

细菌浸出高硫锰矿及菱锰矿的试验*

毛钜凡 童启如

(冶金工业部矿冶研究所, 长沙)

邱文芳 郑美珠

(湖南师范学院生物系, 长沙)

魏才仁 王湄川 高季遂

(桃江锰矿, 湖南)

马德钦 蔡文六 钟慧芳

(中国科学院微生物研究所, 北京)

本报告用氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) 把硫酸亚铁氧化产生酸性硫酸高铁溶液。在 Fe^{3+} 浓度 25 克/升, pH 1.8, 矿石粒度 120 目, 矿浆浓度 7%, 浸矿温度 60°C 条件下搅拌浸出高硫锰矿及菱锰矿, 2.5 和 4 小时锰浸出率分别达 82% 及 98%。硫锰矿石中除硅酸锰不能浸出外, 矿石中可溶浸的锰矿物浸出了 99.2%。

硫酸高铁在浸矿反应时全部水解为氢氧化铁沉淀, 不能继续循环使用。但以氢氧化铁吸收高硫锰矿焙烧脱硫时排出的含低浓度二氧化硫烟道废气, 使还原为亚铁。亚铁液经加温等处理后, 由新接种的细菌氧化再生成硫酸高铁, 反复浸矿, 如此循环。

近十多年来利用细菌浸出法从某些矿石中提取铜、铀的研究正广泛进行。有些国家已经在生产中应用^[1,2], 但所使用的氧化亚铁硫杆菌循环产生硫酸-硫酸高铁溶液, 只适于浸出某些耗酸少的硫化铜矿及铀矿石。而对于含有大量碱性脉石的硫锰矿-菱锰矿, 由于与硫酸高铁反应形成氢氧化铁沉淀, 致使浸出无法进行。最近有用氧化硫硫杆菌 (*Thiobacillus thiooxidans*) 浸出软锰矿, 硬锰矿的报道^[3-5], 但尚未见生产应用。也有人用异养细菌浸出氧化锰矿, 但一般时间较长, 浸出率也不高^[6-8]。

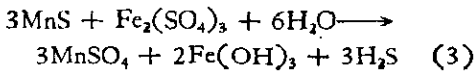
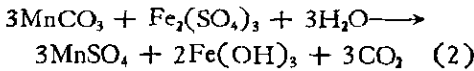
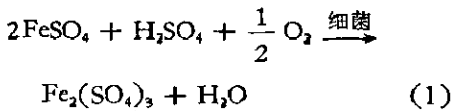
我国南方蕴藏有高硫锰矿及菱锰矿。高硫锰矿因含硫量高, 利用率有限。在研究利用这些资源中, 曾用回转窑对高硫锰

矿石进行氧化焙烧脱硫, 可以脱除其中大部分硫, 提高矿石的利用率。但焙烧时从烟道气放出大量二氧化硫 (浓度约 2%), 污染环境并使硫损失。

我们利用氧化亚铁硫杆菌把硫酸亚铁氧化产生的硫酸高铁溶液 (反应式 1), 浸出硫锰矿及菱锰矿的锰, 高铁水解成氢氧化铁沉淀 (反应式 2、3), 再于氢氧化铁悬液中通入浓度为 1—2% 的二氧化硫, 使还原为硫酸亚铁, 然后再由细菌氧化成硫酸高铁反复循环浸矿, 从而达到浸出锰的目的

本文于 1978 年 3 月 16 日收到。

* 试验得到桃江锰矿的指导并惠予协助。矿石的全分析及物相分析均由冶金工业部矿冶研究所分析室进行。



本文报告上述试验结果。

材料与方 法

(一) 矿石

表 1 矿样中含锰矿物物相分析结果

矿 样	矿 物	硫化锰	碳酸锰	锰方解石	硅酸锰
高硫矿	%	5.66	2.77	10.16	3.98
互层矿		1.93	5.17	9.89	0.30

表 2 矿样多元化学分析结果

矿 样	成分	Mn	Fe	SiO ₂	P	S	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Cu	Co	Ni	Zn	Pb
高硫矿	%	22.73	3.71	16.4	0.112	7.25	11.81	2.04	2.38	微	0.0027	0.005	0.02	0.139
互层矿		16.77	4.22	24.12	0.195	3.16	8.58	2.58	5.62	微	0.0038	0.0044	0.018	0.135

