

## 细菌浸出含砷硫化矿中钴的研究

袁荣庆 吴允山 陈秀珠 李云章

(中国科学院微生物研究所, 北京)

薛汉煌 林长和 苏淑卿 涂文云

(广东省微生物研究所, 广州)

纪汉池 郑惠民 张三木 曾维天

(莲花山钨矿, 广东)

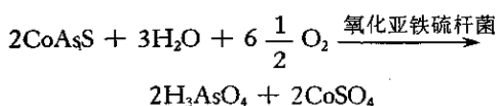
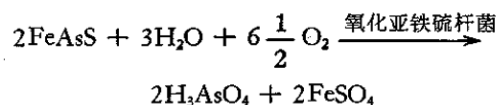
从毒砂矿酸性矿水中分离到对毒砂分解能力和耐砷力强的氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*), 确定了利用该菌从含砷硫化矿中浸出钴的主要条件: pH2—2.3, 32℃±, 通气量 0.19—0.21 米<sup>3</sup>/分/米<sup>3</sup>·溶液, 试料粒度 —160 目, 矿浆浓度 20%, 经 5—7 天气流搅拌浸出, 钴的浸出率为 80%, 有时可达 90% 以上。

经 14 次扩大浸出试验 (其中投料 0.4 吨 6 次, 3 吨 5 次, 4 吨 3 次), 钴浸出率亦达 77.8%, 唯浸出时间比小型试验延长了 2—3 天。

利用细菌浸出硫化矿石和精矿中的钴, 国外已有研究<sup>[1-6]</sup>, 但从毒砂、斜方砷铁矿-斜方砷钴矿等中提取钴, 未见报道。

钴在制造各种合金中是十分重要的原料。广东莲花山钨矿精选钨精矿后的硫化矿尾砂, 钴的品位较高 (0.3% 左右)、含量较大, 但因与砷共生, 难以用常规法提炼, 急需研究新的可充分提取钴又无砷害的工艺。

采用氧化亚铁硫杆菌浸出钴, 是基于该菌及其氧化铁、硫后所生成的硫酸高铁和硫酸, 都能氧化毒砂 ( $\text{FeAsS}$ )<sup>[7-10]</sup> 及与毒砂共生的含钴毒砂 ( $\text{CoAsS}$ ), 使矿物中的钴以硫酸钴形态转入溶液:



经细菌浸出的硫酸钴溶液, 再用化学法净化制成氧化钴 ( $\text{CoO}$ ) 产品<sup>[11]</sup>。

### 材料和方法

#### (一) 材料

1. 菌种: 由广东省云浮县茶洞毒砂矿酸性矿

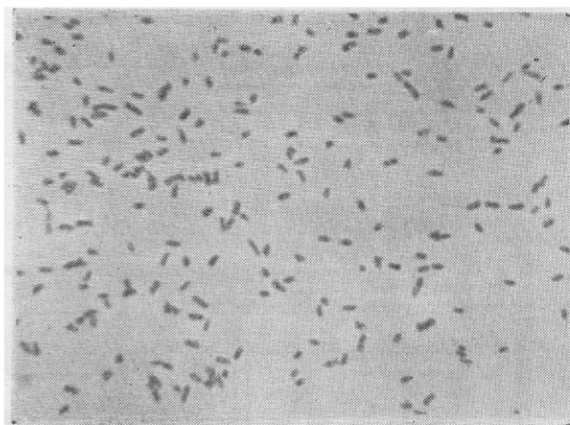


图1 氧化亚铁硫杆菌菌株的细胞形态 (×1350)

本文于 1979 年 4 月 12 日收到。

表 1 试料元素化学分析结果

编号	采样时间 (年·月)	试料来源	主 要 成 分 (%)										
			Co	As	S	Fe	Ni	Cu	Mn	Bi	W <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca	Mg
1	73.3	尾 砂 坝	0.48	10.95	32.34	44.34	—	0.50	—	—	—	—	—
2	74.7	5# 矿 体	0.87	21.02	—	43.00	—	—	—	—	—	—	—
3	75.6	东二采场	0.63	12.89	—	41.90	0.108	0.71	—	—	—	—	—
4	76.9	东一采场	0.615	9.72	20.20	33.20	0.066	0.26	0.116	0.22	1.43	0.032	0.00
5	77.5	尾 砂 坝	0.571	10.13	—	29.42	0.073	0.24	0.124	—	1.60	—	—

