

利用细菌脱除金、锡和铜精矿中砷的研究

袁荣庆 王永成

(中国科学院微生物研究所, 北京)

本文报道用从毒砂矿酸性水中分离得到的氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) C-3 菌株, 进行浸出砷的试验结果。以毒砂矿物形态存在的砷, 主要是在细菌直接氧化下溶出的。影响细菌浸出砷的因素较多, 其中精矿含砷量的高低是关键因素。含砷量为 11.94% 的金精矿, 当矿浆浓度为 10% 时, 采用两次浸出, 砷的脱除率仍可达 70% 以上。

所研究的三种含砷精矿, 利用细菌浸出脱砷率都可达 70—80%。除金精矿外, 锡精矿和铜精矿经除砷处理后还需有另外的处理, 因此这种方法能否用于生产, 尚需深入研究。

金、锡、铜等矿石及其精矿, 常伴有有害杂质砷, 焙烧时释放出极毒的含砷气体, 严重污染环境。

苏联采用细菌浸出法进行了脱除金-砷精矿和锡-砷-铜物料中砷的研究^[1-5], 在技术上和经济上都可取得良好效果。我们由毒砂矿酸性水中分离得到氧化亚铁硫杆菌, 用于浸出含砷金精矿、锡精矿及铜精矿中砷的试验, 在合适的条件下, 可除去 75% 左右砷。

本文报道了小型试验的主要结果。

材料和方法

(一) 实验材料

1. 菌种: 分离自广东省云浮县茶洞毒砂矿酸性矿水中的氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) C-3 菌株, 细胞形态 (见图 1) 和主要生理特性与文献上报道的相似^[6-9]。该菌株又经多年在含毒砂矿粉的溶液中培养, 分解毒砂和对砷的毒害耐受力均高, 在 6g/l 的含砷溶液中, 仍富有活力^[10]。

2. 试料: 广西六岑金矿的金精矿、大厂矿务局的锡精矿和平桂矿务局珊瑚锡矿的铜精矿, 其中砷主要都以毒砂 (即砷黄铁矿 FeAsS) 形态存在。上述各精矿的毒砂含量不同, 含砷量高低也

不同 (1.5—12.0%)。除砷外, 主要有用物为金、锡、铜、硫和铁。这些试料的粒度, 锡精矿较粗, 金精矿和铜精矿较细 (-200 目占 80% 左右)。

(二) 方法

1. 细菌培养方法: 少量培养用 250 或 500ml 三角瓶。称 5—10g 上述精矿试料 (含毒砂, 可作细菌生长能源), 加 80ml 经改进的 Leathen 培养液于三角瓶中, 置于旋转摇床 (转速 107 次/分) 振荡。间断加入稀 H_2SO_4 , 调整矿浆的 pH 值至 2.3 左右, 再接种活性菌液 20ml, 置 28—31℃ 振荡培养。培养过程中控制 pH 值不超过 2.5。经 2—3 昼夜后, 细菌大量繁殖, 作为浸出砷用的种菌液。

较大量的种菌液是在 $\phi 7\text{cm}$ 、有效容积 2l 的有机玻璃管中通入空气搅拌培养的。

2. 浸出除砷方法: 将金、锡或铜精矿先球磨至粒度 -200 目占 90% 左右。视含砷多少, 采取不同固液比 (如 1:10 或 1:5—4) 加至与培养细菌相同的容器中。将矿浆调至 pH2.3 左右, 接入活性菌液, 接种量一般为 20%, 浸出 4—5 昼夜。在浸出过程中有一部分砷与硫酸高铁作用生成砷酸铁 (中间可能有亚砷酸铁) 沉淀, 在浸出结束后需用稀盐酸 (1:20 或 1:50) 溶解, 再过滤、洗涤。经上述处理后的精矿, 干燥后, 分析残存含砷量,

