

细菌浸出中贫镍硫化矿的研究

钟慧芳 李雅芹 王永成 吕人豪

(中国科学院微生物研究所, 北京)

用酸性矿水浸出中贫镍矿直接富集培养出浸镍有效的氧化亚铁硫杆菌菌株 T-7 (*Thiobacillus ferrooxidans*)。细菌在20%矿浆里浸出七天, 浸出70—80%镍, 无菌对照只浸出5—6%, 细菌浸出的速度较无菌对照快12—15倍。

浸出的条件: 矿石粒160目以下, 矿浆浓度20%, 温度32℃, 接种量10%。细菌浸出较纯酸浸出节省耗酸量一半以上。摇瓶振荡浸出和柱式通气搅拌浸出, 用矿量由20克到2000克, 浸出效果均一致。

用扫描电镜观察细菌对矿石表面的作用, 并对镍黄铁矿的生物氧化作用进行了探讨。结果表明细菌首先作用镍黄铁矿中低价硫化物生成硫酸获得能量, 从而补充了矿石的耗酸量, 使镍呈二价离子溶浸出来。

镍金属对于国防和民用建设具有重要意义。国外许多学者进行了各种类型镍矿石的细菌浸出研究^[1-5], 取得一定效果。Torma 等人^[6-8]用氧化亚铁硫杆菌浸出人工合成的镍、钴、锌等不含铁的纯硫化物, 证明细菌在无铁作为能源情况下, 具有直接氧化低价硫化物取得能量的能力, 从而破坏金属矿物, 使金属溶浸出来。

本组吕人豪等人^[9]进行了影响浸出钴、镍的因子系统研究。本文以中贫镍矿为对象, 从镍矿石上直接分离出浸镍有效菌株, 并进一步探讨细菌对矿石的表面作用, 及有关细菌浸出的技术条件, 为细菌浸出工艺提供参考。

材料与方 法

(一) 矿样性质和矿样制备

1. 矿样性质: 试验所用的中贫镍矿属于浸染状的镍矿石。矿物组成主要是镍黄铁矿, 磁黄铁矿、黄铜矿, 其次是蛇纹石, 方解石, 是一个含碱性脉石较多的镍矿(见表1)。

2. 矿样制备

(1) 将矿样破碎至各种粒度, 选用160目以下粒度的矿粉作为试料;

(2) 将矿石切薄成小扁圆形, 直径5—7毫米, 厚度4毫米, 然后将一面抛光, 抛光面有金属光泽, 表面保持5—15%镍黄铁矿的比面积。接种浸出前, 将矿石置于蒸馏水中, 用超声波洗涤移去矿石表面的碎片和杂质, 稍干燥备用。

(二) 分离菌种的水样和培养基

分离菌种用的水样取于湖南省711矿酸性矿水(pH2.0—2.5)。

培养基: 分离菌种和浸出试验所用的培养基是 Lealhen (1951)^[10] 的无机盐培养基(简称L基), 其中以矿粉代替硫酸亚铁作细菌的能源, pH2.0(根据矿石的耗酸量加硫酸调节)。

(三) 细菌浸出

细菌浸出是采用摇瓶振荡浸出方法, 称取矿粉(160目以下)20克盛于250毫升三角瓶中, 加入已知硫酸量和无机亚铁L基90毫升, 使矿粉酸化至pH1.8—2.0, 按10%接种量接入菌液10毫升, 菌龄6—10天, 使浸出液的初始菌量一般为

本文于1978年12月21日收到。

本工作得到冶金部矿冶研究院刘述宗同志, 本所徐浩同志、刘如臻同志和蔡文六同志的大力帮助, 在此表示感谢。

表 1 矿石主要化学成份分析

成 份	Ni		Cu	S	Fe	Co	SiO ₂	MgO	CaO	Mn
	镍黄铁矿	硅 酸 镍								
%	0.50	0.05	0.51	5.22	16.93	0.12	35.66	9.70	2.06	0.38

10^5 — 10^6 细胞/毫升。最终矿浆浓度 20%，无菌对照加 0.2 克硫酸汞抑制剂，置于 30—32℃ 旋转摇床(180 转/分)上培养浸出，摇瓶中蒸发水份用蒸馏水补充。

(四) 细胞悬浮液制备

取 7—10 天菌龄的摇瓶浸出液以 1—1.3 万转/分钟离心 25 分钟，弃上清液，用稀硫酸蒸馏水洗涤沉淀物，再离心，反复三次，使菌体与铁分离，得白色菌体沉淀物，按所需浓度制成无铁细胞悬浮液。

