

金川铜镍硫化物精矿中有价金属分离实验研究

崔兴兰¹, 刘玉强², 鲁安怀¹, 王少华², 王玲³, 李艳¹, 王长秋¹

(1. 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871;
2. 金川集团有限公司, 甘肃金昌 737104; 3. 河北联合大学矿业工程学院, 河北唐山 063009)

摘要: 本文以金川铜镍硫化物精矿为研究对象, 对比研究了 *A. f.* 菌浸出与硫酸酸溶浸出对铜镍硫化物精矿中有价金属 Co、Ni 和 Cu 的提取效果。为了进一步优化硫化物精矿中有价金属 Co、Ni 和 Cu 浸出效果, 考察了微生物-硫酸浸出与硫酸-微生物浸出对精矿中 Co、Ni 和 Cu 提取的影响。结果表明: Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 微生物-硫酸浸出率可分别达到 85.05%、98.32% 和 95.31%。微生物-硫酸浸出加速了硫化物矿物的溶解, 促进了硫化物矿物中有价金属 Co、Ni、Cu 的浸出, 大大提高了有价金属 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的浸出率。

关键词: 嗜酸性氧化亚铁硫杆菌; 浮选硫化物精矿; 有价金属; 微生物浸出; 酸溶浸出;

中图分类号: P579; P618

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)06-0865-08

An experimental study of the extraction of valuable metals from Jinchuan copper-nickel sulfide concentration

CUI Xing-lan¹, LIU Yu-qiang², LU An-huai¹, WANG Shao-hua², WANG Ling³, LI Yan¹
and WANG Chang-qiu¹

(1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737104, China; 3. College of Mining Engineering, Hebei United University, Tangshan 063009, China)

Abstract: In this paper, the Jinchuan copper-nickel sulfide flotation concentrates were studied to compare the Co, Ni and Cu extraction results of sulfuric acid leaching process and *A. f.* leaching process. Further enhancement of metals leaching rates was achieved by bio-chemical leaching and chemical-bioleaching. The results showed that the bio-chemical leaching rates of Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} reached 85.05%, 98.32% and 95.31%, respectively. The combination of first bioleaching process and the following chemical acid leaching process facilitated the dissolution of the sulfide and strengthened the leaching effects of Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} from complex sulfide concentrate.

Key words: *Acidithiobacillus ferrooxidans*; sulfide concentration; valuable metals; bioleaching; acid leaching

金川铜镍硫化物多金属矿床是世界第三大硫化镍矿床, 是我国最大的镍钴生产基地 (Song *et al.*, 2009)。针对金川多金属共生铜镍硫化物矿石中 Co、Ni、Cu 金属提取, 往往采用常规选-冶联合法来进行处理, 即先通过浮选得到硫化物精矿再采用火

法冶炼工艺进行有价金属的提取 (温德清等, 2001)。针对低品位硫化物矿石, 火法冶炼的方法无疑提高了生产成本、增加了能量消耗且会带来二氧化硫等污染 (Winkel *et al.*, 2007)。而随着湿法冶金技术的发展和环境保护要求的提高, 湿法冶金工艺已在

收稿日期: 2015-03-18; 修订日期: 2015-10-12

作者简介: 崔兴兰 (1985-), 女, 博士研究生, 环境矿物学与矿物材料方向, E-mail: cxl-cxl0521@163.com; 通讯作者: 鲁安怀 (1962-), 男, 教授, E-mail: ahlu@pku.edu.cn

投资、生产成本、多金属共生的复杂矿石、综合利用等方面占据了优势(Pivovarova *et al.*, 2010)。

湿法冶金方法中,化学酸溶浸出因具有对矿石品位要求低、循环利用率高、浸出液后续处理较容易等优点而被广泛应用。酸溶浸出过程中应用的酸的种类丰富,包括硫酸、盐酸等无机酸(Canterford, 1978; Panias *et al.*, 1996),以及柠檬酸、草酸等有机酸(Whittington and Muir, 2000; Ambikadevi and Lalithambika, 2000),可以浸出硅酸盐、氧化物以及硫化物矿物中的金属元素(Senanayake and Das, 2004; McDonald and Whittington, 2008)。在常压条件下,酸溶浸出工艺对硫化物矿物的浸出率较低,通常需要加入氧化剂或者引入微生物来提高硫化物矿物的浸出效率(Panias *et al.*, 1996; Brierley and Brierley, 2001; Cameron *et al.*, 2009)。兼顾有价金属的回收成本,采用廉价的微生物浸出方法也不失为一种在实际工程应用中可提高硫化物矿物中有价金属酸溶浸出效率的有效方法。

微生物浸出具有成本低、环境友好、浸出率高等特点(Suzuki, 2001; Rohwerder *et al.*, 2003; Santos *et al.*, 2006)。嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*, 简称 *A. f.*)广泛应用于硫化物矿物的浸矿领域,尤其针对难浸出的硫化物矿物如黄铁矿、黄铜矿等(Rohwerder *et al.*, 2003; Córdoba *et al.*, 2008; Watling, 2008; Koleini *et al.*, 2011)。Singer 等(1970)曾通过对黄铁矿的实验研究指出,黄铁矿在酸的作用下氧化分解速率很慢,而在 *A. f.* 菌的作用下,其氧化速率可以提高 106 倍。Ke 等(2006)针对含镍的磁黄铁矿进行了微生物浸出实验研究,在 pH 值为 2.0, 反应温度为 30℃ 条件下, *A. f.* 菌对磁黄铁矿中镍的浸出率可达 88%。Cameron 等(2013)利用驯化后的 *A. f.* 菌对加拿大不同区域含镍硫化物矿物进行了微生物浸出实验,研究表明 pH 值对矿物中金属 Ni 的浸出影响较大,在 pH 值为 2 时浸出率最高均可达到 80% 以上。Ahmadi 等(2010)在利用 *A. f.* 菌浸出黄铜矿过程中加入黄铁矿,利用黄铁矿与黄铜矿的静电势的不同可形成原电池发生原电池反应,与单纯微生物浸出相比 Cu 的浸出率提高了 35%,加速了黄铜矿的微生物浸出。前人研究表明, *A. f.* 菌对硫化物矿物的氧化分解作用明显。而金川铜镍硫化物精矿中含有大量的黄铁矿、磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿等硫化物矿物,因此可以通过微生物对硫化物矿物的

