细菌氧化过程的影响	75
5.7	溶液中剪切强度对细菌生长及氧化过程的影响	79
5.8	溶液中有害离子含量对细菌氧化过程的影响	81
	参考文献	84
6	细菌氧化过程的电化学机理	86
6.1	Fe^{2+} 含量对细菌氧化过程的影响	86
6.2	不同细菌与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值的关系	88
6.3	细菌氧化过程中氧化还原电位的变化	92
6.4	毒砂的细菌氧化电化学机理	95
6.4.1	毒砂的细菌氧化机理	96
6.4.2	溶液中 As^{3+} 及 As^{5+} 对细菌氧化过程的影响	100
	参考文献	102
7	细菌氧化预处理提金工艺的基础	105
7.1	难处理金矿石的细菌氧化	105
7.2	给料的工艺矿物学性质对细菌氧化过程的影响	107
7.3	生物氧化回路	108
7.3.1	生物氧化反应的热平衡计算	108
7.3.2	生物氧化过程的耗氧量平衡计算	110
7.3.3	生物氧化过程的固体平衡计算	113
7.3.4	生物氧化过程的酸平衡	114
7.3.5	营养的添加	115
7.3.6	生物氧化回路的工艺条件和过程控制	117
7.4	细菌氧化后有害离子的脱除及其工艺	118

7.5	脱出有害离子后固体矿物的碱性浸出原理	119
7.6	生物氧化回路的设备	123
7.6.1	生物氧化槽	124
7.6.2	固液分离系统	128
7.6.3	中和系统	129
	参考文献	129
8	细菌氧化后的废液及废渣处理	131
8.1	含有害离子废液的中和原理	131
8.1.1	铁砷摩尔比	132
8.1.2	溶液的 pH 值	133
8.2	氧化废液中和后的废渣处理	136
	参考文献	137
9	细菌氧化预处理提金工艺的工业实践	138
9.1	生物氧化工艺	138
9.1.1	BIOX 工艺	138
9.1.2	BacTech 工艺	139
9.1.3	GeoBiotics 工艺	140
9.2	国外的生物氧化预处理工厂	142
9.2.1	Fairview 生物氧化厂	142
9.2.2	Sao Bento 生物氧化厂	144
9.2.3	Harbour Lights 生物氧化厂	150
9.2.4	Wiluna 生物氧化厂	151
9.2.5	Sansu 生物氧化厂	153
9.2.6	Youanmi 生物氧化厂	156
9.2.7	Tamboraque 生物氧化厂	159
9.2.8	Beaconsfield 生物氧化厂	161
9.2.9	Tonkin Springs 生物氧化厂	165
9.2.10	Newmont 的生物氧化堆浸厂	165

9.2.11	Agnes 生物氧化厂	167
9.2.12	几个正在建设的生物氧化厂	170
9.2.13	生产运行的生物氧化厂的设计指标比较	171
9.3	我国的生物氧化预处理工厂	173
9.3.1	烟台黄金冶炼厂的生物氧化厂	174
9.3.2	天承公司生物氧化提金厂	176
9.3.3	天利公司生物氧化厂	177
9.3.4	国内几个在建的生物氧化厂	178
参考文献		179

1 绪 论

20 世纪 80 年代初,人类有目的采用生物氧化技术从矿物中直接提取有用金属的工艺成功地实现工业化后,生物氧化技术在工业上的应用越来越广泛,也引起了矿冶领域科技工作者的更大兴趣。随着时间的进展,国内外矿业及冶金领域对生物氧化技术的重视程度越来越高,投入越来越大,研究的范围越来越广。到 2005 年上半年,世界上已先后有 30 多家采用生物氧化技术的金属提取厂投入工业运行,涉及的金属种类有铜、金、钴等。与此同时,几乎所有分子结构中有硫存在的矿物都进入了生物氧化技术应用的研究范围。

1.1 生物浸出和生物氧化

根据生物作用于目的矿物的过程与结果的不同,生物对矿物的氧化过程可以分为两类:生物浸出(Bio-leaching)和生物氧化(Bio-oxidation)。

生物浸出是指利用细菌对含有目的元素的矿物进行氧化,被氧化后的目的元素以离子状态进入溶液中,然后对浸出的溶液进一步进行处理,从中提取有用元素,浸渣被丢弃的过程。如细菌对铜、锌、铀、镍、钴等硫化矿物的氧化,即属于生物浸出。

生物氧化是指利用细菌对包裹目的矿物(或元素)的非目的矿物进行氧化,被氧化后的非目的矿物以离子状态进入溶液中,溶液被丢弃处理,而目的矿物(或元素)或被解离,或呈裸露状态仍留存于氧化后的渣中,待进一步处理提取有用元素的过程。如细菌对含有金、银的黄铁矿、毒砂等矿物的氧化,即属于生物氧化。