(二) 使用菌株及浸矿液的制备

浸锰用的细菌是由锰矿酸性矿水中分离到的亚铁氧化细菌, 经鉴定属于氧化亚铁硫杆菌 (*Th. ferrooxidans*)。

细菌的分离、培养、保存所用的培养基为 Leathen 培养基 (以下简称 L 培养基)^[1,2], 变更 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量为 125 克, pH 1.8—2.0。

因锰矿石含碱性脉石较高, 用硫酸浸出时耗酸率达 60% 以上, 细菌浸出就需要较高浓度的硫酸高铁溶液。所以细菌培养液中的 Fe^{++} 量大于 20 克/升, 一般要 25 克/升, pH 1.8 才能达到最好的浸出效果。

细菌浸矿液的制备是在 L 培养基中接入 20% 菌种, 26—32℃ 下通入压缩空气或摇床振荡培养, 待细菌把溶液中的亚铁全部氧化为硫酸高铁后 (约 24 小时) 即可使用。

(三) 细菌浸矿方法

把矿样盛于玻璃瓶中, 加入菌生高铁液 (液: 固 = 10:1), 置恒温水浴充气搅拌或机械搅拌浸

试验田的锰矿石是从矿山取来的有代表性矿样。破碎粒度至 -1.0 毫米, 缩分其一部分磨碎至 120 目 (-200 目占 55% 左右) 使用。

矿石中有用的矿物主要为菱锰矿, 锰方解石和硫锰矿。其次有少量硅酸锰和氧化锰, 是一个钙、镁含量较高的碱性矿石。高硫锰矿矿石平均含锰 23%, 硫 7%; 菱锰矿 (本实验用的矿是矿石与炭质页岩成层状交替存在, 故又称互层矿) 含锰 16%。两种矿石主要矿物成分及多元化学分析见表 1、2。

出。

(四) 氢氧化铁还原为硫酸亚铁

细菌- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浸矿液浸矿后水解生成的氢氧化铁沉淀, 抽滤除去液体后, 将滤饼 (含铁与矿渣) 装入 1000 毫升三颈瓶内, 加水混合, 加热至 60℃, 通入人工配制的二氧化硫, 反应过程机械搅拌, 待黄褐色氢氧化铁全部溶解, 过滤后即得亚铁溶液 (以下简称“还原液”)。

(五) 还原生成的亚铁溶液由细菌再生成硫酸高铁浸矿液

于还原液中加入硫酸, 调节 pH 1.5 并加热煮沸 1 小时, 使其中的亚硫酸及不饱和硫化物转化为硫酸盐并生成少量硫磺等, 过滤后的亚铁液对细菌毒性少, 再稀释到总铁 25 克/升, 接入 50% 的菌液, 通气培养约 24 小时, 可把亚铁全部氧化成硫酸高铁。

(六) 细菌对亚铁的氧化及生长的测定

于 250 毫升三角瓶内装 L 培养基, 接种量 10%, 令总体积为 100 毫升。置 28℃, 旋转摇床

(振幅 2.5 厘米, 200 转/分) 培养, 不同时间取样测定。

菌液于离心机 12,000 转/分离心 20 分钟, 反复三次, 得到较原体积浓 5 倍的白色乳状细胞液, 用国产 72 型分光光度计测定光密度。

(七) 化学分析方法

铁的分析用重铬酸钾容量法。锰的分析用硫酸铈容量法。不饱和硫化物(S₂O₃²⁻ + SO₃²⁻)的分析用碘量法^[9]。溶液 pH 值用 pH 计或精密 pH 试纸测定。

结 果

(一) 亚铁浓度对细菌生长及亚铁氧化的影响

为了用菌生硫酸高铁浸矿的需要, 试验了细菌对四种浓度亚铁(pH 1.8)的氧化及生长影响。从图 1 可见, 细菌对亚铁的氧化速度以 15 克/升时稍快, 但细胞生长的数量较少。在 20—25 克/升范围, 氧化速度及细胞生长数量大致相同。25 克/升的亚铁只要 41 小时便可氧化完全, 可见我们分离出的细菌, 与文献报道相比较, 具有很强的氧化能力。当亚铁浓度增至 30 克/升时, 细菌在 41 小时也可以氧化 74%, 但速度较慢。

