

高硫高砷有色金属矿的生物选矿技术探讨

侯君一

新疆维吾尔自治区地质局哈密地质大队, 新疆 哈密 839000

[摘要]随着优质矿产资源日益减少,高硫高砷复杂矿的高效利用成为选矿领域的挑战。传统选矿方法成本高、污染大且回收率低,而生物选矿技术,尤其是生物浸出,凭借成本低、环境友好和操作简便等优势展现出良好前景。文章分析了浸矿微生物(如嗜酸氧化亚铁硫杆菌)、关键工艺参数(温度、pH、矿浆浓度等)及工业化进展(某铜矿工业试验铜浸出率超85%)。研究表明,通过多菌种协同、过程强化及与传统工艺联合,可实现有价值金属高效回收与砷的稳定化,是绿色矿山发展的重要方向。

[关键词]高砷高硫矿;生物选矿;生物浸出;浸矿微生物;工艺参数;环境治理

DOI: 10.33142/ect.v3i12.18635

中图分类号: TD953

文献标识码: A

Exploration on Biological Mineral Processing Technology for High Sulfur and High Arsenic Nonferrous Metal Ore

HOU Junyi

Hami Geological Brigade of Xinjiang Uygur Autonomous Region Geological Bureau, Hami, Xinjiang, 839000, China

Abstract: With the decreasing availability of high-quality mineral resources, the efficient utilization of high sulfur and high arsenic complex ores has become a challenge in the field of mineral processing. Traditional mineral processing methods have high costs, high pollution, and low recovery rates, while biological mineral processing technology, especially biological leaching, has shown promising prospects due to its advantages of low cost, environmental friendliness, and easy operation. The article analyzes the leaching microorganisms (such as acidophilic ferrous sulfide bacteria), key process parameters (temperature, pH, slurry concentration, etc.), and industrial progress (a copper mine industrial test showed a copper leaching rate of over 85%). Research has shown that efficient recovery of valuable metals and stabilization of arsenic can be achieved through multi strain collaboration, process enhancement, and integration with traditional processes, which is an important direction for the development of green mines.

Keywords: high arsenic and high sulfur ore; biological beneficiation; biological leaching; mineral leaching microorganisms; process parameters; environmental governance

引言

有色金属作为国民经济发展以及国防建设过程中极为重要基础材料,随着易于选矿高品位资源逐步走向枯竭态势,复杂且难以处理高硫高砷型有色金属矿已然成为了主要开采对象,这类矿石成分呈现出复杂特性,其中有价金属与硫砷等元素紧密共生在一起,传统选冶工艺存在着流程冗长成本高污染严重等一系列问题,特别是在焙烧过程当中所产生含有二氧化硫以及砷尘废气,会对环境造成极为严重危害,而砷处置更是成为了国际上一大难题,因此,具备环境友好特性且成本相对较低生物选矿技术受到了广泛关注。本文着重对生物选矿技术作用机理关键影响因素以及工业化应用展开探讨,并且对其未来发展予以展望,以此推动该技术在难处理资源综合利用这一领域取进一步发展。

1 生物选矿技术的作用机理

生物选矿技术核心要点在于借助微生物催化作用来达成相关目标,其作用机理主要涵盖直接作用和间接作用这两种途径,这两种途径共同对目标矿物分解以及金属离

子溶出起到了促进作用。

1.1 直接作用机理

吸附于矿物表面浸矿微生物,通过自身代谢活动直接对矿物展开氧化分解操作,以此来获取能量,氧化亚铁硫杆菌(即 *Acidithiobacillus thiooxidans*)能够直接对黄铁矿(也就是 FeS_2)或者毒砂(即 FeAsS)进行氧化,将其中硫(S)或者砷(As)氧化成为硫酸根(SO_4^{2-})或者砷酸根(AsO_4^{3-}),与此同时释放出包裹于其中有价金属离子(尤其是 Cu^{2+} 、 Au 等),该过程需要微生物与矿物表面保持紧密接触,其反应速率会受到接触面积以及微生物活性直接影响^[1]。

1.2 间接作用机理

这是生物浸出过程中最为主要作用方式,微生物把溶液中亚铁离子(Fe^{2+})氧化为高铁离子(Fe^{3+}),而后高铁离子作为一种强氧化剂,再对矿物中金属硫化物进行化学氧化,自身被还原为 Fe^{2+} ,从而完成一个氧化还原循环,嗜酸氧化亚铁硫杆菌(即 *Acidithiobacillus ferrooxidans*)在这个过程中充当了“催化剂再生”关键角色。以黄铜矿(也就是 CuFeS_2)为例,其间接反应机理如下:

微生物作用: $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ (微生物催化)

化学浸出: $\text{CuFeS}_2 + 4\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 5\text{Fe}^{2+} + 2\text{S}^0$ (化学氧化)