氧化分解作用来加速其中有价金属的浸出。

目前,对于硫化物精矿有价金属的提取方法仅局限于单纯的微生物浸出与化学酸溶浸出,将微生物浸出与化学浸出相结合的方法还未进行系统的研究。本研究对金川硫化物精矿分别进行了 *A. f.* 菌直接浸出与硫酸酸溶浸出实验,比较了两种浸出过程有价金属 Co、Ni、Cu 的提取效率,在此基础上将微生物浸出与硫酸浸出相结合以进一步优化有价金属浸出方法,探讨了不同浸出过程对硫化物精矿中有价金属 Co、Ni、Cu 的浸出规律,为复杂硫化物精矿中重金属的回收利用提供了新的思路与途径。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

实验样品为金川集团公司铜镍矿石浮选后的硫化物精矿。硫化物精矿经过玛瑙研钵研磨,经 200 目筛(74 μm)得到筛下样品以进行后续浸出实验。筛下矿物样品进行 *A. f.* 菌浸出前,需在 121℃ 及 0.1 MPa 高压蒸汽灭菌锅中灭菌 20 min 以避免其他微生物污染(Karan *et al.*, 1996)。

实验所用 *A. f.* 菌为化能自养革兰氏阴性菌,好氧嗜酸,以 CO_2 为碳源, NH_4^+ 为氮源,通过氧化 Fe^{2+} 、元素 S 以及还原态化合物等来获得生命过程所需的能量,最适生长温度为 30℃, pH 值为 2, 常见于矿山环境酸性矿坑水中(Barron and Luecking, 1990)。本文所用的菌种由南京大学内生金属矿床成矿机制国家重点实验室提供。实验所用 9 K 培养基(Silverman and Lindgren, 1959)按如下方法配置:准确称取 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.15 g/L、 K_2HPO_4 0.05 g/L、 KCl 0.05 g/L、 MgSO_4 0.15 g/L、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 g/L,用 1.8 mol/L 硫酸调节 pH 值到 2,放置在高压灭菌锅中灭菌,得到无铁培养基,将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 用 0.22 μm 微孔滤膜过滤除菌后,加入上述经过高温灭菌的无铁培养基溶液中使得 Fe^{2+} 浓度为 22.5 g/L,得到 9 K 培养基。实验中菌液接种体积比为 10%, 30℃ 恒温培养。实验所用化学试剂均为分析纯(北京化学试剂公司)。

1.2 实验方案与分析方法

1.2.1 实验方案

酸溶浸出过程以硫酸为浸出剂。酸溶浸出实验条件(王玲等, 2013):实验过程中 4 mol/L 硫酸与样品按 6:1 的液固比(mL/g)混合置于 50 mL 离心管

中,在 90℃ 条件下以 150 r/min 的转速于 DSHZ-300A 水浴恒温振荡器中反应 1~10 h,以进行酸溶浸出实验,测得溶液中 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的酸浸浓度。

微生物浸出过程中,将实验菌株 *A. f.* 菌培养至对数期,细菌接种率(V/V)为 10%,液固比(mL/g)为 25:1,并配以空白实验(不接种菌)。*A. f.* 菌以及未加入 *A. f.* 菌的 9 K 空白培养基均与金川硫化物精矿分别作用 1~20 d,分别测得 *A. f.* 菌与空白培养基浸出后溶液中 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的浓度。此过程为 9 K 浸出与 *A. f.* 菌浸出反应阶段。9 K 浸出与 *A. f.* 菌浸出反应可以说明 *A. f.* 菌对硫化物精矿中提取有价金属的影响与效果。

微生物-硫酸浸出过程中,*A. f.* 菌以及未加入 *A. f.* 菌的 9 K 空白培养基与硫化物精矿分别作用 1~20 d,作用后的样品于 30℃ 烘箱中烘干 48 h,烘干后样品与 4 mol/L 硫酸按 6:1 的液固比(mL/g)混合置于 50 mL 离心管中,在 90℃ 条件下于 DSHZ-300A 水浴恒温振荡器中反应 6 h 进行酸溶浸出实验,测得溶液中 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 的酸浸浓度。此过程为 9 K-硫酸酸溶浸出与微生物-硫酸酸溶浸出阶段。9 K-硫酸酸溶浸出与微生物-硫酸酸溶浸出反应可以说明在未加入 *A. f.* 菌的 9 K 空白实验组与加入 *A. f.* 菌实验组作用后,硫酸酸溶浸出作用对硫化物精矿中提取有价金属的影响与效果。