(二) 初始 pH 对细菌氧化亚铁的影响

图 2 为初始 pH 范围从 1.3—2.5(初始 Fe²⁺ 浓度 23.8 克/升, 总铁 26.8 克/升)时的结果。培养基初始 pH 在 1.8、2.0、2.2、2.5 时, 细菌氧化亚铁的量基本相同, 48 小时都可把培养基的亚铁全部氧化为硫酸高铁。当 pH 降至 1.6、1.5 时, 细菌氧化力略差, 但也能很快把培养基的亚铁氧化, 甚至 pH 低至 1.3 时, 48 小时也可氧化 34%。由于我们浸锰试验使用 Fe³⁺ 25 克/升的溶液, 如果培养细菌的 pH 在 2.0 以上时, 则形成的硫酸高铁有较大量水解沉淀, 降低浸矿液的 Fe³⁺ 浓度及浸矿效果。从图 2 可

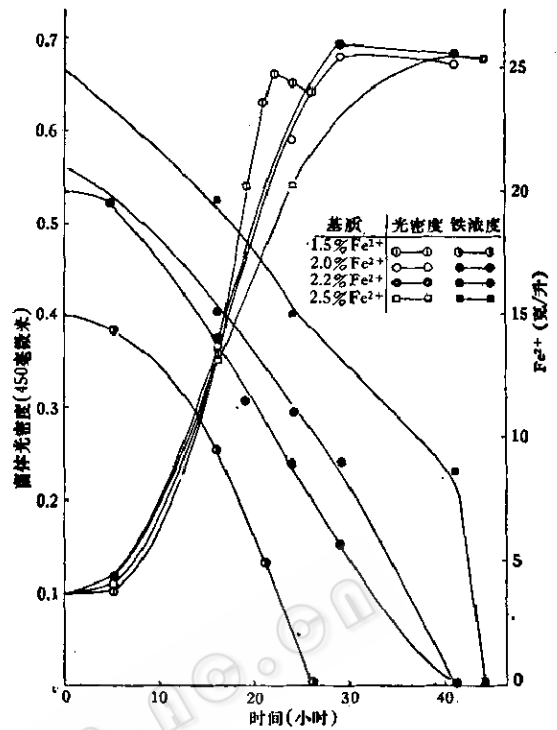


图 1 亚铁浓度对细菌生长及亚铁氧化的影响

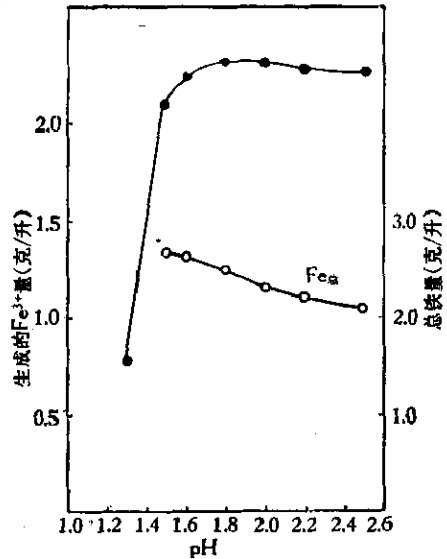


图 2 初始 pH 对细菌氧化亚铁的影响 (48 小时结果)

见, 细菌生成的 Fe₂(SO₄)₃ 液中, 当 pH 为 1.5 时, Fe³⁺ 有 26.03 克/升, pH 1.8 时降至 25 克/升, 而 2.0 及 2.5 时只有 23.3 克/升