(五) 柱式通气搅拌细菌浸出

柱式通气搅拌装置如图 1，矿浆浓度 20%，接种量 10%。

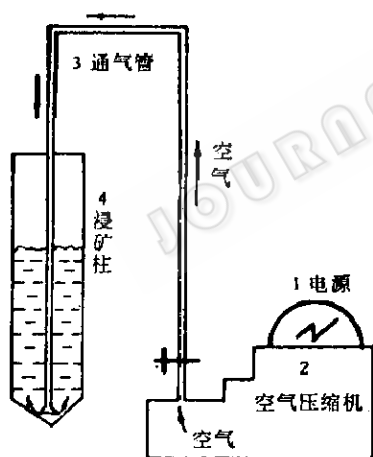


图 1 柱式通气搅拌细菌浸出矿示意图

(1) 电源，(2) 空压机，(3) 通气管，用长 55 厘米，内径 0.5—0.6 厘米玻璃管，出口小喇叭形，与浸矿柱底部接触，(4) 浸矿柱是底部圆锥形的玻璃柱，柱高 45 厘米，内径 7.8—8.0 厘米。

(六) 测定方法

在国产 72 型分光光度计上，用丁二酮肟直接比色法测定镍。

用重铬酸钾容量法测定铁。

用国产精密试纸测定 pH。

菌量用汤姆氏计数器在显微镜下直接计数。

实 验 结 果

(一) 浸镍有效菌株的分离

本试验是直接利用镍矿粉作细菌的能量进行富集培养的。试验方法与前述浸出试验方法相同，只是接种 10 毫升酸性矿水，在培养浸出过程中，用硫酸调节，控制浸出溶液 pH 稳定在 2.0 左右。定时取浸出液分析镍的浸出量。如果细菌生长良好，则镍的浸出量较无菌对照的高得多。取带菌浸出液 10 毫升移种至有 20% 矿浆的新鲜 L 基里，这样反复移种下去，直至浸镍效果稳定达到预定指标，其结果列于表 2。富集培养菌株在 20% 矿浆上浸出七天，镍浸出率达 70—80%，溶解金属量 1—1.26 克/升，无菌对照仅浸出镍 5—6%。有菌的溶解镍能力比同等量酸浸快 12—15 倍。

富集培养的细菌简称 T-7 菌株，经鉴定为氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) 如图版 1-1

(二) 细菌对矿石作用的直接观察

将无铁的 L 基 90 毫升盛于 250 毫升烧杯中，pH 1.8，接入洗涤无铁细胞悬浮液 10 毫升，加入超声波洗涤过的抛光面矿石，另一个 250 毫升烧杯盛 pH 1.8 硫酸蒸馏水 100 毫升，加入同样处理过的矿石，置于 30℃ 温箱中静止培养。结果见表 3。在细菌对矿石作用的过程中，浸出液中的细菌至第二周，细胞量为 2.5×10^8 个/毫升，细胞运动活泼，大小均匀，一直到第 8 周，没有发现特异形态或杂菌伴生。第 1 周开始浸出镍，以后每周均有增加，直至第 8

表 2 菌株 T-7 的浸镍效果

移种次数 (次)	矿浆浓度 (%)	浸出时间 (天)	T-7 菌株				无 菌 对 照		
			浸出液 (pH)	浸 出 液 含 Ni 总量 (克/升)	实际浸出 Ni 量 (克/升)	Ni 浸出率 (%)	浸出液 (pH)	实际浸出 Ni 总量 (克/升)	Ni 浸出率 (%)
1	20	7	2.3	1.18	1.105	75.30	3.8	0.086	5.86
		10	2.3	1.35	1.225	83.40	3.8	0.086	5.86
2	20	7	2.2	1.15	1.030	70.20	4.0	0.078	5.20
3	20	7	2.1	1.23	1.190	76.20	3.7	0.010	6.88
4	20	7	2.2	1.13	1.025	69.20	3.9	0.017	11.20*
5	20	7	2.2	1.37	1.260	85.79	3.5	0.020	13.62*
		7	2.2	1.39	1.280	87.22	3.5	0.020	13.62*