硫酸-微生物浸出过程中,硫化物精矿与 4 mol/L 硫酸按 6:1 的液固比(mL/g)混合置于 50 mL 离心管中,在 90℃ 条件下以 150 r/min 的转速于 DSHZ-300A 水浴恒温振荡器中反应 6 h,反应后的样品于 30℃ 烘箱中烘干 48 h。烘干后样品与 *A. f.* 菌以及未加入 *A. f.* 菌的 9 K 空白培养基分别作用 1~7 d。此过程为硫酸-9 K 浸出与硫酸-微生物浸出阶段。硫酸-9 K 浸出与硫酸-微生物浸出反应可以说明在硫酸酸溶浸出作用后,*A. f.* 菌浸出作用对硫化物精矿中提取有价金属的影响与效果。

1.2.2 离子浸出率计算

硫化物精矿中 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 含量经过 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 联合消解后利用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)(Leeman-profile, 美国)测得。 $\text{HCl-HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 联合消解方法如下:取 0.25 g 样品置于 50 mL PTFE 烧杯中,滴入少量水将其润湿,加入 15 mL HCl ,盖上聚四氟乙烯表面皿,放置于 DFD-700 数显电热板上在 150℃ 条件下

加热。煮沸 20~30 min 后,用水吹洗并取去表面皿,向烧杯中加入 5 mL HNO_3 ,盖上表面皿加热煮沸 1 h,用水吹洗并取去表面皿,继续加热,蒸发至 10 mL 左右。在烧杯中加入 15 mL HF 与 1 mL HClO_4 ,盖上表面皿,加热 1~2 h 后,用水吹洗并取下表面皿,继续加热 2 h,蒸至白烟冒尽。用水吹洗杯壁再加 5 滴 HClO_4 ,蒸至白烟冒尽。向烧杯中加入 3.5 mL 高纯水与 3.5 mL HCl ,加热浸取,冷却,移入 100 mL 容量瓶中,定容后得到矿物消解后溶液。所用酸均为北京试剂公司分析纯的浓酸,消解过程中每个样品均有 1 个平行样品,测试结果取平均值。

利用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测得 *A. f.* 菌处理过程中离子浸出量以及 *A. f.* 菌处理后矿物再经过硫酸浸出的离子浸出量、硫化物精矿酸浸离子浸出量、酸溶处理后再经过 *A. f.* 菌浸出的离子浸出量,从而得到硫化物精矿微生物浸出率、微生物-酸溶浸出率、酸溶浸出率以及酸溶-微生物浸出率。

1.2.3 矿物组成测试

硫化物精矿以及经过不同浸出过程后的矿物样品经 30℃ 烘干后在上海光源 14B 线站进行 XRD 测试。束线能量 10 keV,束线电流 240 mA,波长 1.239 8 Å,样品距离 CCD135 mm,束斑尺寸 150 μm × 150 μm 。样品固定于 3M 胶带进行测试,采集空白胶带的衍射图谱用于扣除背景。得到的衍射图谱经过 Fit2D 与 datalab 软件转化处理后进行物相分析。

1.2.4 硫化物矿物电子探针分析

硫化物精矿样品与环氧树脂混合,粘在玻璃片上,制成 0.03~0.04 mm 厚的光薄片,经过抛光后在光学显微镜下进行观察,寻找和圈定代表性硫化物矿物,对其化学成分利用电子探针 X 射线微区分析(Electron Probe X-ray Microanalysis, EPMA)测定,实验在中南大学地球科学与信息物理学院电子探针实验室完成,仪器型号为 EPMA-1720 型(日本岛津公司);分析条件:加速电压 15 kV,束流 10 nA。束斑直径:最小值,ZAF 修正法,标样采用美国 SPI 公司标样。

2 结果与讨论

2.1 硫化物精矿矿物学特征

金川集团公司铜镍矿石浮选后硫化物精矿 XRD

测试结果见图1。硫化物精矿中主要包含镍黄铁矿、磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿等硫化物矿物,磁铁矿等氧化物矿物以及辉石、透闪石、蛇纹石等硅酸盐矿物。ICP-AES测得硫化物精矿中Co、Ni、Cu含量分别为0.21%、13.15%、7.75%。

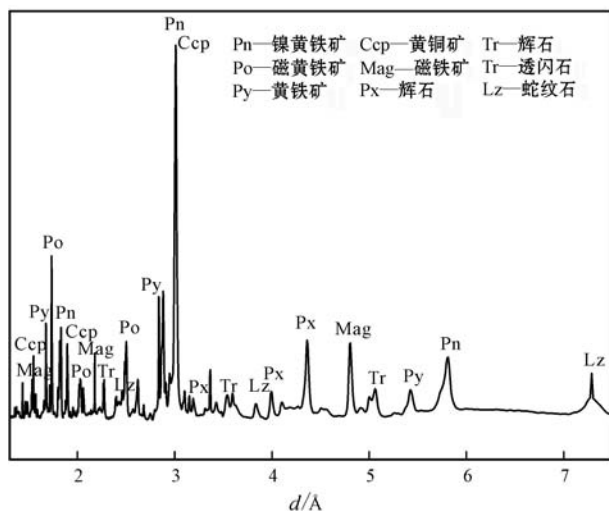


图1 硫化物精矿 XRD 分析

Fig. 1 XRD pattern of complex sulfide concentrates

为了研究硫化物精矿中有价金属Co、Ni、Cu在硫化物矿物中的分布,对精矿中硫化物矿物进行了EPMA测试,同时针对硫化物矿物利用原子-分子计算法计算出硫化物矿物晶体化学式,硫化物矿物EPMA结果与硫化物矿物晶体化学式如表1、表2。精矿中Co、Ni、Cu主要以硫化物矿物的形式存在,Co主要赋存于镍黄铁矿中,同时也分布于磁黄铁矿、黄铁矿和黄铜矿中($<0.7\%$);Ni主要存在于镍黄铁矿中($>35\%$),也有少量以类质同像的形式存在于磁黄铁矿和黄铁矿中($<0.3\%$);Cu主要存在于黄铜矿中($>33\%$),同时作为微量元素存在于磁黄铁矿和黄铁矿中($<0.3\%$)。

