

影响细菌浸出钴、镍黄铁矿中钴、镍的因子

吕人豪 吴允山 李雅芹 李云章

(中国科学院微生物研究所, 北京)

钴、镍常与铜成共生矿物存在。人们多数在研究细菌浸铜时附带研究这两种金属的浸出。Duncan^[1-3]、Torma^[4,5]等采用细粒度(—325—400目)振荡通气法、Bosecker^[6]用摇瓶法浸镍, Torma^[4]在—400目的合成和天然硫化矿上采用类似方法浸钴取得了一些成绩。但对一些浸出规律如影响浸出的因子仍缺乏系统研究。我们用钴黄铁矿和镍黄铁矿做了这方面的研究。

材料和方法

一、菌种与培养基

从安徽、江西及福建分离的氧化硫及氧化铁硫杆菌中, 据其对钴镍的浸出能力筛选出氧化铁硫杆菌(菌号T₂-9)^[7]为试验菌。该菌培养于Leathen^[8]培养基中(以下简称L培养基)。在递增钴、镍离子浓度的培养液中驯化, 最终达到能耐2%钴及镍离子。接着在含钴和镍黄铁矿的培养液中适应数代后, 再用于浸出试验。为选择适合于浸出用的培养基, 我们在L培养基和9K培养基中加入亚铁与不加亚铁(对照)的比较。结果表明不加亚铁者均比加亚铁者浸出率高, L培养基明显优于9K培养基。从浸出率和经济上考虑确定采用不加亚铁的L培养基为试验培养基。

二、试验矿石

采用某矿的钴黄铁矿(其组成为: 硫化钴0.44%, 氧化钴0)、某矿的镍黄铁矿(其组成为:

硫化镍1.15%, 氧化镍0.49%)为试验材料。浸出试验除特别说明外, 都采用粒度—180目的矿石。

三、浸出方法

各种影响因子的浸出试验都采用无铁L培养基, 固液比为1:50。无菌对照加0.1% HgCl₂杀菌。用摇瓶法浸出, 即把2克矿粉加到装有100毫升L培养基的250毫升三角瓶中, 调pH到2.5, 接入菌龄4—5天的浓缩菌液1—2毫升。其初始菌量一般在10⁶—10⁷/毫升。然后置于28—30℃旋转摇床(160转/分钟)培养。瓶中蒸发水份以蒸馏水补充。

四、测定方法

用重铬酸钾容量法测定铁; 亚硝基-R盐比色法测定钴; 丁二酮肟比色法(加磷酸掩蔽铁)测定镍; 菌量用显微镜直接计数法; 在国产雷磁25型pH计上测定pH值。

结 果

一、在钴、镍矿浸出中菌量、pH和浸出率的变化

从图1中可见, 菌在24小时内显著繁殖。其潜伏期不像前人^[1,10]在合成钴和天然针镍矿中所观察到的那么长。还表明随着很快进入菌生长对数期, 钴被迅速溶解, 二者几乎平行进展, 菌生长对数期同矿被氧化对数期虽同时开始, 但不是同时结束。钴浸出11天后进入停

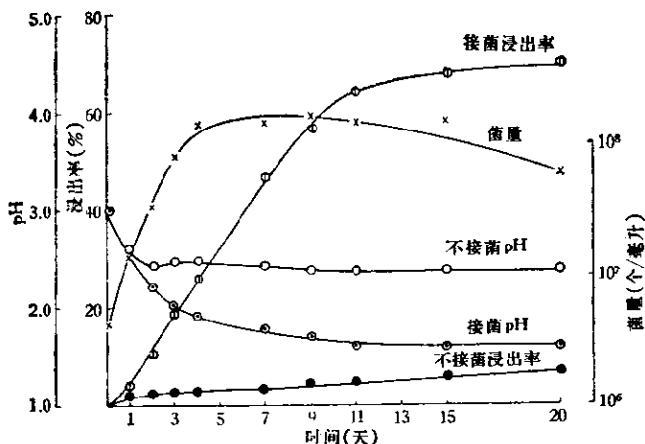


图1 钴黄铁矿细菌浸出过程中菌量、pH、浸出率的变化

滞期,这几乎是菌对数期达到顶点时间的2倍。pH随着菌繁殖迅速下降。在菌繁殖进入静止期后,pH也就稳定在1.6—1.7之间。无菌对照由于开始自然氧化,pH有一定下降外,2天后即稳定在2.4—2.5。镍矿除pH(由于开始时菌氧化矿物产生的酸还不足中和矿中碱性脉石)一度上升外,菌生长和浸出曲线均与钴矿十分相似。钴、镍的最终浸出率分别在70—75%。