* 对照浸出一个月镍的浸出率。

表 3 T-7 菌株洗涤细胞作用于中贫镍矿的结果

浸出液测定内容 浸出时间 (周)	T-7 菌株洗涤细胞						无菌对照			
	浸出液 (pH)	浸出 Ni 总 量 (毫克/ 100毫升)	浸出 Fe ²⁺ 总 量 (毫克/ 100毫升)	浸出 Fe ³⁺ 总 量 (毫克/ 100毫升)	浸出总 Fe 量 (毫克/ 100毫升)	细胞量 (个/ 毫升)	浸出液 (pH)	浸出 Ni 总 量 (毫克/ 100毫升)	浸出 Fe 总 量 (毫克/ 100毫升)	细胞量 (个/ 毫升)
0	1.8	0	0	0	0	—	1.8	0	0	0
1	1.8	痕迹	0	0	0	—	1.8	0	0	0
2	2.2	3.1	痕迹	0	痕迹	2.5×10 ⁸	1.8	0	0	0
3	2.2	5.0	痕迹	0	痕迹	—	1.8	0	0	0
4	2.2	7.3	0.5	0	0.5	1.1×10 ⁹	1.8	0	0	0
5	2.2	13.0	1.2	0	1.2	—	2.0	0	0	0
6	2.4	15.0	1.4	0.4	1.8	—	1.8	0	0	0
7	2.2	18.0	1.8	0.5	2.3	—	1.8	痕迹	0	0
8	2.2	21.5	2.8	0.7	3.5	—	1.8	0.2	痕迹	0

周,浸出镍达 21.5 毫克。第 4—5 周开始浸出铁,以亚铁离子形式为主,到第 6 周才有高铁出现。硫酸浸出对照,第 8 周才浸出 0.2 毫克镍,铁量痕迹。浸出液 pH 每周上升 2.2—2.4,这与矿石含耗酸的碱性脉石有关。每次用硫酸调节到 pH1.8 左右。

在扫描电子显微镜下观察细菌作用后的矿石表面。细菌浸出的矿石表面如图版 I-2—7,第 1 周矿石抛光面有 1/3—1/2 被浸蚀,无光泽。第 2 周矿石抛光面 95% 被浸蚀,有如浮云一样没有硫酸浸蚀的明显棱角。而无菌对照的矿石抛光面,共浸出

8 周,没有发现任何细菌存在,如图版 I-8—11。浸出 14 周原抛光面光滑,有光泽,第 5 周之后光泽渐少,第 8 周仍能看出少量光泽,矿石表面平整,由于硫酸溶液的浸蚀出现裂纹,随着浸出时间增加而加大加深。

(三) 细菌浸镍的耗酸试验

从表 1 已知,矿石是一种含碱性脉石较多的中贫镍矿,而试验所用的细菌只能在 pH 1.8—2.5 的酸性环境中才能生长良好。因此,矿石含碱性脉石的多寡将直接影响细菌的生长和浸出效果,因此要查明

细菌在浸出过程中的确切耗酸量, 为细菌创造适宜的生长和浸出环境。在试验条件一致的各个摇瓶中, 100 克矿粉分别加入 0—14 克硫酸, 结果见图 2, 细菌浸出镍以 100 克矿粉加 9 克硫酸的最高。而灭菌情况下, 单纯用硫酸浸出, 使最终浸出液稳定在 pH 2.0, 其总耗酸量约 19 克/100 克矿粉, 镍浸出率仅有 6.15%。由此可见, 细菌参与矿石的浸出, 其实际耗酸量较纯酸浸出至少省酸一半以上, 而且浸出效果显著, 较纯酸浸出效果高 10 倍以上。

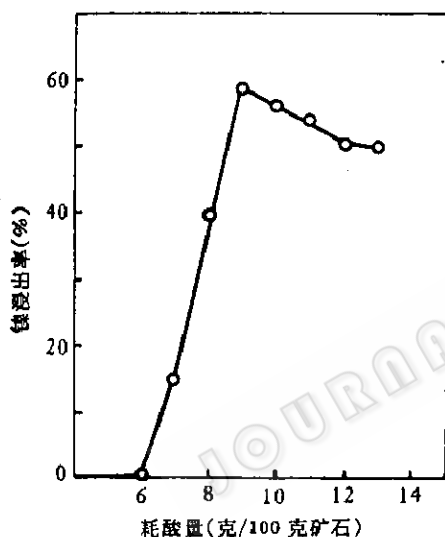


图 2 细菌浸镍与耗酸量的关系

(四) 细菌浸镍作用与细菌生长, pH 值变化的关系

细菌浸镍作用与细菌生长、pH 值变化的关系, 如图 3 和图 4 所示, 细菌浸出的初始 pH 2.2, 在 24 小时内, 细菌处于潜伏期, pH 值上升至 3.4, 48 小时以后, 细菌生长进入对数期, pH 值迅速下降至 2.5, 120 小时, pH 达到 2.2 后稳定不变。镍的浸出曲线, 随着 pH 值迅速下降而直线上升, 镍金属的溶解对数曲线与细菌的生长对数曲线几乎平行 (图 4), 5 天之后, pH 值稳定, 细菌生长进入静止期以后, 镍仍继续溶解, 镍