本文于 1981 年 4 月 25 日收到。

韦伯龄、王汉铭、董其媛同志进行砷的分析工作并参与部分试验, 在此表示谢意。

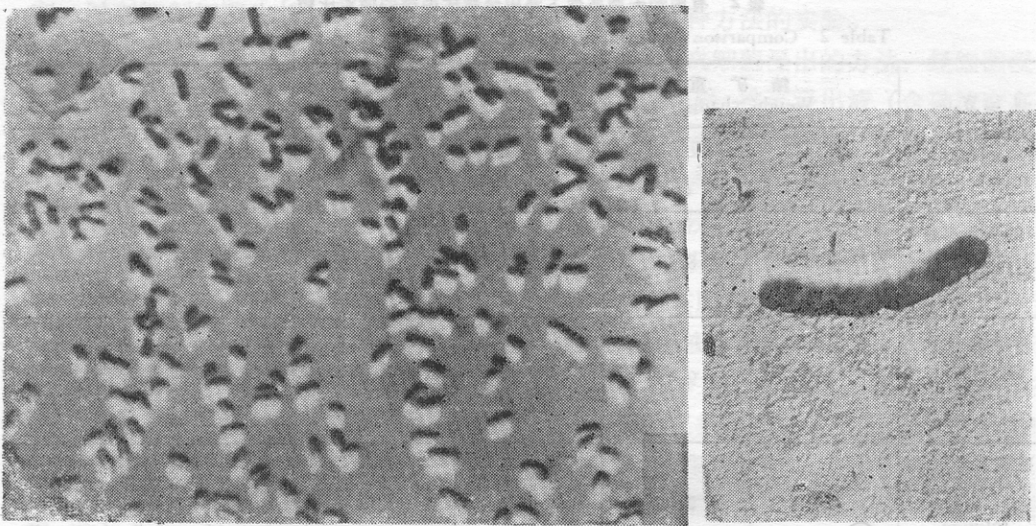


图 1 氧化亚铁硫杆菌 C-3 菌株的细胞形态

Fig. 1 Morphology of *Thiobacillus ferrooxidans* C-3 strain

A: 菌体为赤藓红染色, 25° 投影

Stained with erythrosin, shadowed at 25°, ×1800

B: 电镜观察照片

Electron micrograph, ×10,000

计算脱砷率。

3. 分析方法: 细菌活性: 测氧化 Fe^{2+} 能力的变化; 显微镜下检验细胞形态与数量。

砷: 用重铬酸法测定金精矿中砷; 用钼磷酸盐比浊法测定锡精矿和铜精矿中砷。

铁: 用重铬酸钾容量法测定。

结果与讨论

(一) 细菌在浸出砷中的作用

细菌脱砷的过程中, 需先查明精矿中

的砷是靠细菌的直接作用还是间接作用浸出的, 以便采取不同的浸出方式。如果是靠细菌的代谢产物——硫酸高铁与硫酸起主要作用的, 则细菌培养与除砷处理可分别进行, 除砷时可采用静态的渗滤浸出或加温机械搅拌浸出方式。如系直接氧化溶解作用, 则精矿除砷需在细菌与矿物密切接触下进行, 处理时需采用动态的通气搅拌浸出方式。

为此, 我们研究了金、锡和铜精矿在无

表 1 无菌条件下用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 浸出精矿中砷

Table 1 Results of leaching arsenic with $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ without bacteria

试 料 Samples	精 矿 重 量 变 化 Weight change of concentrate			精 矿 含 砷 量 As-contents in concentrate		
	浸出前 Before leaching (g)	浸出后 After leaching (g)	减少量 Decrease (%)	浸出前 Before leaching (%)	浸出后 After leaching (%)	脱砷率 Dearsenical rate (%)
铜精矿 Copper concentrate	100	90.4	9.6	4.65	2.85	44.6
金精矿 Gold concentrate	100	97.6	2.4	8.82	5.48	37.0

表 2 有菌和无菌条件下浸出金精矿中砷的效率比较

Table 2 Comparison of leaching arsenic efficiency with or without bacteria

浸出剂 Leaching solvent	精矿重量变化 Weight change of concentrate			精矿含砷量 As-contents of concentrate		
	浸出前 Before leaching (g)	浸出后 After leaching (g)	减少量 Decrease (%)	浸出前 Before leaching (%)	浸出后 After leaching (%)	脱砷率 Dearsenical rate (%)
细胞悬浮液 (无铁) Cell suspension (no-Fe)	10	8.49	15.1	11.94	7.71	45.1
硫酸高铁液 (无菌) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution (no-bacteria)	10	9.48	5.2	11.94	9.65	23.4
硫酸高铁溶液 (化学试剂) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution (chemical)	10	9.05	9.5	11.94	9.33	29.4

菌和有菌情况下的脱砷效果。

用硫酸高铁(化学试剂或细菌氧化硫酸亚铁后生成的)与硫酸做浸出剂,用量按浸出结束后溶液中尚有 Fe^{3+} 来控制, $\text{pH} \leq 1.5$, 加温(60—94℃)搅拌 3—6 小时后,过滤、洗涤,弃去含砷的浸出液,残存精矿烘干后,分析含砷量,结果列于表 1。

结果表明,单用硫酸高铁与硫酸溶液,仅溶出 40% 左右砷,未达到充分脱砷的目的。

进一步做了细菌参与下浸出砷的比较试验,结果列于表 2。

从表 2 得知,脱砷效果虽都不佳,但有菌的脱砷率比无菌的高一倍左右,表明生物浸出的效果优于化学浸出。

图 2 表示菌量多少对脱砷效果的影响。由该曲线可见,细菌繁殖快、菌量多,金精矿中的砷含量就随浸出时间延长而逐步降低。由此,也可见细菌在脱除精矿中砷的过程中,起着最主要的作用。