二、细菌接种量对钴、镍黄铁矿浸出的影响

细菌氧化矿石的速度与菌的代谢强弱密切相关,因而接种量是影响初速度的一个重要因素。我们采用1—10%的不同接种量(菌悬液浓度:钴矿 6.5×10^7 个/毫升,镍矿 4.0×10^7 个/毫升)进行试验,结果表明随着接种量的增加,5天中最高钴、镍浸出分别提高10%和5%。其接种量以8—10%为宜。这结果对稀有金属或精矿用发酵罐短时间浸出是重要的。

三、pH对菌浸出钴、镍黄铁矿的影响

浸出液pH不仅影响着菌生长、矿物氧化而且影响高铁水解沉淀。为获得浸出的pH范围及最适pH,我们在连续控制pH下所得的结果表明,钴矿中菌在pH 1.5—4.5范围有不同程度繁殖,生长最适pH为2.5。钴浸出率也是此值最高(图2)。镍黄铁矿从菌量看pH 2.0—4.0无差别,但浸出率最高的pH在2.0—2.5。

四、温度对钴、镍黄铁矿浸出的影响

氧化铁硫杆菌生长与氧化亚铁或硫的最适温度是不一致的。为确定钴、镍矿氧化最适温度,我们在静止条件下,以每日人工振荡数次补充通气方法获得的结果表明,该菌氧化钴黄铁矿对氧的要求比氧化镍黄铁矿显著地高,钴、镍矿最适浸出温度分别在35℃和35—37℃。它们在此温度下浸出率都比25—30℃高出一倍多。

五、通气量对钴、镍黄铁矿浸出的作用

氧是菌在氧化矿石中的硫和铁而取得能源的最终电子受体,二氧化碳是碳源,因此细菌浸矿的速度常常是受氧和二氧化碳的通入量制约的。我们的结果是,钴矿在250毫升三角瓶中随着装液量从25毫升逐级增加到200毫升,浸

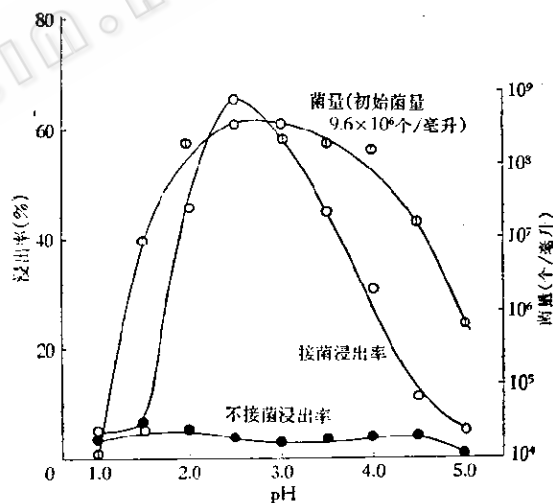


图2 pH对钴黄铁矿细菌浸出的影响

出率从73.9%递降到60.7%,而无菌对照无明显差别,说明天然氧化率是很微弱的。通气量对镍矿影响很小,这可能因镍矿在浸出中,不断析出碱性脉石,使硫酸高铁水解沉积于矿物表面,而使传递到矿石表面的氧受阻的关系。