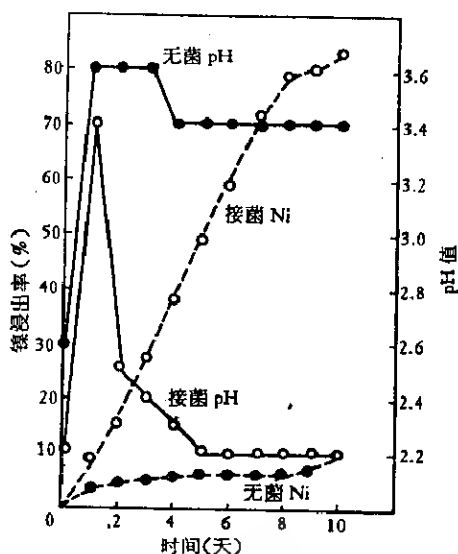


图 3 细菌浸镍与 pH 值变化的关系

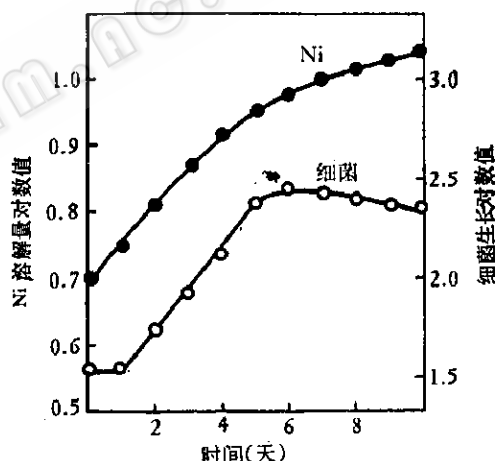


图 4 细菌浸镍与细菌生长变化的关系

的浸出率 7 天达 72%, 10 天达 83%。而灭菌对照, 浸出 24 小时, pH 值上升至 3.7, 96 小时下降至 3.4 后稳定不变, 镍的浸出率一直停留在 6—9%。说明空气氧化矿石是极其缓慢的。由此可见, 在细菌浸出过程中, pH 值的变化, 镍金属的溶解速度与细菌的生命活动密切相关, 只需加入适量的硫酸, 创造细菌适宜的生长环境, 则细菌可以直接作用矿石的硫化物产生硫酸获得能量, 补充了脉石的耗酸量。

(五) 影响细菌浸镍效果的一些主要因子

温度、接种量、粒度、矿浆浓度等因子对细菌浸镍效果均有影响。中贫镍矿的细菌浸出要求的最适温度为 32℃；接种量 10%；粒度 160 目以下；矿浆浓度 20%。

(六) 柱式通气搅拌细菌浸镍试验

柱式通气搅拌细菌浸出镍的装置如图 1 所示, 0.2 公斤和 2 公斤矿粉的浸出试验, 结果列于表 4, 细菌浸出七天, 镍浸出率达 80%, 与小试验的结果相符, 故可采用柱式通气搅拌细菌浸出中贫镍硫化矿。

表 4 柱式通气搅拌细菌浸镍效果

矿石量 (公斤)	浸出 时间 (天)	浸出 温度 (℃)	Ni 浸出率 (%)	
			有菌	无菌
0.2	7	33—34	82.56	—
2.0	7	33—34	79.60	7.49
			81.00	7.49

讨 论

关于矿物的生物氧化, 一般认为主要有两种作用, 一种称为间接作用, 就是以酸性硫酸高铁为浸出金属硫化物的氧化剂, 与还原性硫化物起氧化还原作用, 高铁被还原成亚铁, 亚铁又被细菌氧化成高铁, 再生成酸性硫酸高铁氧化剂, 构成一个氧化还原的循环系统。细菌在浸出过程中, 只是起着一种触媒催化作用; 另一种称为直接作用, 就是不依赖硫酸高铁的氧化还原作用, 而仅要求在好氧条件下, 酸性环境中, 细菌和金属硫化物之间的直接接触, 由细菌直接加速矿物的氧化作用。

