

# 硫杆菌浸出低品位镍铜硫化矿

陈泉军, 方兆珩

(中国科学院化工冶金研究所, 北京 100080)

**摘要:** 阐述了氧化亚铁硫杆菌(TF5)和氧化硫硫杆菌(TT)在摇瓶中浸出金川低品位含钴、镍、铜硫化矿的工艺条件实验. 结果表明, 浸出过程的 pH 值应控制在 2.0 左右; 细菌的接种量应控制在  $3.0 \times 10^9$  个/ml 左右; 低矿浆浓度有利于浸出的进行; 氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌混合浸出, 以 2:1 的比例混合比 1:1 的比例浸出率要高.

**关键词:** 氧化亚铁硫杆菌; 氧化硫硫杆菌; 硫杆菌浸出; 低品位镍铜硫化矿

中图分类号: TF803.21 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2001)01-0049-05

## 1 前言

关于细菌浸出硫化矿, 前人已做过包括浸出机理<sup>[1-2]</sup>、浸出动力学<sup>[3]</sup>、影响因素<sup>[4]</sup>、强化手段和反应器结构等方面的研究工作. 然而采用氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌浸出硫化镍矿前人工作较少, 如 Torma 等<sup>[5]</sup>做了浸出低品位镍矿的工艺方面的摇瓶实验, 在浸出 10 d 后, 镍、钴、铜的浸出率在 60%~90% 之间; 中科院微生物所钟慧芳等<sup>[6]</sup>曾做过浸出中贫镍硫化矿的研究, 浸出 7 d 后, 镍浸出率最高可达 87.22%. 利用细菌浸出低品位镍矿一般都周期较长, 而且除镍外, 其他两种金属的浸出率较低. 用细菌浸出低品位镍铜矿的技术开发, 还要进行深入研究.

## 2 实验

实验所用矿样为金川低品位含钴、镍、铜硫化矿, 主要矿物成份为含镍磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿. 矿石含镍 0.68%、铜 0.34%、钴 0.022%. 实验矿样分为两种粒度: -300 目占 97% 和 -300 目占 54%. 实验在 SZX-B 型恒温水浴振荡摇床上进行. 所用氧化亚铁硫杆菌(TF5)和氧化硫硫杆菌(TT)由中国科学院微生物所提供.

氧化亚铁硫杆菌用 Leathen 培养基, 氧化硫硫杆菌用 Starky 培养基, 于 30°C、摇床转速 140 r/min 下培养, 并用原矿培养部分氧化亚铁硫杆菌, 使其在浸矿前已适应浸出液环境.

用原子吸收法分析溶液中镍和铜, 计算浸出率; 用分光光度计分析溶液中总铁浓度.

## 3 实验结果及讨论

### 3.1 pH 的影响

在 1, 2, 3 号 250 ml 三角瓶中分别放入 5 g 原矿(矿粒度-300 目占 97%) 加入 90 ml Leathen 培养基, 加酸进行酸浸预处理, 等 pH 值稳定在 2.0 左右后接种(因为矿石中所含碳酸盐成份高, 所以要进行酸浸预处理, 接种浸出前期, 浸出液 pH 值波动仍较大, 而一般预处理 pH 值稳定在 2.0 就可使浸出顺利进行, 下同). 接入 10 ml 氧化亚铁硫杆菌适应菌(即接种量为  $2.5 \times 10^9$

收稿日期: 1999-11-15, 修回日期: 2000-01-19

基金项目: 国家重点自然科学基金资助项目(编号: 59834150)

作者简介: 陈泉军(1975-), 男, 浙江上虞人, 硕士, 无机化工专业.

个/ml). 在 1 号瓶中加入酸调节其 pH 值至 1.5 左右. 在浸出过程中加酸调节使 1, 2, 3 号瓶的 pH 值分别保持在 1.5, 2.0, 2.5. 每隔 2 d 取样, 测其 pH 和  $E_h$  值. 在温度为 30°C、摇床转速 180 r/min 时, 镍和铜的浸出结果如图 1(a)和 1(b)所示. 结果表明在不同的 pH 值下, 细菌的浸矿效果明显不同. 较低的 pH 值不利于细菌的生长, 但铁不易沉淀; pH 过高, 可溶总铁量大大减少, 不利于浸出; 而 pH 值保持在 2.0 左右, 有利于细菌的生长又利于矿石的浸出. 所以, 细菌浸矿的加酸量不宜过高, 也不能过低. 过低的加酸量导致溶液 pH 值过高, 细菌大量减少, 甚至使浸出过程停止. 以下浸矿实验中一直保持 pH 在 2.0 左右.