水中分离筛选到的氧化亚铁硫杆菌，其细胞形态(见图 1)。主要生理特性与一般资料<sup>[12, 13]</sup>介绍的相似。唯分解毒砂矿物能力强，对砷的耐受力又高，在含总砷 6 克/升左右的培养液中，仍富有活力。

2. 试料：是浮选钨精矿后的硫化矿尾砂，经球磨至 -160 目占 70% 以上。其矿物组成，主要为磁黄铁矿、毒砂，其次为黄铁矿、黄铜矿、斜方砷铁矿-斜方砷钴矿。主要化学成分见表 1。

(二) 方法

1. 细菌培养和浸出方法

小型试验除用旋转摇床振荡培养外，还用如图 2 所示的气流搅拌装置进行细菌培养和金属浸出试验。即在图 2A 所示的  $\phi 7$  厘米、有效容积 2 升的有机玻璃管或 B 所示的  $\phi 16$  厘米、有效容积 10 升的瓦罐中，分别盛入 3L 或 5L 培养基(见表 2) 各 1.8 升和 9 升，移接 0.2 升和 1 升活化

菌液，再加 0.1 公斤或 0.5 公斤硫化矿尾砂(作能源)。然后经管(或罐)内的一根玻璃管通入空气。约经 2 天气流搅拌培养，细菌大量繁殖，再补加试料 0.3 公斤或 1.5 公斤(此时矿浆浓度为 20%)，继续通气培养细菌，直至试料中的钴被充分浸出为止。

扩大(中间)浸出试验是在如图 3 所示的浸矿池中进行的。池高 6.5 米，内径 2.4 米，圆锥形，60° 锥底，总容积 23.5 米<sup>3</sup>。采用图 3 所示的导流筒加微孔塑料充气器相结合的气流搅拌方式。通气时，空气由筒内的通气管自上而下压入，由下端压出的空气基本上在筒下端内分散再上逸，结果筒内矿浆被提升，筒内造成负压，又将筒外矿浆吸入筒内再提升，如此使矿浆始终处于循环流动状态。为满足细菌发育过程对氧的需求，在导流筒下部四周又装微孔塑料充气器。这样的气流搅拌装置，通气量少、气体扩散均匀、省

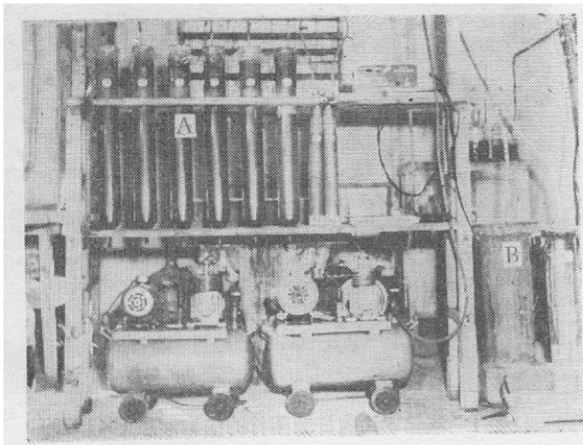


图 2 细菌培养和小型浸出试验用的气流搅拌装置  
A: 2 升培养罐(有机玻璃管); B: 10 升培养罐(瓦罐)