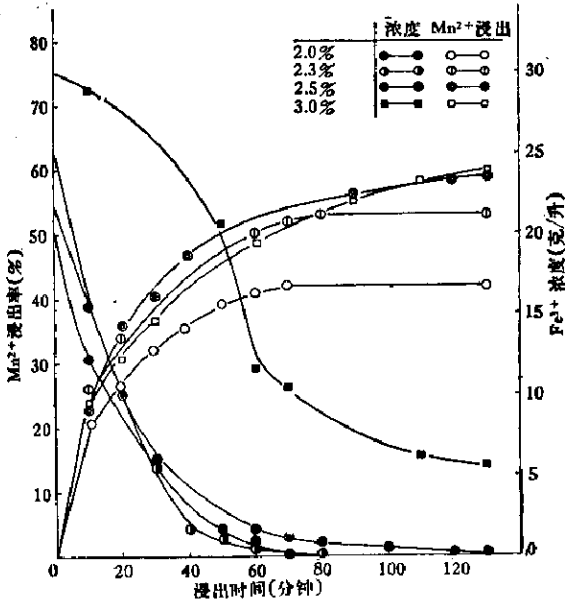


图3 Fe₂(SO₄)₃ 浓度对浸出锰的影响

和 22 克/升，减少了 10.5% 及 11.5%。所以，为了减少高铁的损失，我们培养细菌的 pH 值用 1.7—1.8 比较合适。

(三) 高铁离子浓度对浸出锰的影响

用 2 升含铁量不同的菌生硫酸高铁溶液 (pH 1.8) 及 200 克硫锰矿粉，在室温下搅拌浸出。图 3 为 Fe³⁺ 浓度 15、20、22 及 25 克/升时，在不同浸出时间内消耗的 Fe³⁺ 及锰的浸出率。当 Fe³⁺ 量在 20 克/升时，锰浸出率只有 42.7%，Fe³⁺ 量是不足的。Fe³⁺ 含量高至 30 克/升时，锰浸出率可高达 59.87%，但由细菌生成这样浓的 Fe₂(SO₄)₃ 溶液是缓慢的。因此，以 Fe³⁺ 浓度 25 克/升为合适。此液浸矿 2 小时后，浸出率达 58.19%，全部 Fe³⁺ 几乎消耗尽净。

(四) 硫酸高铁浸矿液中锰离子的含量对浸矿的影响

以上述 Fe³⁺ 溶液浸矿时，浸出液中锰离子浓度只有 12—13 克/升，远未达到用作电解锰的电解液浓度 (Mn²⁺ 40 克/升)。为了提高浸出液中锰离子浓度，我们将上

述含锰的浸出液与 SO₂ 还原后的亚铁液合并起来 (合并液总铁 25 克/升)，再接入细菌使生成硫酸高铁，如此进行第二次或第三次循环浸矿，以图使溶液中锰离子浓度反复提高到 40 克/升。可是含有锰离子的第二次菌生高铁液用来重新浸矿时，高铁几乎失去活性，浸出效果甚低。随着浸出时 pH 值升高到 2.0 以上时，浸出液变成浆糊状胶体，反应难以继续进行。进一步试验是于硫酸高铁液 (含 Fe³⁺ 25 克/升) 中加入不同量硫酸锰浸矿，发现 Mn²⁺ 含量超过 4 克/升时，浸矿液出现上述胶体现象，这是由于溶液中锰离子增高，与高铁离子达到一定的比例，致使高铁离子失去了活性。为避免此情况发生，我们采用提高硫酸高铁对锰的浸出率 (如加温浸出及减少浸矿量至 7%) 的办法，使矿渣残留锰降低，从而还原液的锰含量减少。

(五) 温度对浸出锰的影响

温度 32—90℃ 时菌生硫酸高铁溶液对锰的浸出的影响以图 4 表示。温度在 60℃ 以上，只需搅拌浸出 2.5 小时，锰浸出率可达 75% 以上；而温度 30℃ 时，浸出率仅 61.6%，浸出 6 小时才达 74.4%。提高

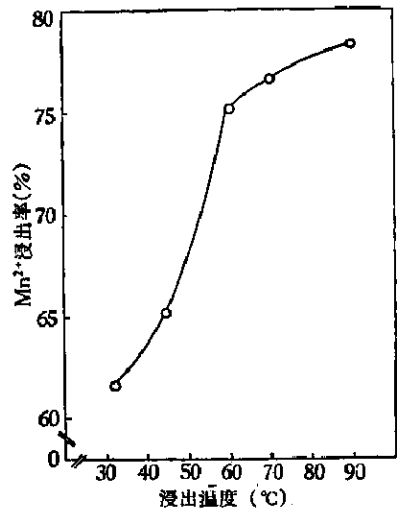


图4 不同温度对锰浸出的影响(2.5小时)

反应温度至 60℃, 可以加速硫酸高铁水解生酸过程, 缩短浸出时间。浸渣残留的锰只占总量 10% 以下。这样, 即使浸渣的锰在 SO₂ 处理时全部浸出, 还原液中 Mn²⁺ 浓度可保持在 2 克/升内, 使细菌硫酸高铁浸矿液继续有活力。