1.2 生物氧化(浸出)技术在矿冶领域的发展与应用

由微生物起主要作用的生物浸出过程是自然界存在的一种自

然发生的现象。中国人在公元前 6~7 世纪就发现了堆浸现象，并在纪元年间就懂得用铁屑置换溶液中的铜。然而，在 17 世纪 70 年代以前，人们并没有意识到自然界的浸出现象是细菌在起作用。1676 年，Antonie van Leeuwenhoek 首先采用显微镜在花椒籽的浸液中发现了细菌，由此怀疑到其他的细菌也可能从矿石中浸出金属。1947 年，Colmer 首先发现了矿坑水中含有一种可将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的细菌，认为该菌在金属硫化物的氧化和某些矿山坑道水的酸化过程中起着重要作用。1958 年，美国 Kennecott 铜业公司采用细菌浸出硫化铜矿获得成功，并取得专利。此后至今，采用细菌从矿石中提取有用元素的技术研究得到了长足的发展。

自 20 世纪 80 年代开始到目前为止，世界上先后共有 20 家采用生物浸出技术提取铜、钴的工厂投入生产（见表 1-1），有 15 家采用生物氧化预处理技术提取金的工厂投入生产（见表 1-2）。其中，最典型的是智利的 Quebrada Blanca 铜矿的生物浸出厂。该厂于 1996 年建成投产，处理能力为 17300t/d，年产 7.5 万 t 阴极铜，是目前世界上较大，也是目前世界上海拔最高的采用生物浸出技术提取铜的生产厂，该厂的海拔高度为 4400m。该厂生物浸出工艺的投产打破了某些人认为高海拔下低温和氧分压低，浸出细菌不能作用的看法。

表 1-1 国内外铜、钴生物浸出提取厂

工 厂	规 模/ $\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$	生产时间
Lo Aguirre, 智利	16000	1980~1996 年
Gunpowder's Mammoth Mine, 澳大利亚	就地浸出 ^①	1991 年至今
Mt. Leyshon, 澳大利亚	1370	1992~1995 年
Cerro Colorado, 智利	16000	1993 年至今
Girilambone, 澳大利亚	2000	1993 年至今
Mina Ivan, 智利	1500	1994 年至今
Quebrada Blanca, 智利	17300	1994 年至今
Andacollo, 智利	10000	1996 年至今

续表 1-1

工 厂	规 模/ $t \cdot d^{-1}$	生产时间
Dos Amigos, 智利	3000	1996 年至今
Cerro Verde, 秘鲁	32000	1996 年至今
德兴铜矿, 中国	2000t/a 电铜	1997 年至今
Zaldivar, 智利	约 45000	1998 年至今
S & K Copper Project, 缅甸	15000	1998 年至今
Kasese, 乌干达	241(含钴黄铁矿精矿)	1999 年至今
Equatorial Tonopah, 美国	24500	2000 年至今
Morenci, 美国	75000	2000 年至今
Pering, 南非	300m ³ 的生物氧化槽	2001 年至今
Nifty, 澳大利亚	6600	2002 年至今
紫金山铜矿, 中国	20000t/a 电铜	建设中
官房铜矿, 中国	1000t/a 电铜	2002 年至今

①1.2Mt 矿堆。

表 1-2 国内外生物氧化预处理提金厂

工 厂	设计能力 / $t \cdot d^{-1}$	实际处理 能力 / $t \cdot d^{-1}$	生产时间
Fairview, 南非	35	55	1986~1991 年 ^①
Sao Bento, 巴西	150	50~70	1990 年至今
Harbour Lights, 澳大利亚	40	—	1992~1994 年
Wiluna, 澳大利亚	115	180	1993 年至今
Ashanti, 加纳	960	1200	1994 年至今
Youanmi, 澳大利亚	120	120	1994~1998 年
Tamboraque, 秘鲁	60	—	1999~2000 年
Beaconsfield, 澳大利亚	70	70	2000 年至今
Tonkin Springs, 美国		1300	1988~1991 年 ^②
Newmont, 美国		380 万 t/a	2000 年至今 ^②
Agnes, 南非	50	50	2003 年至今
烟台黄金冶炼厂, 中国	80	80	2000 年至今 ^③
天承公司生物氧化提金厂, 中国	100	100	2001 年至今
天利公司生物氧化提金厂, 中国	100	100	2003 年至今
阿西金矿生物氧化提金厂, 中国	150	—	2005 年至今