2.2 微生物浸出与硫酸浸出硫化物精矿

2.2.1 A. f. 菌浸出

A. f. 菌直接浸出硫化物精矿中金属Co、Ni、Cu的提取结果见图2。通过A. f. 菌与硫化物精矿作用不同时间的实验研究发现,随着A. f. 菌与硫化物精矿作用时间的延长,Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺浸出率均呈现先增加后降低的趋势,反应10 d时,Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺浸出率均达到最高值,分别达到72.40%、85.42%

表1 硫化物精矿中硫化物矿物电子探针分析结果

$w_B/\%$

Table 1 EPMA of the sulfide minerals in complex sulfide concentrates

编号	矿物	Co	Ni	Cu	Fe	S	Cr	Se	Pb	Zn	Total
1	镍黄铁矿	0.68	35.46	0.00	33.01	32.37	0.02	0.01	0.10	0.00	101.65
2	镍黄铁矿	0.63	35.01	0.00	31.74	33.14	0.04	0.03	0.03	0.00	100.62
3	镍黄铁矿	0.65	35.12	0.00	32.93	33.12	0.02	0.02	0.03	0.00	101.89
4	磁黄铁矿	0.05	0.06	0.14	58.93	41.24	0.06	0.03	0.06	0.05	100.62
5	磁黄铁矿	0.04	0.27	0.33	58.97	39.32	0.03	0.03	0.09	0.06	99.14
6	磁黄铁矿	0.05	0.23	0.18	58.95	40.43	0.05	0.03	0.07	0.02	100.01
7	黄铁矿	0.05	0.01	0.02	47.03	52.78	0.06	0.02	0.16	0.00	100.13
8	黄铁矿	0.09	0.00	0.05	47.02	52.86	0.05	0.04	0.13	0.00	100.24
9	黄铁矿	0.06	0.04	0.08	47.03	52.77	0.06	0.00	0.18	0.00	100.22
10	黄铜矿	0.03	0.00	33.63	30.12	34.38	0.00	0.00	0.02	0.00	98.18
11	黄铜矿	0.09	0.00	33.53	30.07	34.45	0.00	0.00	0.01	0.00	98.15
12	黄铜矿	0.06	0.00	33.58	30.14	34.42	0.00	0.00	0.02	0.00	98.22

表2 硫化物精矿中硫化物矿物晶体化学式

Table 2 Chemical formulae of sulfide minerals in complex sulfide concentrates

编号	矿物	化学式
1	Pentlandite	(Ni _{4.595} Fe _{4.495} Co _{0.088} Pb _{0.004}) _{9.182} S ₈
2	Pyrrhotite	(Fe _{0.851} Cu _{0.004} Ni _{0.004}) _{0.859} S
3	Pyrite	(Fe _{1.022} Cu _{0.002} Co _{0.002} Pb _{0.001}) _{1.027} S ₂
4	Chalcopyrite	(Cu _{0.970} Fe _{0.999} Co _{0.001}) _{1.970} S ₂

和78.48%。10 d后,Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺浸出率逐渐下降直至稳定在70%、80%、70%。与A. f. 菌浸出

过程相比较,反应3 d时,9 K浸出率与A. f. 菌浸出率差别不大,随着浸出时间延长Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺9 K浸出率远低于A. f. 菌浸出率,反应10 d时,Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺浸出率均低于50%。原因在于9 K培养基为酸性体系,溶液中的少量的Fe²⁺可被溶解氧化为Fe³⁺。硫化物矿物即可被9 K培养基中Fe³⁺离子氧化生成Fe²⁺和S,促进硫化物矿物中Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺浸出。随着溶液中Fe³⁺的不断消耗,矿物溶解速率降低,Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺浸出缓慢

直至停止(Vilcaez *et al.*, 2008)。而 *A. f.* 菌浸出包括 *A. f.* 菌直接接触作用与 Fe^{3+} 的间接作用, 其中 Fe^{3+} 的间接作用为硫化物矿物氧化的主要作用(Lu *et al.*, 2006)。首先, *A. f.* 菌将溶液中 Fe^{2+} 离子直接氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 氧化硫化物矿物形成单质 S, 并释放 Fe^{2+} 离子, 此时环境中的 *A. f.* 菌再迅速将生成的 Fe^{2+} 离子和单质 S 氧化为 Fe^{3+} 和 H_2SO_4 , 从而形成一个连续的循环氧化过程, 加速矿物氧化直至反应完全(Tu *et al.*, 2013), 同时这种酸性环境下也会促使辉石等硅酸盐矿物溶解(王武名等, 2005)。随着浸出时间的延长, 矿物中浸出的离子可能会与 SO_4^{2-} 形成黄钾铁矾等矾类矿物, 这些矾类物质易吸附 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 重金属离子或这些重金属离子易与其共沉淀形成新的矿物使得浸出率降低使得浸出率降低(Yang *et al.*, 2008)。