(六) 二氧化硫浓度对氢氧化铁还原的影响

不同温度、SO₂ 浓度对氢氧化铁还原为亚铁有影响。在温度由 27—90℃ 范围, 以 60℃ 效果最好。SO₂ 浓度由 0.5—6% 时, 还原速度随 SO₂ 浓度增高而加快。SO₂ 浓度为 2% 时, 反应 8 小时, 氢氧化铁有 98% 还原为亚铁。SO₂ 1% 时, 降至 50% 左右; SO₂ 0.5% 时, 只有约 25%。由此可见, 氢氧化铁还原速度降低的倍数约与 SO₂ 浓度降低倍数成比例。最终是与通入的 SO₂ 总量有关。

(七) 细菌再生 Fe₂(SO₄)₃

二氧化硫还原氢氧化铁后所生成的亚铁溶液(含 Fe²⁺ 约 60 克/升), 如未经处理, 可能含有游离亚硫酸、硫代硫酸盐及连多硫酸盐等不饱和硫化物。它们对细菌的生长及亚铁的氧化都有强烈的抑制作用。为了找出抑制因素, 我们比较了化学品亚硫酸 (H₂SO₃)、硫代硫酸钠 (Na₂S₂O₃)、连二硫酸钠 (Na₂S₂O₆)、连二亚硫酸钠 (Na₂S₂O₄) 及连四硫酸钾 (K₂S₄O₆) 对细菌氧化亚铁的影响。从表 3 的结果可见, 所试的几种不饱和硫化物中, H₂SO₃、S₂O₃²⁻、S₂O₄²⁻ 在较低浓度时对细菌利用亚铁有明显抑制作用 (SO₃²⁻ > 0.2 克/升, S₂O₃²⁻ > 0.03 克/升, S₂O₄²⁻ > 0.1 克/升)。而 S₂O₆²⁻、S₄O₆²⁻ 在较高浓度才有抑制作用。

为消除还原液对细菌的毒性, 我们试验了用降低溶液 pH 并煮沸的方法, 获得较好的效果。表 4 结果见到, 还原液用硫酸调节至 pH 1.5 及 1.0, 只要煮沸 60 分钟,

表 3 一些不饱和硫化物对细菌氧化 Fe²⁺ 的影响

浓度 (克/升)	Fe ²⁺ 全部氧化所需时间*(小时)				
	H ₂ SO ₃	S ₂ O ₃ ²⁻	S ₂ O ₄ ²⁻	S ₂ O ₆ ²⁻	S ₄ O ₆ ²⁻
0	48	48	48	48	48
0.01		48	48		
0.02		48			
0.03		52			
0.04		89			
0.05	48		48	48	
0.06		120			
0.08		140			
0.10	48		48	48	
0.20	48			192	
0.30	168				
0.50			48		
1.00			48		48
5.00					192以上

* Fe²⁺ 浓度 2.0%, pH 1.8。

S₂O₃²⁻ + SO₃²⁻ 的总含量可以降到 29.69 毫克/升。如用来培养细菌, 因含铁量高 (Fe²⁺ 约 60 克/升), 尚需稀释 2.5 倍, 这样将降低 S₂O₃²⁻ + SO₃²⁻ 的总含量至 11.88 毫克/升, pH 为 2.0 左右, 从而大大降低了对细菌的毒性。

表 4 加酸煮沸不同时间对除 SO₃²⁻ 及 S₂O₃²⁻ 的影响

加入 H ₂ SO ₄ (%)	溶液 pH 值	煮沸时间 (分钟)	SO ₃ ²⁻ + S ₂ O ₃ ²⁻ (毫克/升)	备注
0.92	1.0	20	154.38	1. 加入 H ₂ SO ₄ 按重量计算
0.92	1.0	40	41.56	
0.92	1.0	60	29.69	
0.31	1.5	20	475.0	2. SO ₃ ²⁻ + S ₂ O ₃ ²⁻ 按 S ₂ O ₃ ²⁻ 计算
0.31	1.5	40	53.44	
0.31	1.5	60	29.69	
0.31	1.5	80	23.75	