①Fairview 于 1986 年投产(10t/d), 1991 年扩建到 35t/d, 1999 年 7 月扩建到 55t/d;

②处理原矿能力;

③烟台黄金冶炼厂 2000 年 (50t/d) 投产, 2001 年扩建到 80t/d。

1.3 生物氧化技术在矿冶领域的研究

生物氧化（浸出）技术在矿冶领域已经受到越来越多的关注，目前研究的方向主要在生物氧化适用的范围、生物氧化机理及氧化细菌的功能培养、生物氧化工业应用基础的研究。

1.3.1 生物氧化适用范围研究

自然界中，细菌的滋生无处不在，而由于在各种不同环境下生存的细菌对不同条件的耐受能力的不同，不同的细菌能够应用于不同的目的。到目前，生物氧化（浸出）技术在矿业资源、能源和环保领域的研究涵盖了相当宽的范围，如从铜矿石中生物浸出提铜、石英砂生物除铁、黄铁矿烧渣生物脱硫、锰结核生物浸出和锰矿石生物脱磷、金矿石生物氧化提金、银矿石生物氧化提银、铀矿石生物浸出提铀、钴精矿生物浸出提钴、镍矿石生物浸出提镍、铝土矿生物脱钙和铁、方铅矿的生物浸出、闪锌矿的生物浸出、钼矿石的生物浸出提钼、从矿石和废弃的半导体材料中生物浸出镓、辉铋矿生物氧化、锂辉石中生物浸出提锂、碲化物的生物浸出、从钒矿物和工业用过的催化剂中生物浸出回收钒、辉铋矿中生物浸出提取铋、锆矿物中生物浸出提锆、硫化镉矿石中生物浸出提取镉、矿石中生物氧化提取铂族元素、高岭土生物增白、氧化矿和硫化矿（如方解石、赤铁矿、氧化铝、石英、黄铁矿等）的浮选中生物的影响、煤的生物脱硫、石油中喹啉衍生物的生物降解、工业废水的生物氧化处理、矿山酸性废水生物处理、海港沉积物及废渣的生物处理、湿地处理技术、从污染的沉积物中回收重金属等。

1.3.2 细菌的培养及生物氧化机理研究

细菌的培养和氧化机理的研究一直是矿冶生物技术研究的重点之一，近年来，大量的学者和矿业、冶金工作者在这方面做了许多工作，取得了大量的研究成果。如对氧化亚铁硫杆菌耐温菌

株的研究；浮选药剂对氧化亚铁硫杆菌的影响；重金属离子对氧化亚铁硫杆菌的 Fe^{2+} 氧化能力的影响；金属离子对氧化亚铁硫杆菌生长活性的影响；硫化叶菌氧化黄铜矿过程中金属离子的影响；采用细菌氧化难处理金矿石，再还原生成的硫酸盐，生成二硫化物，利用二硫化物作为浸出剂溶解金、银； Ag^+ 对生物氧化过程的影响；不同能源的细菌培养研究；细菌对重金属离子耐受程度的研究；嗜热细菌在不同矿浆浓度下的氧化过程的研究； As^{3+} 和 As^{5+} 对细菌氧化过程的影响；细菌对黄铁矿浮选的影响；嗜中温和嗜热细菌在硫化矿氧化中的作用；嗜热菌种的选育；嗜热和极嗜热细菌在硫化矿物氧化中的作用；细菌预处理分离浮选菱镁矿；硫化矿尾矿库中细菌的作用；含钴锰铁矿的细菌浸出研究；细菌在方铅矿和闪锌矿浸出中的行为研究；细菌浸出机理与浸出动力学模型的研究； Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 在细菌氧化过程中的作用；细菌浸出的电化学机理研究；细菌对复杂硫化矿浸出的研究；嗜中温和嗜热细菌对含有难处理硫砷铜矿的混合硫化铜矿物的浸出研究；生物浸出过程的热力学研究；细菌对硫脲适应能力的研究；溶液流量对细菌氧化的影响；在活性炭存在下氧化亚铁硫杆菌的行为；嗜酸异养菌对硫化矿的生物浸出作用研究；海底锰结核的生物浸出研究等。

1.3.3 生物氧化（浸出）技术工业应用基础研究

随着生物氧化（浸出）技术研究的进展，在工业应用上的前期研究工作也在进行。现在，生物氧化（浸出）技术的应用基础研究主要有生物氧化反应器的研究、矿浆浓度对嗜热细菌和嗜中温细菌氧化过程的影响、生物堆浸中各种因素的影响、细菌浸出工艺参数的研究。到目前，生物氧化（浸出）技术在铜、金、铀、钴等金属的提取上已经实现了工业化。随着生物氧化（浸出）技术研究的不断发展，在锌、镍金属的提取上已进行了工业规模的试验，即将进入工业规模生产。在冶金工业废水处理上，生物氧化技术在 1989 年就已在工业上应用。