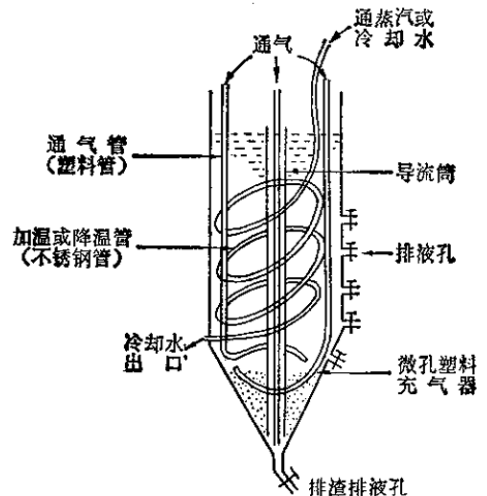


图 3 经改进后浸矿池的气流搅拌装置模式图

动力,而细菌生长良好,钴浸出率亦高。

## 2. 分析方法

菌量: 显微镜直接涂布法计数。

钴: 用亚硝基-R 盐比色法测定<sup>[14]</sup>。

铁: 用重铬酸钾容量法滴定<sup>[14]</sup>。

砷: 用钼蓝快速比色法测定<sup>[14]</sup>。

镍: 用丁二酮肟比色法(三氯甲烷萃取比色)测定<sup>[14]</sup>。

## 结 果

### (一) 小型条件试验

#### 1. 培养基的选择

以常用的列仁(Leathen)培养基(即表 2 中的 L 培养基)为基础,适当调整氮磷用量,其组成见表 2。

表 2 培养氧化亚铁硫杆菌用的培养基

用 量 (克/升) 培养基 成 分	L 培养基	3L 培养基	5L 培养基	2×5L 培养基
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.15	0.45	0.75	1.50
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.05	0.15	0.25	0.50
KCl	0.05	0.05	0.05	0.05
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.50	0.50	0.50	0.50
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.01	0.01	0.01	0.01
硫化矿尾砂(作能源)	20—50	20—50	20—50	20—50
水	1000 毫升	1000 毫升	1000 毫升	1000 毫升

用 500 毫升锥形玻瓶,按细菌培养方法接种、加矿后,置旋转摇床上进行振荡培养,温度为 32℃,pH2—2.3。经 7 昼夜培养,结果见图 4。

从图 4 可见,培养基成分的含量不同,对细菌浸出钴是有影响的,采用 L 培养基钴浸出率明显降低,其余三种培养基浸钴效果相似,为降低成本,宜采用 3L 培养基。

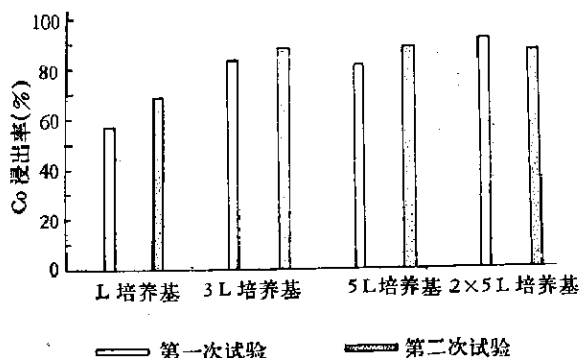


图 4 不同培养基对细菌浸出钴效果的影响

#### 2. pH 值

氧化亚铁硫杆菌是一种嗜酸的微生物。为减少细菌氧化毒砂过程中形成的砷酸、亚砷酸抑制细菌的生长,开始采用每天数次调整 pH 至 2.8—3,使砷与铁沉下来;后来采用调初始 pH 2—2.3 以后不再调整的方法。实验结果表明,两种方法对细菌