将处理过的还原液(稀释到 Fe²⁺ 浓度 25 克/升)分别以 200、150、100% 接种量接种入细菌, 通入压缩空气培养, 经过 23 小时

Fe^{2+} 几乎全部氧化了。但接种量为50、30%时,则需要41小时。

表5 不同接种量对细菌氧化还原液中 Fe^{2+} 情况

接种量 (%)	溶液含 Fe^{2+} (克/升)	溶液中剩余 Fe^{2+} (克/升)	氧化所需时间 (小时)	备注
200	25	0.2793	23	还原液接种
150	25	0.2793	23	还原液接种
100	25	0.2793	23	还原液接种
50	25	0.1396	41	还原液接种
30	25	0.8379	41	还原液接种
30 (对照)	25	0.1396	41	纯 $FeSO_4$ 接种

(八) 细菌从还原液中 连续再生硫酸高铁

将上述处理过的并加有细菌营养的还

原液,按1:1接入菌种培养,待培养液中 Fe^{2+} 完全氧化为 Fe^{3+} 后,再如法连续接种于新加的还原液中。经过连续14次移殖培养表明,最初三次移殖能够在24小时内把11—12克/升的 Fe^{2+} 氧化完全,至第4—7次移种,对细菌稍有抑制,需要36—48小时才能完成。第8次以后,细菌的氧化力又提高,至第10次以后,恢复正常(表7),可见细菌能很好地对环境进行选择,在还原液中旺盛生长。但是因为要用大接种量,与用化学品 $FeSO_4$ 相比较,其氧化力稍差,说明还原液中除 SO_4^{2-} 及 $S_2O_3^{2-}$ 对细菌的 Fe^{2+} 氧化有影响外,可能还有其他一些未检出过的不饱和硫化物或其他离子。关于这方面的现象尚待深入研究。

表6 还原液中 $FeSO_4$ 由细菌连续氧化为 $Fe_2(SO_4)_3$ 试验(24小时结果)

连续移种(次数)		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$FeSO_4$ 培养基	原始 Fe^{2+} (克/升)	11.18	11.83	12.50	11.90	11.82	11.50	12.50	12.13	12.50	12.00	12.50	12.00	12.63	11.50
	Fe^{2+} 氧化 (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
还原液培养基	原始 Fe^{2+} (克/升)	12.18	12.32	12.37	12.10	12.50	12.39	11.50	11.80	11.88	11.75	12.50	11.63	11.88	11.38
	Fe^{2+} 氧化 (%)	100	100	100	96.87	92.64	89.51	88.00	100	100	100	100	100	100	100

注: 总铁浓度23—24克/升。

(九) 细菌浸锰的全流程试验

在上述单项条件试验的基础上,进行了全流程试验。硫锰矿的浸出每次用菌生硫酸高铁液500毫升,矿样35克,以图5所示流程进行。浸出条件是:细菌高铁浸矿液中 Fe^{3+} 25克/升, $Mn^{2+} < 3$ 克/升;浸矿液:矿粉=10:0.7;浸出温度60℃;时间2.5小时;氢氧化铁+矿渣用 SO_2 还原温度60℃,8小时。 SO_2 浓度2%;还原液中 $SO_4^{2-} + S_2O_3^{2-} < 15$ 毫克/升;矿石粒度—120目。表7所列的结果表明:(1)锰的浸出第一次用菌生硫酸高铁,浸出率约75%。第二次是浸渣与氢氧化铁一起用

SO_2 处理时又进一步浸出,浸出率约9.8%,总的浸出率为81.9%(按矿渣含锰计)至85.5%(按溶液含锰计)。(2)最终尾渣含锰6.71%。从表8的尾渣物相分析结果证实,未能浸出的矿物是硅酸锰。因此,矿石中可溶浸的锰矿物有99.2%被浸出。(3)每次浸出的硫酸锰溶液中 Mn^{2+} 浓度约12.5克/升,经过浓缩和净化,能制成高浓度的电解锰或电解二氧化锰粉。