1.3.4 工业上生物氧化（浸出）的方法

工业上采用生物氧化（浸出）工艺处理目的矿物的方法主要有以下几种：搅拌氧化、堆浸、槽浸、废石堆浸、就地溶浸。

1.3.4.1 搅拌氧化（浸出）

采用针对生物氧化过程制作的带搅拌和充气装置的槽子作为反应器，对目的矿物进行氧化。该种方式投资高，成本高，要求控制水平高，操作难度大，但是同另外几种氧化方式相比较，该种方式效率最高，综合效益好。因此，该种方式适用于经济价值高的金属的回收。到目前为止，该种方式在工业上的应用仅限于难处理金精矿的生物氧化预处理和钴精矿生物浸出提取钴。对铜精矿的生物搅拌浸出，目前已进入工业试验阶段。

1.3.4.2 原矿堆浸（氧化）

对破碎后的原矿堆浸或制粒堆浸，对目的矿物进行氧化。该种方式投资少，成本低，适用于对品位较低的原矿中的有用金属的回收，但其对有用金属的回收率较低。堆浸方式是目前应用规模最大的浸出方式，特别在原矿品位较低的硫化铜矿石的回收上大都采用了堆浸方式。此外，目前世界上唯一的一家对原矿采用生物氧化预处理提金的矿山——Newmont 矿山公司也是采用了堆浸方式，而目前 GeoBiotics 生物氧化工艺也是采用将精矿包裹到均匀粒状载体表面堆浸的方式处理含砷金精矿。

1.3.4.3 槽浸

槽浸是将被浸的物料在处理过程中部分或全部浸没于溶液中，从而使有用金属浸出的方式。该种方式主要用于处理以前的选矿的尾矿，这些尾矿中所含的有用金属在当时或是由于技术原因，或是由于经济上的原因而没有被回收，现在却可以经济地回收。由于生物氧化对环境的要求，生物氧化槽浸只能处理这些尾矿中的粗砂部分，以便于氧化条件的控制。

1.3.4.4 废石堆浸

废石堆浸是指有用金属含量非常低的采矿废石堆浸，即使不

人工利用, 自然条件也会使其产生生物氧化, 产生酸性废水并危害环境。废石堆浸方式基本与原矿堆浸相同, 但原矿堆浸需倒堆, 而废石堆浸不必倒堆。如我国的德兴铜矿即利用生物浸出技术, 采用堆浸来处理露天剥离出的含铜废石 (含铜 0.09%)。

1.3.4.5 就地溶浸

采用生物浸出方式就地处理破碎过的矿石而不必把开采的矿石运到地表进行处理, 但此种方法只适用于矿体下面有天然的不透水层、无严重破碎及断层的场合, 以避免溶液中的有用金属泄漏损失或溶液中的有毒物质污染地下水。该方式有利于即将开采完的老矿山。如我国的中条山金属公司即采用了就地溶浸方式回收铜。

参考文献

- 1 Henry L Ehrlich. Past, present and future of biohydrometallurgy. In: Antonio Ballester, Ricardo Amils, eds. Biohydrometallurgy and the Environment toward the Mining of 21st Century. Netherlands: Elsevier Science B. V., 1999. 3~12
- 2 《浸矿技术》编委会. 浸矿技术. 北京: 原子能出版社, 1994. 417~506
- 3 James A Brierley. Expanding role of microbiology in metallurgical processes. Mining Engineering, 2000, 52(11): 49~53
- 4 Mitsubishi. Copper expected to improve in 2001. Mining Engineering, 2001, 54(4): 13~17
- 5 杨显万, 邱定蕃. 湿法冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 318~366
- 6 Henry A Schnell. Bioleaching of copper. In: Douglas E Rawlings, eds. Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes. USA: Springer-Verlag and Landes Bioscience, 1997. 21~43
- 7 Styriakova I, Styriak I, Kraus I, et al. Biodestruction and deferritization of quartz sands by Bacillus species. Minerals Engineering, 2003, 16: 709~713
- 8 冯雅丽, 李浩然. 黄铁矿烧渣微生物脱硫. 北京科技大学学报, 2002, 24(2): 216~218
- 9 Abha Kumari, Natarajan K A. Development of a clean bioelectrochemical process for leaching of ocean manganese nodules. Minerals Engineering, 2002, 15: 103~106