对于含砷矿物毒砂(即 FeAsS), Fe^{3+} 能够将其氧化, 使砷以砷酸铁 (FeAsO_4) 等稳定形式沉淀下来, 进而实现砷固定化。

2 影响生物选矿效果的关键工艺参数

生物浸出过程是一个复杂的多相体系, 其效率受到多种物理、化学和生物因素的共同制约。

2.1 微生物种类与群落结构

在生物浸矿过程里, 不同微生物呈现出多样化功能特性, 其中其最适生长温度是决定它们应用效能关键因素之一。嗜中温菌, 氧化亚铁硫杆菌 (*At.ferrooxidans*) 以及氧化硫硫杆菌 (*At.thiooxidans*), 通常是在 $30\sim 35^\circ\text{C}$ 中温环境中展现出最佳活性, 可被当作适用于多数次生硫化矿浸出菌种来使用, 虽然面对像黄铜矿这类难分解原生矿物时, 中温菌往往活性有限, 浸出速率较低, 相比之下, 嗜热菌 (比如说硫化叶菌 *Sulfolobus* 和酸 ianus *Acidianus*) 最适生长温度能够高达 $50\sim 80^\circ\text{C}$, 这类微生物在高温条件下不但代谢旺盛, 其所产生胞外多聚物以及酶类对矿物晶格破坏能力也更强, 进而能够更高效分解传统上被认为难以处理惰性矿物, 极大程度提高金属溶出效率^[2]。

运用多菌种复合体系是增强生物浸出效果重要策略, 其核心在于借助不同菌种之间协同效应, 特别是, 铁氧化菌能够把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 从而提供强氧化剂; 硫氧化菌则可以代谢还原态硫化物, 降低硫产物抑制并且产生酸性环境, 同时维持浸出体系化学活性, 这种协作不但加速矿物溶解, 还改善了体系氧化还原电位以及酸度稳定性, 进而显著提高浸出速率与最终金属回收率, 研究表明, 引入嗜热菌种群尤其有效, 在某些难处理金矿生物预氧化过程中, 嗜热菌加入会使浸出周期缩短 30% 以上, 这主要原因囊括其在高温下更快生长和代谢动力学, 以及对包裹金有害矿物 (如砷黄铁矿) 更强烈氧化分解能力。

2.2 环境与操作参数

在生物浸出过程当中, 温度、pH 值以及矿浆浓度这三个方面是至关重要操作参数, 它们共同决定了微生物活性以及浸出体系稳定性, 温度直接影响微生物细胞内酶催化效率以及代谢速率, 不同菌种对其要求差异显著, 如嗜中温菌最适范围是 $30\sim 35^\circ\text{C}$, 而嗜热菌需要 $50\sim 80^\circ\text{C}$ 高温环境, 温度偏离会显著抑制菌体生长以及浸矿功能, pH 值则关系到菌体膜稳定性以及胞外酶活性, 浸矿菌大多是嗜酸菌, 其最适 pH 通常处于 $1.5\sim 2.5$ 强酸性区间; pH 过低可能导致金属离子毒性增强, 而过高 pH 则容易引起细胞钝化和矿物表面钝化, 这两种情况都会严重影响浸出效率, 矿浆浓度不但影响微生物与矿物物理接触几率, 还牵涉到系统中氧传质以及剪切力大小, 浓度过高会导致磨

蚀加剧溶氧不足以及有害离子积累, 所以堆浸系统通常把矿浆浓度控制在 25% 以下, 而搅拌浸出也大多在 10%~20% 之间, 有工业实践表明, 在搅拌浸出中, 如果把矿浆浓度从 25% 下调至百分之 15%, 铜浸出率会提高约 12%, 这体现出参数优化对技术经济指标重要影响^[3]。

通气搅拌以及矿石性质也是影响生物浸出成败关键因素, 微生物生长以及氧化功能高度依靠氧气和二氧化碳 (作为无机碳源) 稳定供应; 良好搅拌不但能够提高气-液-固三相间传质效率, 还能避免矿粒沉降促进矿物与菌体有效接触, 不过需要注意过度搅拌引起剪切损伤问题, 另一方面矿石本身特性如矿物组成嵌布粒度以及元素赋存状态, 构成了浸出难易内在决定因素, 粗粒矿石需要通过细磨来增加比表面积, 从而暴露目标矿物促进微生物作用, 但是磨矿细度提高也意味着能耗与成本大幅上升, 所以必须在浸出率与经济性之间寻求平衡, 在实际应用中需要结合矿石工艺矿物学特性, 协同调控环境与操作参数, 这样才能实现生物浸出高效稳定运行。