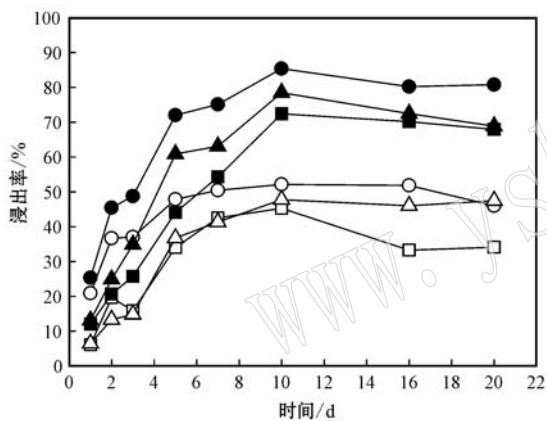


图2 *A. f.* 菌作用硫化物精矿不同时间 Co^{2+} (□, ■)、 Ni^{2+} (○, ●) 和 Cu^{2+} (△, ▲) 浸出率

Fig. 2 Leaching rates of Co^{2+} (□, ■), Ni^{2+} (○, ●) and Cu^{2+} (△, ▲) by bioleaching treatment

空白与实心符号分别代表不接种微生物的空白培养基的浸出过程与接种微生物的浸出过程

Open and closed symbols indicate the sterilized and inoculated runs, respectively

A. f. 菌浸出过程中, Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 离子浸出率有所差别, Ni^{2+} 浸出率最高, Cu^{2+} 浸出率次之, Co^{2+} 浸出率最低。其中, Ni 主要存在于镍黄铁矿中, Cu 主要赋存于黄铜矿中, 而 Co 含量较低且存在形式相对复杂, 不仅存在于镍黄铁矿中, 同时存在于黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿中(表1), 而黄铁矿与黄铜矿具有较高的晶格能, 不利于金属的浸出(Wang, 2005; Zeng *et al.*, 2010)。此外, 当不同硫化物矿物在酸性溶液中相互接触时, 它们可形成原电池。

在原电池反应中, 具有较高静电势的矿物(或部位)会充当阴极而受到保护, 而静电势较低的矿物(或部位)会充当阳极, 并且加速其溶解(Koleini *et al.*, 2011)。硫化物精矿中硫化物矿物静电势次序依次为磁黄铁矿 < 镍黄铁矿 < 黄铜矿 < 黄铁矿(Norris *et al.*, 2010; Mo *et al.*, 2012)。与磁黄铁矿和镍黄铁矿相比, 黄铁矿与黄铜矿具有更高的静电势, 因此 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 浸出率均低于 Ni^{2+} 浸出率。

2.2.2 硫酸浸出

4 mol/L H_2SO_4 在 90℃ 高温条件下与硫化物精矿反应 1~10 h 之后, 得到硫酸酸溶浸出率。硫酸浸出硫化物精矿结果如图 3 所示。硫酸浸出硫化物精矿中 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 离子浸出率与 *A. f.* 菌浸出规律一致, Ni^{2+} 浸出率最高, Cu^{2+} 浸出率次之, Co^{2+} 浸出率最低。硫酸浸出 6 h, Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 离子浸出率可分别达到 30.23%、40.91% 和 33.64%。随着浸出时间的延长, Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 浸出率趋于稳定。与 *A. f.* 菌浸出硫化物精矿结果相比较, 4 mol/L H_2SO_4 在 90℃ 反应 6 h Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 离子浸出率远低于 *A. f.* 菌浸出 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 浸出率(图 2)。前人研究发现, 镍黄铁矿与磁黄铁矿静电势较低, 在 pH < 5 时均可以浸出, 而黄铜矿由于其晶格能较高, 仅在极酸性条件(pH < 2)及高温的条件下才易溶解, 因此, 4 mol/L H_2SO_4 在 90℃ 下浸出硫化物精矿有利于其中磁黄铁矿、镍黄铁矿以及黄铜矿等矿物的溶解(Rodríguez *et al.*, 2003), 从而促进硫化物精矿中 Co、Ni 和 Cu 的浸出。而 4 mol/L H_2SO_4 在 90℃ 高

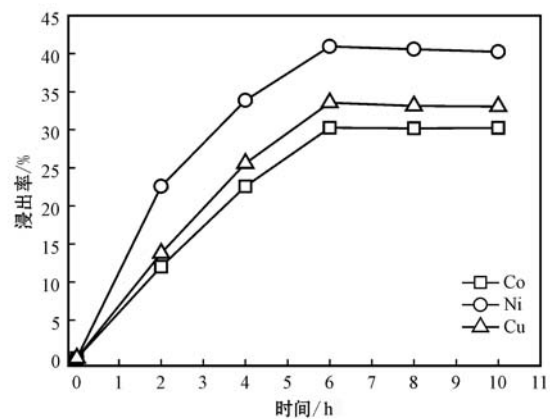


图3 硫酸浸出硫化物精矿中 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 硫酸浸出率

Fig. 3 Leaching rates of Co^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} in the complex sulfide concentrate by sulfuric acid leaching treatment

温条件下浸出仍低于 *A. f.* 菌浸出,充分说明酸溶浸出工艺对硫化物矿物的浸出率较低, *A. f.* 菌对硫化物矿物浸出效果明显(Cameron *et al.*, 2009; Koleini *et al.*, 2011)。