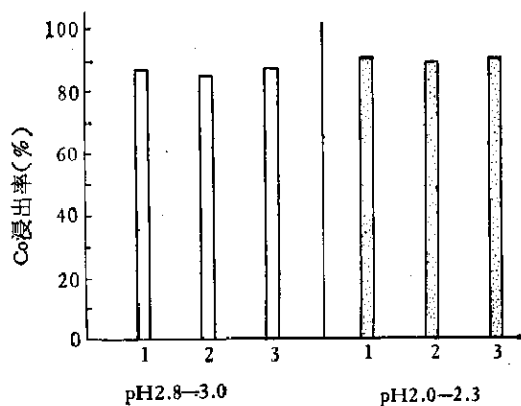


图 5 两种 pH 值对细菌浸出钴的影响

浸钴效果相似，钴浸出率达 80% 以上(见图 5)。故最后采用后一种方法。

3. 温度

由于用硫化矿尾砂作能源难以进行气流搅拌培养，故用硫酸亚铁作能源，在恒温

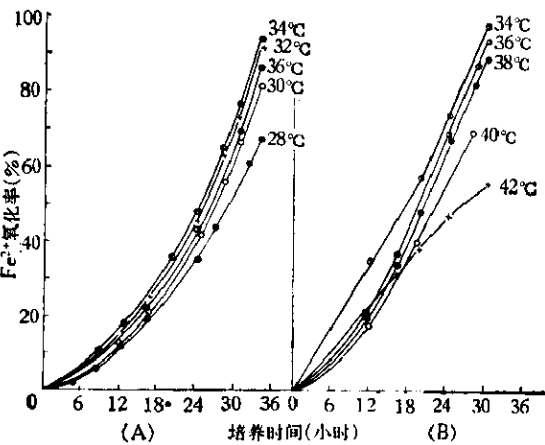


图 6 在不同温度下细菌氧化亚铁速率的比较  
(A), (B) 分别为 2 次实验结果

箱内用锥形玻璃瓶培养进行温度对细菌生长的影响试验。其条件：用 L 培养基，亚铁浓度 8 克/升，pH2.3±，气流搅拌培养，控制通气量基本一致。每隔 6 小时测定亚铁量，计算氧化率。结果见图 6。

4. 搅拌方式及通气量

迄今，在生产上利用氧化亚铁硫杆菌浸出矿石中的金属，多采用渗滤方式进行堆浸、池(或槽)浸和地下浸出。本研究对象中的钴，主要依靠细菌对矿物的直接氧化而浸出，所以必须使细菌与矿物能充分接触。这种细菌又是好氧的、并以大气中的二氧化碳作为碳源，因而采用了图 3 所示的气流搅拌方式，进行通气量对细菌浸出钴的影响试验。

试验是在高 3.6 米、内径 1 米，总容积 2.5 米<sup>3</sup> 的圆锥形浸矿池中，观察通气量和细菌浸出钴之间的关系，结果见表 3。

表 3 通气量与细菌浸出钴的关系

试验序号	通气量 (米 <sup>3</sup> /分/米 <sup>3</sup> )	其 他 主 要 试 验 条 件				试验结果	
		试料粒度*	矿浆浓度 (%) (w/v)	投料量 (公斤)	接种量 (%)	浸出时间 (天)	钴浸出率 (%)
1	0.23	—	20	400	10	7	79.82
2	0.21	85	20	400	11	6	88.51
3	0.21	>75	20	400	10	6	85.54
4	0.19	82	25	475	10	7	75.71
5	0.19	75	25	475	10	7	86.71

\* 试料粒度指 -160 目占总试料的百分数。

由表 3 看出，通气量控制在 0.19—0.21 米<sup>3</sup>/分/米<sup>3</sup>·溶液是适宜的。

5. 试料粒度

矿石粒度小，表面积就大，矿浆易搅匀，也有助于细菌氧化矿物，提高钴浸出率。不同粒度对细菌浸出钴的影响见图 7。

由图 7 可以看出，浸出时试料粒度 -160 目为好。粒度再细，虽还可提高浸

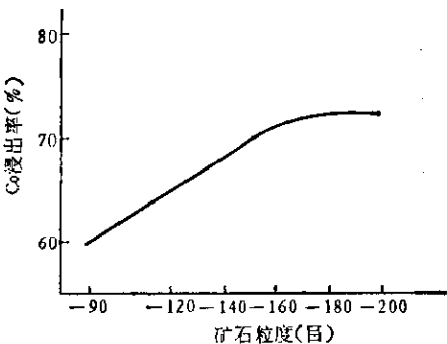


图 7 不同矿石粒度对细菌浸出钴的影响

出率与缩短周期, 但磨矿成本高, 不宜采用。

## 6. 矿浆浓度

矿浆浓度大虽对减少土建场地、设备、动力消耗和提高浸出液中钴的浓度有好处, 但矿浆浓度大, 浸出率偏低, 并且浸出时间过长。为确定最适矿浆浓度, 进行了矿浆浓度对细菌浸出钴的影响试验, 结果见图 8。