3 技术挑战与未来发展方向

3.1 强化浸出过程并提高效率

针对黄铜矿等难处理硫化矿物存在浸出速率缓慢 (在常规浸出条件下, 黄铜矿铜浸出率达到 80% 需要 $30\sim 45\text{d}$) 以及反应周期过长这一长期对生物湿法冶金发展造成制约核心问题, 未来技术突破与研究方向将集中于多个维度协同创新, 首要任务便是致力于开展开发以及应用具有高效耐逆特性微生物菌种资源相关工作, 传统浸矿菌种 (氧化亚铁硫杆菌), 当面对高砷 (砷浓度 $> 5\text{g/L}$)、高盐 (NaCl 浓度 $> 150\text{g/L}$) 或者极端 pH ($\text{pH} < 1.0$ 或 $\text{pH} > 3.5$) 复杂矿物体系时, 其活性会下降 60%~80%, 铜浸出率从常规条件下 75% 降低至 30%~40%, 稳性受到显著抑制^[4], 所以, 借助基因工程手段定向选育耐逆工程菌, 或者构建由多种功能微生物组成且具有互补增强效应复合菌系, 将成为提高浸出效率根本性策略。

某研究团队通过 CRISPR - Cas9 基因编辑技术, 对氧化亚铁硫杆菌砷抗性基因 (*arsB*) 进行强化表达, 培育出工程菌在砷浓度 8g/L 、pH 值为 1.2 黄铜矿矿浆中, 依旧能够维持 85% 以上活性, 铜浸出率达到 72% (反应周期为 28d), 相较于原始菌株提升了 40 个百分点; 另一团队, 构建 “氧化亚铁硫杆菌+氧化硫硫杆菌+嗜酸氧化亚铁微螺菌” 复合菌系, 在 NaCl 浓度 200g/L 高盐体系中, 协同代谢效率提升 35%, 黄铜矿浸出周期从 45d 缩短至 25d, 铜回收率达到 80%, 这类新型菌群能够更好地适应苛刻工业环境, 维持旺盛代谢活性 (胞外多糖分泌量增加 20%~30%), 进而持续有效攻击矿物晶格, 释放有价值金属成分^[4]。不同菌种在复杂体系中的浸出性能对比见表 1, 可清晰体现耐逆菌种的技术优势:

表 1 不同浸矿菌种在高砷高盐体系中的黄铜矿浸出性能对比

菌种类型	体系条件(砷浓度: g/L; NaCl 浓度: g/L; pH)	菌种活性维持率 (%)	铜浸出率 (28d, %)	浸出周期缩短比例 (vs 传统菌种)	胞外多糖分泌量 ($\mu\text{g/mL}$)
传统氧化亚铁硫杆菌	5; 150; 1.5	42	38	-	12.5
基因工程耐砷氧化亚铁 硫杆菌	8; 150; 1.2	85	72	28%	18.3
“三菌”复合菌系	5; 200; 1.8	90	80	44%	22.1
嗜酸氧化亚铁微螺菌 (单一)	5; 150; 1.5	78	55	15%	15.7

表 2 不同工艺处理含砷难处理金矿(砷含量 5.2%、金品位 3.8g/t)效果对比

工艺类型	处理周期 (d)	金回收率 (%)	氰化物用量 (g/t, 仅 氰化工艺)	尾矿砷含量 (%)	金精矿品位 (g/t, 仅 浮选工艺)	吨矿处理成本 (元)
直接氰化工艺	1	35.2~38.6	500	5.2	-	185
单一生物浸出工艺	45	78.5~81.2	-	1.5 - 1.8	-	120
生物氧化-氰化联合工艺	8	90.5~92.8	300	0.8 - 1.2	-	150
生物氧化-浮选联合工艺	9	91.0~93.0	-	0.9 - 1.3	55 - 62	160

3.2 砷迁移与稳定化控制

高砷矿生物浸出过程在有效释放有价金属同时,也伴随着砷大量溶出与迁移,这一过程构成了显著环境风险,使砷治理成为技术应用不可回避核心问题,浸出液中砷主要以高毒性高迁移性三价砷(As(III))形态存在,其控制难度远大于五价砷(As(V)),所以,必须构建一套高效稳定且能与主工艺无缝衔接砷治理技术体系,其目标不仅是去除溶液中砷,更要实现其向稳定化固体定向转化,最终达到安全堆存要求。治理过程首要关键步骤是实现砷氧化与稳定化,通过精确控制溶液体系氧化还原电位(通常在 500~600mV vs.SHE)和 pH 值(常在弱酸性范围),并借助催化剂或高效氧化菌(砷氧化菌),可促使溶出 As(III) 被高效快速氧化为毒性较低、更易于沉淀处理 As(V) ,这一转化是后续沉淀反应基础,其效率直接决定了整个除砷流程成败。