六、表面活性剂在钴、镍矿浸出中的作用

菌同矿物接触是细菌直接氧化矿物的必要

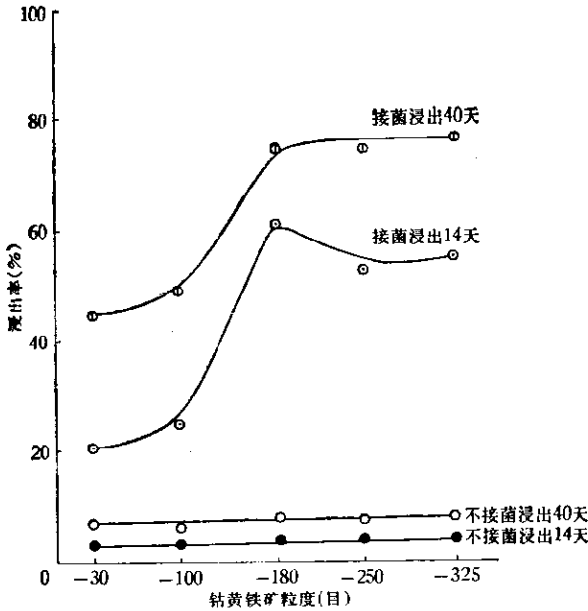


图 3 矿粒度对钴黄铁矿浸出的影响

条件,用表面活性剂湿润矿物可加速这一过程。试验结果表明,对经驯化和未经驯化的菌株来说,表面活性剂的作用区别显著。对于前者,表面活性剂不仅无促进,反而有一定抑制作用;而对于后者,不加表面活性剂其潜伏期就比加的延长 24 小时,直到 6 天后浸出率才超过加表面活性剂者。这与 Duncan^[2]在黄铜矿中所得结果相似。经驯化的菌株,随着表面活性剂浓度增加浸出率递减的现象,钴矿比镍矿显著。这可能同钴矿对表面活性剂抑制氧传递的影响比镍矿敏感有关。未经驯化的菌株最适表面活性剂浓度在 0.001—0.0005%。

七、氮、磷对钴、镍黄铁矿浸出的作用

氮、磷是细菌浸矿中主要的营养。我们用 0.05—3.0% 硫酸铵和 0.01—0.5% 磷酸盐做了浸出试验。结果是铵盐对钴矿在 0.05%,对镍矿在 0.15%;磷酸盐对钴矿在 0.05%,对镍矿在 0.1% 浸出最高。

八、矿石粒度对浸出的影响

矿石粒度大小关系到矿物表面积多

少,这对微生物直接、间接氧化都是重要的。由于矿物的物相和脉石的多少不同,在浸出中粒度要求也不一样。结果(图 3)表明,钴矿粒度从-30 目到-180 目,浸出率随之从 44% 提高到 75%。其临界粒度为-180 目。镍矿从-30—100 目随着粒度变小浸出率由 56% 上升到 78%,其临界值为-100 目。至于镍矿临界粒度大于钴矿,这似与镍矿比重比钴矿低有关。

九、矿浆密度对浸出的影响

矿浆密度对细菌浸出的影响决定于矿石的组成、性质及菌的适应力。我们将菌接于不同密度的钴、镍矿矿浆,浸出 20 天。结果(图 4)表明,浸出液中金属含量随着矿浆密度增大(钴矿到 15%,镍矿到 20%)而直线上升,而浸出率却随之下降。这种下降钴矿比镍矿更大;这与前面菌浸出钴矿对氧要求要比浸出镍矿对氧要求要高,由于矿浆浓度提高影响了空气氧的传递而加大了这种差别。

此外,我们还比较了在不接菌情况下不同浓度(0.2—1.5%)高铁离子的浸矿作用,结果表明,在最适浓度 0.4—0.6% 下,浸出率最多仅达 5—10%。这进一步证明钴、镍黄铁矿的细菌浸出主要依赖于细菌的直接氧化作用。

为了探索浸出率局限在 75% 左右的原因,

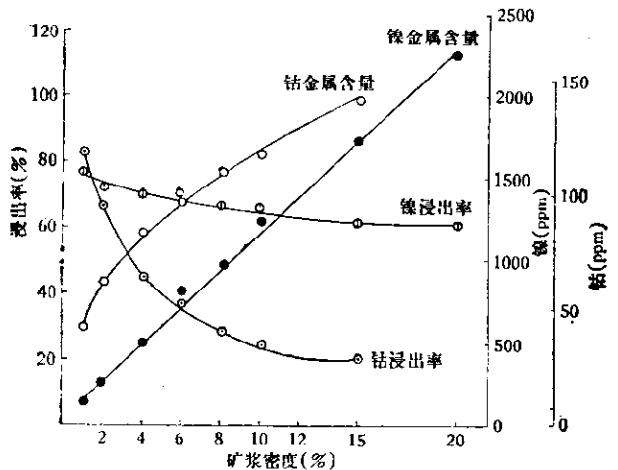
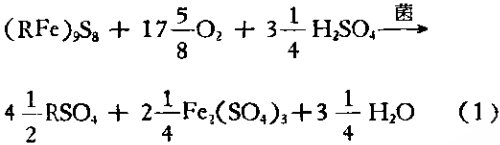