互层矿(菱锰矿)细菌浸出条件与硫锰矿基本相同。不同的是浸矿时间延长至4小时,温度80℃。从表9的结果见到,互层矿的浸出率达98.25%。因矿石中硅酸

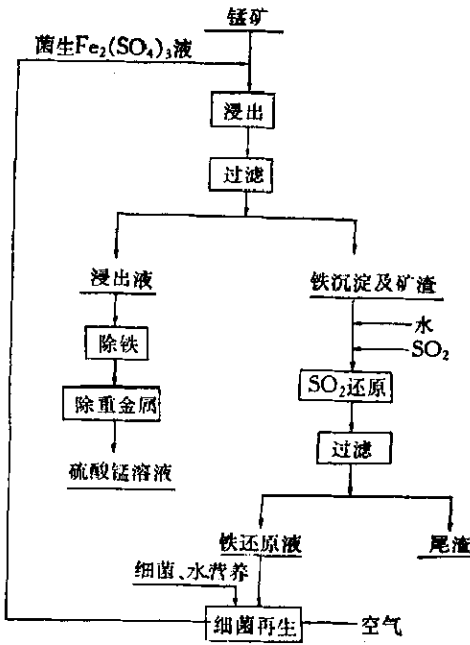


图5 亚铁氧化细菌浸锰流程示意图

表7 硫酸锰细菌浸锰的流程试验结果

浸渣			溶液			
名称	重量(克)	含锰(%)	名称	体积(升)	含锰(克/升)	锰浸率(%)
原矿	140	24.1	浸出液	2.0	12.82	75.42
尾渣	89	7.28	还原液	0.8	4.24	9.97
浸出率 = 80.8%			水洗液	1.0	0.058	0.16
			合计			85.55

表8 硫酸锰原矿及尾渣锰矿物相分析

种类	硫化锰(%)	氧化锰(%)	锰方解石(%)	菱锰矿(%)	硅酸锰(%)
原矿	3.32	0.69	10.11	5.03	4.52
尾渣	0	0	0	0.24	6.82

表9 互层矿细菌浸出的流程试验结果

浸渣			溶液			
名称	重量(克)	含锰(%)	名称	体积(升)	含锰(克/升)	锰浸率(%)
原矿	160	16.23	浸出液	2.0	11.65	90.05
尾渣	126	0.36	还原液	1.0	1.18	4.58
锰浸出率 = 99.03%			水洗液	1.0	0.01	0.04
			合计			94.67

锰含量少,其他矿物都易浸出。

讨论

(一) 硫酸浸出与硫酸高铁浸出的比较

硫酸锰矿及菱锰矿很易为硫酸浸出。因品位低及耗酸大(耗酸率为67%以上),用硫酸浸出是不经济的。而用细菌- $Fe_2(SO_4)_3$ 液浸矿,只在调节浸矿液pH为1.8时需要加硫酸,其他环节均不需要。经实验,每浸出1公斤矿石需加硫酸约65克,耗酸量只有6.5%。

过去曾有人利用 SO_2 产生 $H_2SO_4-Fe_2(SO_4)_3$ 溶剂,用于湿法冶金。我们试验了这种方法,证实此法不便掌握。文献报道亚铁氧化细菌对 Fe^{2+} 的氧化比空气自然氧化快50万倍^[11],因此,目前大多用细菌法产生 $H_2SO_4-Fe_2(SO_4)_3$ 溶剂。

(二) 铁的循环使用

初始供细菌用的硫酸亚铁可以用工业原料。硫酸高铁在每一循环浸出中的损耗不大,约占2—3%,如掌握好 SO_2 还原 $Fe(OH)_3$ 环节,使其作用完全,可把它全部转为亚铁,并且还可以把矿石中的小部分铁溶解出来。流程中水解沉淀的 $Fe(OH)_3$ 可以收集,加以处理(用 H_2SO_4 溶解或通 SO_2 还原),用这些措施保持微量 Fe^{2+} 的稳定。但如机械损失多,则要另外补充。

(三) 有关二氧化硫的利用率

利用低浓度 SO_2 与 $Fe(OH)_3$ 的作用, SO_2 利用率在92%以上。 $Fe(OH)_3$ 还原时间随 SO_2 浓度而变。如果未吸收完的 SO_2 再进行第二次吸收,则可降低到排放标准。

(四) 循环浸出中硫酸高铁浸矿剂细菌再生问题

SO_2 与 $Fe(OH)_3$ 作用生成的亚铁还原液,对细菌生长有抑制作用。我们采取将

还原液增加酸度并煮沸 1 小时(使溶液中的 $S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$ 含量小于 15 毫克/升)以及增大接种量为 1:1 的方法,可以使还原液的 Fe^{2+} (11—12.5 克/升)在 24 小时内为细菌全部氧化。但是,还原液对细菌的生长仍有一定抑制,尚需进一步找出抑制物质,消除其危害。或选育抗性菌株。