2.3 微生物浸出与硫酸酸溶浸出后硫化物精矿矿物学特征

硫化物精矿经过不同浸出过程后的 XRD 图谱如图 4 所示。与硫化物精矿相比,镍黄铁矿、磁黄铁矿、黄铁矿以及黄铜矿经过硫酸浸出、9 K 培养基浸出与 *A. f.* 菌浸出后,特征峰存在变宽与消失的趋势,使得硫化物矿物中 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 得以浸出(图 2)。 *A. f.* 菌浸出硫化物精矿后,由于浸出体系为 pH 值为 2 的酸性环境,蛇纹石、辉石、磁铁矿在酸性环境下溶解,并出现较为明显的黄钾铁矾 $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ 特征峰,说明 *A. f.* 菌浸出过程中,硫化物矿物中还原态的硫被氧化成为 SO_4^{2-} ; 9 K 培养基浸出后矿物出现了单质 S 的特征峰,说明在 9 K 浸出过程中硫化物矿物被氧化生成了单质 S,这与微生物浸出实验结果一致(图 2)。4 mol/L 硫酸在 90℃ 浸出 6 h 后,蛇纹石与辉石消失,出现单质硫,黄钾铁矾 $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ 以及水铁矾 $FeSO_4 \cdot H_2O$ 的特征峰,说明硫酸浸出过程中,硫化物矿物中还原态的硫被氧化为单质 S 和 SO_4^{2-} (王玲等, 2013)。在微生物浸出与硫酸浸出过程中,次生矿物的生成也说明硫化物矿物存在着不同程度的氧化(Baron and Palmer, 1996)。

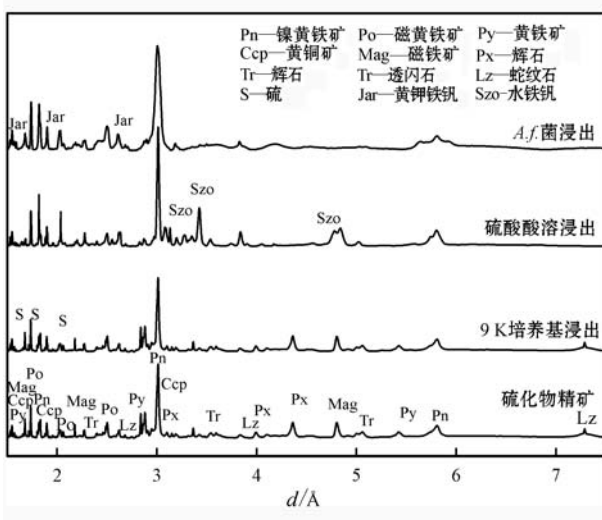


图 4 硫化物精矿不同浸出过程后 XRD 分析

Fig. 4 XRD patterns of sulfide concentrates after different leaching processes

2.4 微生物-硫酸与硫酸-微生物浸出硫化物精矿

为了优化浸出过程,对微生物与硫酸联合浸出实验进行了探索与研究。由于在微生物浸出与硫酸浸出过程中生成的次生矿物对进一步的浸出有所影响,因此有必要对联合浸出的次序进行研究。因此,对微生物-硫酸浸出与硫酸-微生物浸出两种浸出过程进行探索,以确定更优的浸出过程。

2.4.1 微生物-硫酸浸出

微生物-硫酸浸出过程中,硫化物精矿与 *A. f.* 菌分别作用 1~20 d,浸出后样品再经过 4 mol/L 硫酸在 90℃ 条件下反应 6 h。微生物-硫酸浸出结果如图 5 所示,微生物浸出 10 d 后 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 浸出率分别达到 72.40%、85.42% 和 78.48% (图 2),微生物浸出后样品再经过硫酸浸出后 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 浸出率明显增加到 85.05%、98.32% 和 95.31%。与单独硫酸浸出以及单独微生物浸出相比较,微生物-硫酸浸出率显著提高。硫化物精矿经过 *A. f.* 菌浸出后,可以回收部分的有价金属, *A. f.* 菌浸出后的硫化物精矿再经过硫酸浸出,可以对 *A. f.* 菌浸出后矿物进一步溶解。由于 *A. f.* 菌浸出后会生成黄钾铁矾等次生矿物(图 4), Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 易吸附于这些矿物上,或者与这些矿物共沉淀,使得浸出率降低,而这些矿物在 90℃、4 mol/L 硫酸浸出剂中可以溶解 (Rodríguez *et al.*, 2003), *A. f.*

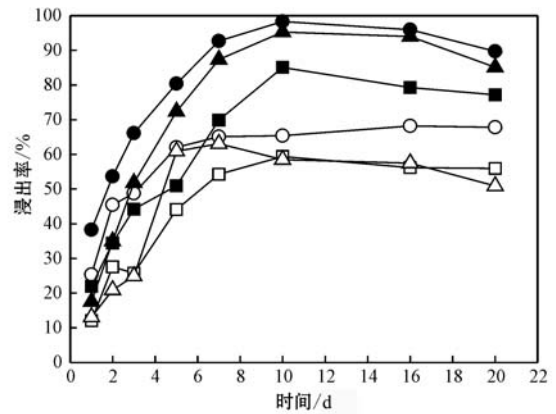


图 5 微生物-硫酸 Co^{2+} (□, ■), Ni^{2+} (○, ●) 和 Cu^{2+} (△, ▲) 浸出率

Fig. 5 Changes of leaching rates of Co^{2+} (□, ■), Ni^{2+} (○, ●) and Cu^{2+} (△, ▲) along with time by bio-chemical leaching treatment

空白与实心符号分别代表不接种微生物的空白培养基的浸出过程与接种微生物的浸出过程

Open and closed symbols indicated the sterilized and inoculated runs, respectively

菌浸出后在经过硫酸酸溶浸出不仅释放了吸附在次生矿物表面的金属离子,也使得硫酸与硫化物矿物继续接触从而加速硫化物矿物的溶解。因此,微生物-硫酸浸出可以促进硫化物矿物进一步的溶解并提高 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 浸出率。