细菌浸出中贫镍矿过程中, 无论 pH 值的下降, 或是镍金属的溶解速度, 均与细菌的生长繁殖密切相关。为了证明这一点, 从洗涤细胞在无铁参与下直接作用经过处

理的镍矿石的试验结果, 清楚地提供了细菌直接接触矿物的状态, 与纯硫酸浸出的矿石表面有着显著的差异。同时从表 3 可以看出, 在整个 8 周的浸出过程中, 细菌活性很好。浸出 1 周后, 首先从矿石中溶浸出来的是二价镍离子, 而镍是在第 4 周以亚铁离子形式溶浸出来的, 第 6 周才被细菌氧化成高铁, 其高铁量极少。无菌对照浸出, 矿石表面未发现细菌, 至第 8 周才浸出 0.2 毫克镍, 铁只有痕迹, 综上所述可以说明, 细菌在无铁参与下, 首先直接作用矿石中低价硫化物生成硫酸获得自己新陈代谢生命活动所需能量, 从而破坏矿石晶格结构, 使镍黄铁矿的镍溶解出来, 而产生的硫酸, 不但补充矿石中碱性脉石的耗酸量, 同时亦起了调节和缓冲浸出液酸度的作用, 使 pH 值稳定在 2.2 左右, 保持了一个适宜和平衡的生命代谢环境。这点与 Torma^[7]报道的假设是一致的。

在细菌浸出过程中, 产生硫酸高铁是客观存在的现象, 然而硫酸高铁对矿面作用究竟有多大效果, 我们曾用硫酸高铁化学试剂以 1—2% Fe^{3+} 浓度浸出矿石, 7 天只浸出 23—25% 镍, 由此表明, 在浸出过程中, 细菌起着主要作用, 首先作用镍黄铁矿, 而硫酸高铁浸出作用极其缓慢, 是次要的。因此, 这为进一步研究细菌直接作用镍黄铁矿的机制, 以及细菌本身具有的特殊生理功能提供依据。

参 考 文 献

- [1] Bosecker, K.: Conference Bacterial Leaching (Braunschweig-Stockhen); G B F Monograph Series, No. 4, 139—144, 1977.
- [2] Duncan, D. W. and P. C. Trussell.: *Canad Metallurg Quart.*, 3(1):43—45, 1964.
- [3] Razzell, W. Z. and P. C. Trussell.: *Appl. Microbiol.*, 11(2):105—110, 1963.
- [4] Suttan, S. A. and J. D. Corrick: U. S. Bureau Mines Rept Invest, No. 5839.

- 1961.
- [5] Trivedi, N. C. and H. N. Tsuchiya: *Biotechnology and Bioengineering*, 16(7):991, 1974.
- [6] Terma, A. E.: *Rev. Can. Biol.*, 30(3): 209—216, 1971.
- [7] Terma, A. E.: TMS. Paper Bection Paper-A72-7. 1972.
- [8] Terma, A. E.: *Ann. Microbiol.*, 124A:111—121, 1973.
- [9] 吕人豪等: 微生物学通报, 5(3):9—12, 1978.
- [10] Leathen, W. W. et al.: *Science*, 114:280—281, 1951.

BACTERIAL LEACHING OF MIDDLE-PEER NICKEL ORES

Zhong Hui-fang Li Ya-qin Wang Yong-cheng Lu Ren-hao

(Institute of Microbiology, Academia Sinica, Beijing)

The *Thiobacillus ferrooxidans* strain T-7, Which was effective for extraction nickel was isolated directly from acid mine water in middle-peer nickel sulfide ore. This microorganism was able to extract 70—80% of nickel from the ore 20% pulp density in 7 days. It was only about 5—6% in the control. The rate of the nickel leaching with bacteria was 12—15 folds faster than that in sterile control.

The leaching condition were as follows, ore particle size — 160 mesh; pulp density 20%; temperature 32°C; inoculating quantity 10%; acid consumption of bacterial leaching process was saved more than 50% as compared with

that by acid leaching. The efficiency of bacterial leaching in shaking flask was in agreement with that of column airperge, when ore quantity 20—2000 g was used.

Direct observation and determination of the bacterial action on ore surface is carried out by scanning electron microscope. Biological oxidation of the pentadite has been investigated. The result obtained indicated that the bacteria may derive energy from the oxidation of sulfide to sulfite which partially supplied the consumed acid during bacterial leaching process. The nickel was extracted from the ore as bivalent nickel ion.