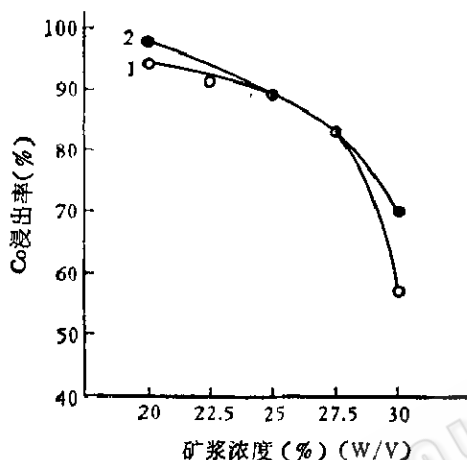


图 8 矿浆浓度与浸出率的关系

1——第一次试验  
2——第二次试验

从图 8 可以看出: 钴的浸出率随矿浆浓度加大而明显降低, 如当矿浆浓度 25% 时, 钴的浸出率仍在 80% 以上, 浓度再大钴浸出率即急剧下降。为使钴浸出率高而稳定, 多数试验表明, 采用 20% 矿浆浓度为宜。

## 7. 金属离子和选矿药剂的影响

根据资料介绍, 虽然氧化亚铁硫杆菌对金属离子耐受力强, 但金属离子浓度过高, 对细菌生长仍有影响。我们的实验结果表明, 初始总铁浓度 45 克/升以上, 钴浸出率明显降低; 砷离子浓度高至 6 克/升以上也不利于细菌生长。因此, 移接入的菌种中如铁、砷含量高, 不宜用它来接种。

试料经浮选脱硫, 矿粒表面粘附着黄

药、柴油和松节油等选矿药剂。这些有机药剂含量高时, 细菌生长即受抑制。至于药剂多高有影响, 因分析困难, 未做详细试验。

## (二) 扩大浸出试验结果

按照小型浸出试验最佳条件, 先在一个高 3.6 米、内径 1 米, 圆柱形, 60° 锥底, 总容积 2.5 米<sup>3</sup> 的耐酸浸矿池中, 采用气流搅拌浸出方式, 进行投料量 0.2、0.4 吨的扩大浸出试验; 进而在一个高 6.5 米、内径 2.4 米, 总容积 23.5 米<sup>3</sup>, 其余条件同上的浸矿池中, 进行投料量到 3、4 吨的扩大浸出试验。根据 14 次扩大试验 (其中 6 次投料量各为 0.4 吨, 5 次为 3 吨, 3 次为 4 吨) 结果, 钴浸出率平均亦达 77.8%, 唯投料量 3、4 吨的扩大试验, 浸出时间比小型试验延长 2—3 天。

## 讨 论

我们曾做过利用氧化亚铁硫杆菌氧化铁、硫后的代谢产物即硫酸高铁和硫酸, 在无菌条件下的浸出试验, 结果表明虽在溶剂浓度较高, 加温 (60℃) 搅拌条件下, 经 6—8 小时, 用酸只浸出 30—40% 钴, 用酸性硫酸高铁也仅浸出 40—50%。而在细菌参与下, 钴可浸出 80% 左右。由此, 我们认为含砷硫化矿中的钴, 主要靠细菌对矿物的直接氧化作用而浸出, 氧化磁黄铁矿、毒砂等硫化矿后所形成的硫酸高铁和硫酸也参与浸出钴。所以, 选育活力强的菌种是试验成败的关键。应筛选分解毒砂能力强、耐砷力高的菌株, 并应采用繁殖快, 浸钴效果好, 菌量多, 细胞形态短小、整齐的作为菌种。