2.4.2 硫酸-微生物浸出

硫酸-微生物浸出过程中,硫化物精矿首先与 4 mol/L 硫酸在 90℃ 条件下反应 6 h,反应后的样品再经 *A. f.* 菌浸出 1~7 d。硫酸-微生物联合浸出结果如图 6 所示,4 mol/L 硫酸在 90℃ 条件下反应 6 h(0 d 数据) Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 浸出率可分别达到 30.23%、40.91% 和 33.64%。随着微生物浸出时间延长浸出率缓慢增加,浸出 7 d 时 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 浸出率分别稳定在 37.36%、48.32% 和 36.57%。硫酸浸出后再经过 *A. f.* 菌浸出后, Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 浸出率并没有显著的提高。原因在于硫化物精矿经过硫酸浸出后会生成单质 S 以及水铁矾、黄钾铁矾等矾类物质(图 4),这些矿物附着于硫化物矿物表面,阻碍硫酸的进一步浸出。硫酸浸出后再经过 *A. f.* 菌浸出,这些次生矿物不仅阻止了微生物与矿物的进一步的接触,而且这些附着于表面的矿物中仅单质 S 是 *A. f.* 菌的能量来源,其他矿物均不利于微生物的生长,从而抑制微生物对矿物的进一步浸出。因此,硫酸浸出后再经过 *A. f.* 菌浸出硫化物精矿中有价金属的提取效率并没有得到增加(Yang *et al.*, 2008; Feng *et al.*, 2013)。

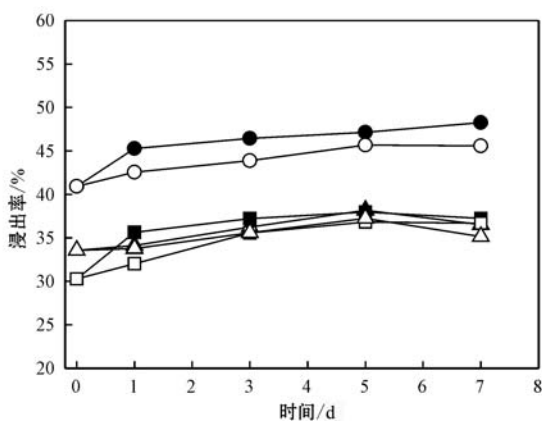


图 6 硫酸-微生物 Co^{2+} (□, ■)、 Ni^{2+} (○, ●) 和 Cu^{2+} (△, ▲) 浸出率

Fig. 6 Changes of leaching rates of Co^{2+} (□, ■), Ni^{2+} (○, ●) and Cu^{2+} (△, ▲) along with time by chemical-bioleaching treatment

空白与实心符号分别代表不接种微生物的空白培养基的浸出过程与接种微生物的浸出过程

Open and closed symbols indicate the sterilized and inoculated runs, respectively

3 结论

(1) *A. f.* 菌与硫化物精矿反应 10 d 后, Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 浸出率分别达到 72.40%、85.42% 和 78.48%。4 mol/L 硫酸在 90℃ 浸出硫化物精矿 6 h 后, Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 浸出率可分别达 30.2%、40.9% 和 33.6%。*A. f.* 菌 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 浸出率远高于硫酸酸溶浸出率。

(2) *A. f.* 菌浸出与硫酸浸出过程中,硫化物精矿中硫化物矿物均发生不同程度的氧化, *A. f.* 菌浸出过程中生成了黄钾铁矾等新的矿物,硫酸浸出过程中生成了单质 S、黄钾铁矾以及水铁矾等新的矿物。

(3) *A. f.* 菌与硫化物精矿反应 10 d 后再经过硫酸浸出 6 h, Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 浸出率可达 85.05%、98.32% 和 95.31%。微生物-硫酸浸出促进了硫化物矿物的进一步溶解,大大提高了 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 浸出率。

References

- Ahmadi A, Schafie M and Manafi Z. 2010. Electrochemical bioleaching of high grade chalcopyrite flotation concentrates in a stirred bioreactor[J]. *Hydrometallurgy*, 104: 99~105.
- Ambikadevi V R and Lalithambika M. 2000. Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite[J]. *Applied Clay Science*, 16: 133~145.
- Baron D and Palmer C D. 1996. Solubility of jarosite at 4~35℃ [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 185~195.
- Barron J L and Luecking D R. 1990. Growth and maintenance of *Thiobacillus ferrooxidans* cells[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 56(9): 2 801~2 806.
- Brierley J A and Brierley C L. 2001. Present and future commercial applications of biohydrometallurgy[J]. *Hydrometallurgy*, 59: 233~239.
- Cameron R A, Lastra R, Gould W D, *et al.* 2013. Bioleaching of six nickel sulphide ores with differing mineralogies in stirred-tank reactors at 30℃[J]. *Minerals Engineering*, 49: 172~183.
- Cameron R A, Lastra R, Mortazavi S, *et al.* 2009. Bioleaching of a low-grade ultramafic nickel sulphide ore in stirred-tank reactors at elevated pH[J]. *Hydrometallurgy*, 97: 213~220.
- Canterford J H. 1978. Leaching of some Australian nickeliferous laterites with sulphuric acid at atmospheric pressure[J]. *Proceedings of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, 265: 19~26.
- Córdoba E M, Muñoz J A, Blázquez M L, *et al.* 2008. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential[J]. *Hydrometallurgy*, 93: 88~96.