(五) 从浸出液中回收锰问题

利用菌生硫酸高铁液浸矿后的浸出液只含锰 12 克/升左右,经进一步浓缩,净化,可得到含锰 40 克/升的硫酸锰合格液,作电解金属锰或电池锰粉。我们用这种方法制得了电池锰粉为 γ - MnO_2 ,经分析化学元素含量及试验产品电气性能,都符合国家产品的标准。

(六) 扩大试验问题

此方法经过扩大试验,效果与报告中的工艺流程及各项技术参数相似。高硫锰矿(用矿量 1.7 吨)的总浸出率为 83.51%,净化浓缩后的实得率为 72.1%,互层矿的总浸出率为 97.4%,二氧化硫的吸收率 90% 以上。用所得的硫酸锰溶液进行电解,获得了 γ - MnO_2 产品,其含 MnO_2 在 90% 以上,产品质量及电气性能均达国家标准。对于在矿山开展贫锰矿的利用和低浓度二氧

化硫的综合利用及消除公害等,开辟了一条新途径,经济技术上也是可行的。但此法流程较长,某些操作环节要求严格,还原液由细菌再生高铁浸矿液稍慢。制备高浓度的 $MnSO_4$ 电解液需要浓缩沉锰,这些都要进一步改进,使流程进一步简化。

参 考 文 献

- [1] 涂继正: 微生物学通报, 1(3):89—43 页, 1974 年。
- [2] 欧津等: 微生物学报, 17(1):11—20, 1977 年。
- [3] Perkins, E. C. and Novielli, F.: *U. S. Bur. Mines Rept. Invest.*, 6102, 1—11, 1962.
- [4] Imai, K. et al.: *U. S.* 3,433,629, 1969. 冶金工业部北京矿冶研究院等译: 细菌浸出在采矿工业中的应用, 译文集, 第 161—175 页, 北京, 冶金工业出版社, 1973 年。
- [5] 今井等人: 特许公报, 昭 45-10409, 1970.
- [6] Кармазин, В. И. и др.: *обогащение полезных ископаемых*, 9: 79—81, 1971.
- [7] 坂口孝司, 国府俊则: 水处理技术, 17(2): 129—133, 1976.
- [8] Agate, A. D. and Deshpande, H. A.: *GBF: Conference Bacterial leaching*, 1st ed. 243—250, Weinheim, New York: Verlag Chemie, 1977.
- [9] Leathen, W. W. et al.: *J. Bacteriol.*, 72: 700—703, 1956.
- [10] 岩石矿物分析编写小组: 岩石矿物分析, 第 1 版, 939—940 页, 北京, 地质出版社, 1974 年。
- [11] Lacey, D. and Lawson, F.: *Biotechnol. Bioeng.*, 12(1):29—50, 1970.

BACTERIAL LEACHING OF ALBANDITE AND RHODOCHROSITE

Mao Ju-fan, Tong Qi-ru

(*Institute of Mining and Metallurgy, Ministry of Metallurgical Industry, Changsha*)

Qiu Wen-fang, Zheng Mai-zhu

(*Department of Biology, Hunan Teacher's College, Changsha*)

Wei Cai-ren, Wang Mei-chuan, Gao Ji-sui

(*Taojiang Manganese Mine, Hunan*)

Ma De-qin, Cai Wen-liu, Zhong Hui-fang

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

The bacterium *Thiobacillus ferrooxidans* has been used for the oxidation of ferrous sulfate to acidic ferric sulfate in aqueous solution. Within 2.5 hours 82% and 98% of manganese were released by stirred leaching from Albandite and Rhodochrosite respectively under conditions of ferric ion 25 g/l, pH 1.8, particle size 120 mesh, solid concentration 7% and leaching temperature 60°C. Except manganese silicate, 99.2% of extractable manganese mineral was released.

In the process of reaction, as all ferric iron precipitates as basic ferric sulphate, it can't be used for circulating leaching subsequently. However, basic ferric sulphate can be reduced to ferrous iron through absorbing low concentration of SO₂ eliminated from roasting desulfilation Albandite. After boiling and cooling of the newly formed ferrous iron, ferric sulfate may be regenerated by new inoculum, that repeats leaching again.