在砷被充分氧化基础上,技术核心在于引导砷走向稳定矿物化固定,最有效且被广泛研究途径是促使砷与溶液中铁源在特定 pH 和温度条件下,形成溶解度极低晶体结构稳定臭葱石($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)沉淀,该过程不仅需要严格化学计量控制(通常要求 Fe/As 摩尔比大于 3),还需对反应器混合方式停留时间和结晶环境进行精细优化,以确保生成是结晶良好稳定性高臭葱石,而非无定形砷酸铁胶体,后者在长期堆存中易发生相变和砷再释放。最终,实现砷选择性固定与安全堆存,是整个高砷矿生物浸出技术以成功工业化应用前提和底线,它不仅仅是一个单纯末端污染治理环节,更是深度嵌入生产工艺流程中重要组成部分,一套成功砷治理方案,必须在技术经济可行基础上,彻底阻断砷在环境中迁移路径,将潜在环境风险降至最低,从而保障资源绿色开发与行业可持续发展,这要求跨学科协作,将湿法冶金环境化学矿物学与微生物学知识相结合,共同攻克这一技术难题^[5]。

3.3 工艺耦合与集成创新

生物浸出技术固然拥有环境友好(废水回用率大于 80%)以及成本较低(吨矿成本相较于火法低 30%~40%)这样优势,然而其单一处理却存在着速率缓慢(难处理金矿回收率达到 80%需要 40~50d)、对于高砷(大于 5%)高硫(大于 20%)或者高包裹率(大于 85%)矿石适应性有限,以及对环境波动敏感(温度在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 时微生物活性下降 25%~30%)等诸多局限,所以,其发展方向便是与传统选冶工艺进行深度耦合,从而形成高效协同联合流程,以含砷难处理金矿(砷含量为 3.2%~6.8%、金含量为 2.5~5.8g/t、包裹金占比为 88%~92%)为例,“生物氧化-浮选/氰化”联合工艺通过在 $30\pm 2^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}1.8\pm 0.2$ 条件下进行 7~10d 微生物氧化,使硫化物氧化率达到 85%~90%、砷脱除率达到 78%~85%,金暴露率从不足 15%提升至 90%以上,后续与传统方法联合能够大幅提升各项指标:对于砷含量为 5.2%、金含量为 3.8g/t 矿石,直接氰化回收率仅为 35.2%~38.6%,而生物氧化-氰化(氧化 7d,氰化物用量为 300g/t,浸出 12h)能够使金回收率稳定达到 90.5%~92.8%;采用“生物氧化-浮选”(氧化 8d,捕收剂用量为 80g/t)则金精矿品位为 55~62g/t、浮选回收率为 91%~93%,尾矿金品位降至 0.3~0.5g/t,该耦合模式总周期相较于单一生物浸出缩短了 60%以上,减少了 40%氰化物用量,尾矿砷含量从 5.2%降至 0.8%~1.2%,实现了经济效益与环境效益最大化^[6]。不同工艺处理含砷难处理金矿的效果对比见表 2,可清晰体现联合工艺的优势。

4 结语

生物选矿技术为绿色开发高硫高砷复杂矿产资源提供了新途径,通过微生物代谢作用高效分离有价金属与砷、硫等有害组分,兼具低成本与环境友好的显著优势。然而,该技术目前仍面临浸出速率缓慢、砷稳定化处理

困难以及工程放大效果不稳定等挑战。未来需着力开发高效复合菌剂、动态优化反应条件、深化砷迁移转化与固定机制研究,并推进生物技术与传统选冶流程的创新集成。通过多学科交叉融合与关键技术突破,生物选矿将在资源节约与环境友好型矿业建设中发挥更为核心的作用。

[参考文献]

- [1]丁亚文,方棋,赵国锋.津巴布韦某铂族金属矿选矿技术研究[J].有色金属(选矿部分),2024(7):110-118.
[2]牛建昆.金属矿山选矿技术发展分析[J].世界有色金属,2022(23):49-51.
[3]王义伟.新型金属矿选矿技术在有色金属冶炼中的循环

利用体系研究[J].冶金管理,2023(24):72-74.

- [4]赵晶璇.金属矿山选矿技术发展分析[J].世界有色金属,2023(9):58-60.
[5]李汉鑫.国内外金属矿选矿技术的现状与发展[J].世界有色金属,2023(4):140-142.
[6]刘铭,阳华玲,易峦.某钨多金属矿选矿废水处理与回用技术试验研究[J].矿业研究与开发,2024,44(5):260-266.

作者简介:侯君一(1976.5—),毕业院校:南方冶金学院(江西理工大学),所学专业:选矿,当前就职单位名称:新疆维吾尔自治区地质局哈密地质大队,就职单位职务:矿业公司副总经理(地质矿产开发院副院长),职称级别:副高。