- Feng S S, Yang H L, Xin Y, *et al.* 2013. A novel and highly efficient system for chalcopyrite bioleaching by mixed strains of *Acidithiobacillus*[J]. *Bioresour. Technol.*, 129: 456~462.
- Karan G, Natarajan K and Modak J. 1996. Estimation of mineral-adsorbed biomass of *Thiobacillus ferrooxidans* by protein assay-some problems and remedies[J]. *Hydrometallurgy*, 42: 169~175.
- Ke J J and Li H M. 2006. Bacterial leaching of nickel-bearing pyrrhotite [J]. *Hydrometallurgy*, 82: 172~175.
- Koleini S M J, Aghazadeh V and Sandström A. 2011. Acidic sulphate leaching of chalcopyrite concentrates in presence of pyrite[J]. *Minerals Engineering*, 5: 381~386.
- Lu J J, Lu X C, Wang R C, *et al.* 2006. Pyrite surface after *Thiobacillus ferrooxidans* leaching at 30°C [J]. *Acta Geologica Sinica*, 3: 451~455.
- McDonald R G and Whittington B I. 2008. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part I Sulphuric acid technologies[J]. *Hydrometallurgy*, 91: 35~55.
- Mo X L, Lin H, Fu K B, *et al.* 2012. Influence factors of pyrite promotion on the bioleaching of chalcopyrite[J]. *J. Univ. Sci. Technol. Beijing*, 34: 761~768.
- Norris P R, Davis-Belmar C S, Nicolle J L C, *et al.* 2010. Pyrite oxidation and copper sulfide ore leaching by halo tolerant, thermotolerant bacteria[J]. *Hydrometallurgy*, 104: 432~436.
- Panias D, Taxiarchou M and Paspaliaris I. 1996. Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 42: 257~265.
- Pivovarova T A, Melamud V S, Savari E E, *et al.* 2010. Species and strain composition of microbial associations oxidizing different types of gold-bearing concentrates[J]. *Appl. Biochem. Microbiol.*, 46: 497~504.
- Rodríguez Y, Ballester A, Blázquez M L, *et al.* 2003. New information on the chalcopyrite bioleaching mechanism at low and high temperature[J]. *Hydrometallurgy*, 71: 47~56.
- Rohwerder T, Gehrke T, Kinzler K, *et al.* 2003. Bioleaching review part A: progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulphide oxidation[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63: 239~248.
- Santos L R G, Barbosa A F, Souza A D, *et al.* 2006. Bioleaching of a complex Nickel-iron concentrate by mesophile bacteria[J]. *Miner. Eng.*, 19: 1 251~1 258.
- Senanayake G and Das G K. 2004. A comparative study of leaching kinetics of limonitic laterite and synthetic iron oxides in sulphuric acid containing sulphur dioxide[J]. *Hydrometallurgy*, 72: 59~72.
- Silverman M P and Lundgren D G. 1959. Studies on the chemotrophic iron bacterium *Ferroplasma ferrooxidans*: An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields[J]. *Journal of Bacteriology*, 77: 642~647.
- Singer, P C and Stumm W. 1970. Acid mine drainage rate-determining step[J]. *Science*, 167: 1 121~1 123.
- Song X, Keays R R, Zhou M, *et al.* 2009. Siderophile and chalcophile elemental constraints on the origin of the Jinchuan Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit, NWChina[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(2): 404~424.
- Suzuki I. 2001. Research review paper- microbial leaching of metals from sulphide minerals[J]. *Biotechnology Advances*, 19: 119~132.
- Tu B W, Wang F Q, Li J, *et al.* 2013. Analysis of genes and proteins in *Acidithiobacillus ferrooxidans* during growth and attachment on pyrite under different conditions[J]. *Geomicrobiology*, 30: 255~267.
- Vilcaez J, Suto K and Inoue C. 2008. Bioleaching of chalcopyrite with thermophiles: temperature-ORP dependence [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 88: 37~44.
- Wang Ling, Liu Yuqiang, Lu Anhuai, *et al.* 2013. The characteristics of mineralogy and acid dissolution of Jinchuan nickel tailings[J]. *Earth Science Frontiers*, 20(3): 138~146(in Chinese).
- Wang S. 2005. Copper leaching from chalcopyrite concentrates[J]. *JOM*, 57: 48~51.
- Wang Wuming, Lu Anhuai, Tao Weidong, *et al.* 2005. The dissolution of tailings in sulfuric acid in the Jinchuan copper and nickel mine [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(6): 633~637(in Chinese).
- Watling H R. 2008. The bioleaching of nickel-copper sulfides[J]. *Hydrometallurgy*, 93: 70~88.
- Wen D Q, Wang Z H and Wang Y S. 2001. A study of the composition and the application of Jinchuan nickel ore flotation tailings[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 20(3): 198~202(in Chinese).
- Whittington B I and Muir D. 2000. Pressure acid leaching of nickel laterites: a review[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 527~600.
- Winkel L, Alxneit I and Sturzenegger M. 2007. New paths for a SO₂-free copper production[J]. *Miner. Eng.*, 20: 1 179~1 183.
- Yang X J, Zhang X X, Fan Y L, *et al.* 2008. The leaching of pentlandite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* with a biological-chemical process[J]. *Biochem. Eng. J.*, 42: 166~171.
- Zeng W M, Qiu G Z, Zhou H B, *et al.* 2010. Community structure and dynamics of the free and attached microorganisms during moderately thermophilic bioleaching of chalcopyrite concentrate[J]. *Bioresour. Technol.*, 101: 7 068~7 075.

附中文参考文献

- 王玲, 刘玉强, 鲁安怀, 等. 2013. 金川镍矿尾矿砂矿物组成特征与酸溶特性研究[J]. *地学前缘*, 20(3): 138~146.
- 王武名, 鲁安怀, 陶维东, 等. 2005. 金川铜镍矿床尾矿砂酸溶性实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 24(6): 633~637.
- 温德清, 王正辉, 王玉山. 2001. 金川镍矿浮选尾矿的物质组成及开发应用研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 20(3): 198~202.