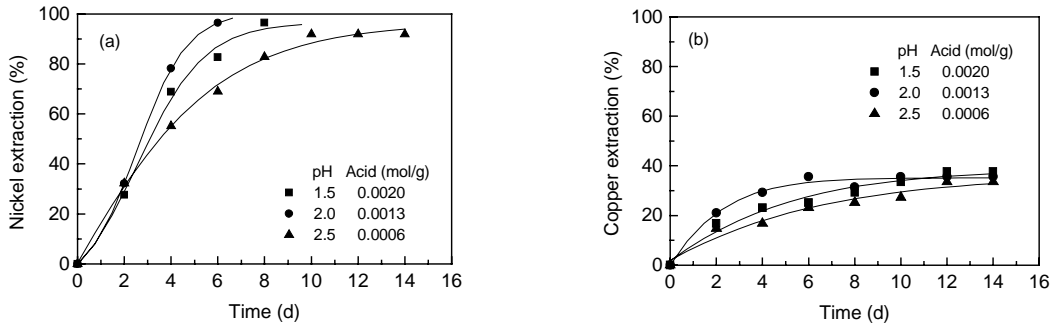


图 1 pH 对镍和铜的浸出的影响  
Fig.1 Effect of pH on nickel and copper leaching

### 3.2 接种量的影响

在 5 个 250 ml 三角瓶中各放入 5 g 原矿(矿粒度-300 目占 97%), 分别放入 99, 95, 90, 80, 70 ml Leathen 培养基, 加酸进行酸浸预处理. 等 pH 值稳定在 2.0 左右后接种, 采用的细菌为浸过矿的适应菌, 分别接入 1, 5, 10, 20, 30 ml 氧化亚铁硫杆菌菌液(即细胞接种量分别为  $3.0 \times 10^8$ ,  $1.5 \times 10^9$ ,  $3 \times 10^9$ ,  $6 \times 10^9$ ,  $9 \times 10^9$  个/ml), 菌龄 48 h, 浸出温度 30°C, 摇床转速 180 r/min. 镍和铜浸出结果如图 2 (a)和 2(b)所示.

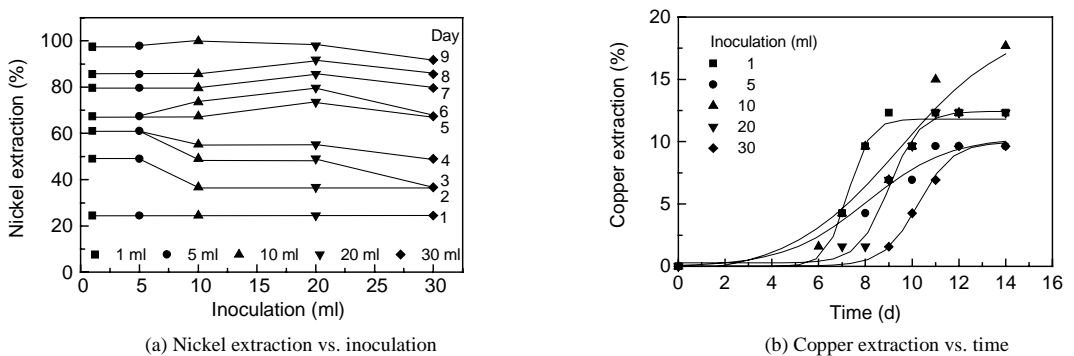


图 2 接种量对镍和铜的浸出影响  
Fig.2 Effect of the quantity of inoculation on nickel and copper leaching

实验表明, 接种量不同时, 耗酸量不同, 如表 1 所示.

表 1 不同接种量时的耗酸量  
Table 1 Acid consumption under different inoculation

Quantity of inoculation (ml)	1	5	10	20	30
Acid consumption (mol/g)	0.0034	0.0034	0.0030	0.0028	0.0024

结果表明, 接种量为 10 ml 时镍和铜的浸出情况最佳. 在实验中观察到, 接种量为 10 ml 的摇瓶最先变色, 同时  $E_h$  值上升幅度高达 65 mV(SCE), pH 值亦最先达到稳定(约 2.0). 由于在细菌培养基中加有  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 所以在接种过程中, 接入的菌量越多, 则所带入的铁离子亦越多, 而在浸出的初期, 由于 pH 值较高, 所以有大量的铁沉淀, 覆盖在矿物的表面. 铁的引入, 一方面可以加快磁黄铁矿的浸出, 另一方面却阻碍了黄铜矿的浸出, 使铜的浸出明显降低. 在实验过程中对溶液中总铁量的分析可知, 在浸出初期, 总铁量比较少, 总铁量随反应的进行增加, 但到一定量后即有铁沉淀, 减少到一定程度后, 又有从矿石中浸出的铁来补充.