图 4 矿浆密度对钴及镍黄铁矿细菌浸出的影响

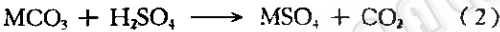
我们曾在钴矿上进行改变浸出条件及二次浸出作用试验。结果表明,浸出率受局限的原因,主要与矿粒表面高铁化合物倾向于离解还是沉积有关,在更新浸出液的二次浸出中浸出率可达90%以上。

讨 论

我们是用氧化铁硫杆菌直接氧化矿石中硫和铁,破坏矿石晶格而浸出钴、镍的。浸出速度受到矿石表面菌活力和 O_2 、 CO_2 、营养物扩散到矿石表面及溶解产物离开固体表面的速度等因素的影响。浸出率仅达75%左右的主要原因可能是矿物表面高铁覆盖物的阻碍。这一点我们同意 Torma^[4] 的解释。但从试验中进一步认识到其覆盖物又决定于溶液中铁离子浓度。钴、镍黄铁矿细菌氧化反应可表示为:

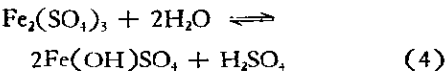
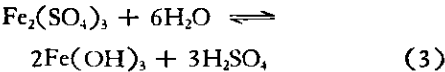


(R 代表钴或镍)



(M 代表 Ca 或 Mg 离子)

由于矿石中碱性脉石的作用〔如反应(2)〕使矿石周围介质 pH 上升,当 pH 大于 3.0 时硫酸高铁即水解,产生氢氧化铁或碱式硫酸高铁,使反应(3)、(4)向右进行。



因此不管浸出培养基中加入铁或是碱性脉石产物(如 $CaSO_4$ 、 $MgSO_4$)都会促进高铁覆盖物的形成,导致浸出率降低。反之高铁离子浓度下降(如更新溶液的二次浸出或 pH 小于 3.0)反应

(3)、(4)向左进行,矿粒表面覆盖层被破坏,浸出率得以提高。

从理论上说,在细菌浸出中,矿石粒度的大小应以每个颗粒代表一个结晶结构视为最佳。我们试验结果表明,钴、镍黄铁矿适宜的浸出粒度分别为-180目和-100目。粒度再小浸出也无明显提高。这同以往报道^[11-13]的粒度愈小愈有利于浸出是矛盾的。我们认为不同矿物的粒度极限是不同的。这决定于矿石的性质、组成。如试验中比重小的镍矿较适极限粒度就可能比比重大小的钴矿大些。因此,一个较理想的极限粒度要通过试验加以确定,一概认为矿石颗粒愈小愈有利于浸出的看法不一定适当。

参 考 文 献

- [1] Duncan, D. W. and P. C. Trussell: *Canad. Metallurg. Quart.*, 3(1): 43—55, 1964.
- [2] Duncan, D. W.: *Australian Mining*, 59(11): 21—25, 1967.
- [3] Duncan, D. W. et al.: U. S. Pat. 3, 305, 333, 1967.
- [4] Torma, A. E.: *Biohydrometallurgy of Cobalt and Nickel*, TMS Paper Section Paper-A72-7, 1972.
- [5] Torma, A. E.: *Ann. Microbiol.*, 124A: 111—121, 1973.
- [6] Bosecker, K.: *Conference Bacterial leaching (Branschweig Stöckheim)*, G B F Monograph series no. 4, 139—144, 1977.
- [7] 钟惠芳、裘荣庆: *微生物学报*, 11 (4): 493—499, 1965.
- [8] Leathen, W. W. et al.: *Science*, 114: 280—281, 1951.
- [9] Silverman, M. P. and D. G. Lundgren: *J. Bacteriol.*, 77(5): 642—647, 1959.
- [10] Horma, A. E.: *Rev. Can. Biol.*, 30(3): 209—216, 1971.
- [11] Razzell, W. E. and F. Trussell: *Appl. Microbiol.*, 11(2): 105—110, 1963.
- [12] Каравайко, Г. И.: *Успехи Микробиологии*, Издат. «Наука» Москва, 6: 174—198, 1970.
- [13] Zajic, J. E.: *Microbiol Biogeochemistry*, Academic Press, New York, 124—142, 1969.