这种化能自养菌是一种专性好氧菌, 它必须在正的氧化还原电势环境中才能生长良好。试验中, 当加入多量矿粉后, 细菌生长就不正常, 甚至原来浸出液中很多的

活菌很快变得寥寥无几。其原因,可能在于试料中含还原性的磁黄铁矿多,它易被硫酸高铁溶解,使培养介质中亚铁含量增高,这实际上是改变了氧化还原电位;加上总砷含量高,亚砷酸( $\text{AsO}_3^{3-}$ )的含量也随着升高,而三价砷( $\text{As}^{3+}$ )离子对细菌是有毒的。为克服这种生态环境对细菌生长和浸出钴的影响,除采取分次加矿使生态环境不致改变太大的措施外,主要是通入气体要充分并均匀分散,因此采用如图3所示的导流筒加微孔塑料充气器相结合的独特的气流搅拌方式,这样的气流搅拌方式又可较大幅度地降低动力消耗。

应用细菌浸出法提取莲花山钨矿精选钨精矿后硫化矿尾砂中钴的研究,经过小型和中间试验,尚存在一些问题,主要是浸出周期(7天)长,使生产成本增高;其次是大量投料后,会发生浸出时间延长的问题,有待进一步研究。

### 参 考 文 献

- [1] Sutton, S. A. and J. D. Corrick: U. S. B. M. Rep. Inv. No. 5839, 1961.
- [2] Decuyper J. A.: Metallurgical Soc. Conf. Dallas, Texas. 24: 126—142, 1964.
- [3] Ванчи, Г. А. и др.: VIII Между. Конгр. по обог. пол. ископаемых, Ленинград, 2:71—76, 1968.
- [4] Мощнякова, С. А. и др.: Микробиология, 40(6):1100—1107, 1971.
- [5] Torma, A. E.: TMS paper, No. A 72-7. 1972.
- [6] Torma, A. E.: Canad. Patent, 960463, 1975.
- [7] Ehrlich, H. L.: *Ecol., Geol.*, 59(7): 1306—1312, 1964.
- [8] Полькин, С. И. и др.: Proceedings: IXth International Mineral Processing Congress, 347—353, 1—6, VI, 1970.
- [9] Полькин, С. И. и др.: XI International Mineral Processing Congress, Cagliari 901—923, 20—26, April 1975.
- [10] Pinches, A.: Leaching and Reduction in Hydrometallurgy, 1975, pp 28—35.
- [11] 广东省莲花山钨矿细菌炼钴试验协作组: 重有色冶炼, 1979年, 第6期, 20—30页。
- [12] Beck, J. V. et al.: *J. Bacteriol.*, 79(4): 502—509, 1960.
- [13] Silverman, M. P. et al.: *J. Bacteriol.*, 77(5): 642—647, 1959.
- [14] 冶金工业部北京矿冶研究院: 矿石及有色金属分析法(科学出版社), 第五节(三)、第十三、十四节(一)、第二十一节(三)及第四节(三), 1973年。

## BACTERIAL LEACHING OF COBALT FROM ARSENIC-CONTAINING SULFIDE ORES

Qiu Rong-qing      Wu Yun-shan      Chen Xiu-zhu      Li Yun-zhang

(*Institute of Microbiology, Academia Sinica, Beijing*)

Xue Han-huang      Lin Chang-he      Su Shu-qing      Tu Wen-yun

(*Guangdong Institute of Microbiology, Guangzhou*)

Ji Han-chi      Zheng Hui-min      Zhang Shan-mu      Zeng Wei-tian

(*Lianhuashan Tungsten Mine, Guangdong*)

A strain of *Thiobacillus ferrooxidans* capable of degrading arsenopyrite and tolerating arsenic has been isolated from acidic mine water of the arsenopyrite deposit. The best conditions for leaching of cobalt from arsenic-containing sulfide ores by this organism have been established as follows: pH 2—2.3, temperature  $32^{\circ}\text{C}\pm$ , aeration rate 0.19—0.21 VVm, sample particle size —160 mesh, solid concentration 20%. After leaching

for 5—7 days in laboratory experiment, the leaching rate of cobalt was about 80% and occasionally 90%.

Fourteen batches of pilot plant experiment were carried out in draft tube tanks, the raw material been treated was 0.4 ton (6 batches), 3 tons (5 batches), and 4 tons (3 batches) respectively. The average leaching rate was 77.8%, but the leaching time was 2—3 days longer than that of the laboratory experiment.