浸出液的  $E_h$  值一般在 500~800 mV(SCE)之间, 浸出过程中, 最初  $E_h$  值上升, 浸出 7~8 d 时达到 800 mV(SCE)左右, 随后降低.

### 3.3 矿浆浓度的影响

称取 3 份各 5 g 及 2 份各 10 g 的原矿(粒度-300 目占 54%), 分别置于 5 个 250 ml 的三角烧瓶中, 加入 90 ml Leathen 培养基, 并对矿进行酸浸预处理, 待矿浆 pH 值基本保持在 2.0 后接种, 菌龄 48 h, 浸出温度 30°C, 摇床转速 180 r/min. 实验分析结果如图 3 所示.

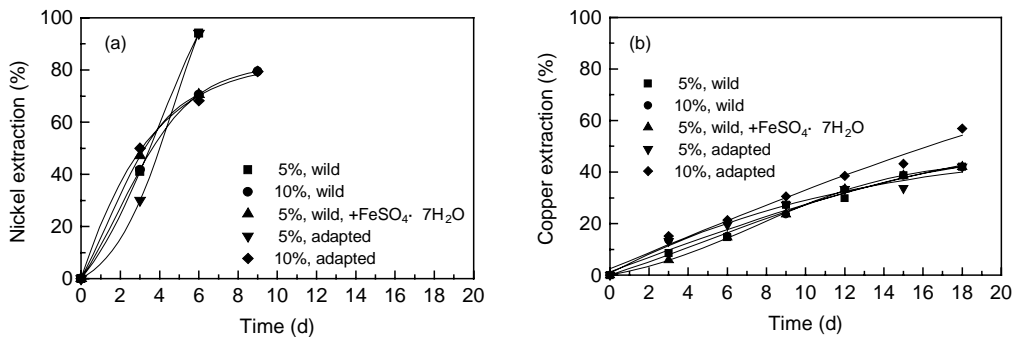


图 3 不同矿浆浓度对镍和铜的浸出的影响

Fig.3 Effect of pulp density on nickel and copper leaching

图 3 中 1~5 号各摇瓶的矿浆浓度分别为 5%, 10%, 5%, 5%, 10%, 矿石耗酸量均为 0.001 mol/g. 1~3 号瓶中接入的是原菌, 4 号和 5 号接入的为适应菌. 接种量均为  $2.8 \times 10^9$  个/ml, 并且在 3 号瓶中加入了 5 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . 结果表明, 矿浆浓度高, 镍浸出速度慢, 浸出率低. 在浸出 144 h 后, 接原菌的 1, 2 号瓶镍的浸出率分别为 94.12% 和 70.59%, 接适应菌的 4, 5 号瓶镍的浸出率分别为 94.12% 和 68.24%. 硫酸亚铁的加入降低了铜的浸出速度. 在浸出 72 h 后, 1 号瓶的铜浸出率为 8.55%, 而 3 号瓶的铜浸出率为 5.84%. 这是因为高浓度铁的存在影响黄铜矿的浸出.

### 3.4 氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌混合浸出

整个实验把氧化亚铁硫杆菌(TF5)和氧化硫硫杆菌(TT)分别以两个不同比例进行混合, 并先后做两组对照实验. 第 1 组为 1 号摇瓶中接入纯氧化亚铁硫杆菌 10 ml, 2 号摇瓶中接入氧化亚铁硫杆菌 10 ml 和氧化硫硫杆菌 5 ml. 第 2 组为 1 号摇瓶中接入氧化亚铁硫杆菌 10 ml 和氧化硫硫杆菌 5 ml, 2 号中接入氧化亚铁硫杆菌 10 ml 和氧化硫硫杆菌 10 ml. 矿浆浓度均为 5%(粒度: -300 目占 97%), 浸出温度 30°C, 摇床转速 180 r/min. 实验结果如图 4(a)和 4(b)所示(I 表示第 1 组, II 表示第 2 组). 实验结果表明, 由于氧化硫硫杆菌的加入, 浸出情况

明显改善,镍和铜的浸出速度和浸出率明显提高. 浸出过程中,溶液 pH 值要比只用氧化亚铁硫杆菌时低,从而可溶总铁量明显高得多,有利于浸出. 而且  $Eh$  值也得到提高. 而接入过多的氧化硫硫杆菌,并不能提高有价金属的浸出率,反而有所下降,可见过低的 pH 不适合细菌的生长.

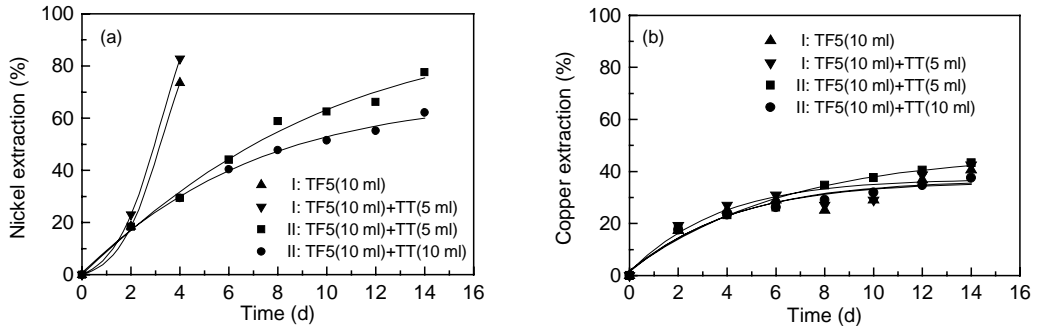


图 4 氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌混合浸出

Fig.4 Effect of blend of thiobacillus ferrooxidans and thiobacillus thiooxidans on nickel and copper leaching

### 3.5 讨论

氧化亚铁硫杆菌的浸矿过程是一个比较复杂的过程,尤其所处理的矿是低品位的复杂矿. 在浸矿过程中,不仅要控制实验条件以适合细菌的生长,还要适合于浸矿过程的进行. 多个因素影响着浸出的进行,根据实验结果,基本规律为:

(1) 低矿浆浓度的浸出速度和浸出率都比高矿浆浓度要高.

(2) 粒度为-300 目占 54%的矿浸出时的耗酸量为 0.001 mol/g, 而粒度为-300 目占 97%的矿浸出时的耗酸量一般在 0.003 mol/g 左右, 所以粒度小的矿浸出时耗酸量大.

(3) 接种量不同, 浸出时的浸出速度、耗酸量亦不同, 过多或过少都不利于浸出.

(4) pH 值影响浸出. 氧化亚铁硫杆菌的生长 pH 范围为 1.2~6.0; 最佳为 2.5~2.8<sup>[4]</sup>. 同时三价铁离子的存在条件是 pH 不能低于 2.6. 所以 pH 应严格控制在 2.0 左右. 实验中发现, pH 很低时, 细菌停止生长; pH 太高, 铁沉淀严重, 矿石表面被覆盖, 细菌没有营养物生长, 导致浸出停止; 而氧化硫硫杆菌的加入, 对控制 pH 值十分有利.

## 4 结论

用氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌浸出低品位含钴镍铜硫化矿可得到如下结论:

(1) 浸出过程的 pH 应控制在 2.0 左右;

(2) 氧化亚铁硫杆菌的接种量应控制在  $3.0 \times 10^9$  个/ml 左右;

(3) 低矿浆浓度有利于浸出;

(3) 氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌混合比例为 2:1 时比 1:1 时的浸出率要高.

### 参考文献:

- [1] Yelloji R, Mirajkar K, Natarajan K A, et al. Growth and Attachment of Thiobacillus Ferrooxidations During Sulfide Mineral Leaching [J]. Int. J. Miner. Process., 1997, 50: 203-210.
- [2] Crundwell F. The Formation of Biofilms of Iron-oxidising Bacterial on Pyrite [J]. Minerals Engineering, 1996, 1(10): 1081-1089.

- [3] Miguel N H, Jacques V, Wiertz P R. A Phenomenological Model of the Bioleaching of Complex Sulfide Ores [J]. Hydrometallurgy, 1989, 22: 193–206.
- [4] 聂树人, 索有瑞. 难选冶金矿石浸金 [M]. 北京: 地质出版社, 1997. 96–129.
- [5] Arpad E T. Microbiological Extraction of Cobalt, Nickel, and Copper from Sulphide Ores and Concentrates [P]. Canada Patent : 50970/73, 1974–07–11.
- [6] 钟慧芳, 李雅琴, 王永成, 等. 细菌浸出中贫镍硫化矿的研究 [J]. 微生物学报, 1990, 20(1): 82–87.

## Bioleaching of Low-grade Ni–Cu Sulfide Ore

CHEN Quan-jun, FANG Zhao-heng

(Inst. Chem. Metall., Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** Bioleaching of low-grade Ni–Cu sulfide ore from Jin–chuan with *thiobacillus ferrooxidans* (TF5) and *thiobacillus thiooxidans* (TT) is investigated. The effect of pH, inoculation, pulp density on leaching is presented. The leaching process inoculated with different blend of TF5 and TT is also examined. These experiments confirm that the leaching pH should be controlled at about 2.0, the best inoculation quantity  $3.0 \times 10^9$  cells/ml, low pulp density is more favorable for leaching, and the extraction of nickel is increased by inoculation with the blend of TF5 and TT.

**Key words:** *thiobacillus ferrooxidans*; *thiobacillus thiooxidans*; bioleaching; low-grade Ni–Cu sulfide ore