(二) 影响除砷的主要因素

影响因素较多,有一些因素与浸出其他金属相同,如浸出时细菌数量越多越优、

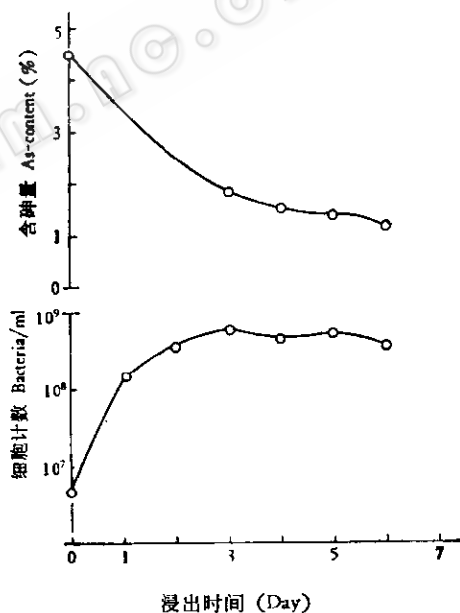


图 2 菌量与金精矿中含砷量的关系

Fig. 2 Relation between bacterial counts and arsenic contents of gold concentrate

试料粒度越细越好、温度 30—35℃,充分通气搅拌。这里仅就影响脱砷效果的其他主要因素,即物料含砷量进行研究。

砷对多数微生物的生长是一种有害的元素。氧化亚铁硫杆菌对砷的耐力,一般认为以溶液中砷离子浓度不超过 2g/l 为

宜, 过高抑制细菌生长, 特别是三价砷的有害作用大, 细菌对三价砷的适应又很缓慢^[5]。

图 3 表示加入的精矿总砷量不同(加矿量不同)时, 从锡精矿和金精矿中浸出砷量的变化。由图可以看出, 脱砷率随加入物料总砷量的增加而递减。加入矿粉量增多后, 由精矿溶出的砷量也增多, 它影响细菌的正常生长发育, 限制细菌浸出砷。图中锡精矿的脱砷率(58%)低于金精矿(脱砷率为 70%)的原因, 在于粒度较粗之故。

由于细菌浸出周期长, 减少加矿量虽可缩短时间, 但需增加设施, 延长工艺过程, 提高成本。从生产考虑, 加矿量多一些为宜。加精矿量多后, 为避免溶出的砷影响细菌生长及有效浸出砷, 进行了解除砷

影响的三种方法的实验。

1. 两次细菌浸出的方法: 经细菌浸出 2—3 昼夜后, 排弃浸出液(含砷浓度高), 精矿经洗涤后, 再移接活性菌种进行第二次浸出。表 3 列出了两次浸出与一次浸出的结果比较。

表 3 表明, 两次浸出的时间虽与一次相同, 但其脱砷率远高于一次浸出, 再次证明了浸出液中砷离子浓度高, 将限制细菌对毒砂矿的进一步氧化。将含砷浸出液排除, 细菌又获得适宜的生长条件, 继续进行溶出砷的作用。

2. 采用使砷沉淀的方法: 细菌除砷过程中, 酸度不断下降, Fe^{2+} 减少, Fe^{3+} 增多, 而砷量到一定浓度后不再递增或逐步下降(见图 4)。由于浸出液中含有 Fe^{3+} , 转入溶液中的砷与 Fe^{3+} 作用形成砷酸铁沉淀, 沉淀中砷量的多寡受浸出液中酸碱度的制约, 据有关资料^[2]指出, 即使控制到最适的酸碱度, 即 $\text{pH} = 2.2-2.5$ 时, 仍有 50—63% 砷沉降。pH 值为 2.7—2.9 时, 沉淀中的砷量就占 67—69%。据此, 可采用调高 pH 值及补加硫酸亚铁(若浸出液中总铁浓度低的话), 使砷大量沉淀, 以避免砷离子对细菌的毒害。

3. 采用不断更新浸出液的方法: 从接入菌种起 3—4 天, 每天分数次倾出一部分浸出液(含砷高), 换入相同量的培养液, 这样可使浸出液中砷离子浓度保持在细菌生

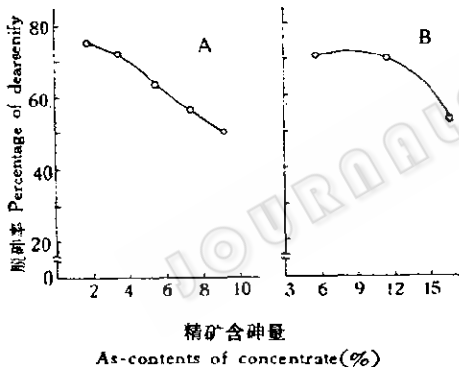


图 3 物料含砷量不同对细菌浸出砷的影响

Fig. 3 Effects of different As-contents of sample on bacterial leaching of arsenic
A. 锡精矿 Tin concentrate,
B. 金精矿 Gold concentrate

表 3 两次细菌浸出与一次浸出除砷结果比较

Table 3 Comparison of dearsenical results between twice and once bacterial leaching

试 料 Sample	浸出次数 Number of leaching	摇床振荡浸出 Shake leaching		通气搅拌浸出 Aerate stir leaching	
		浸出时间 Leaching time (day)	脱砷率 Dearsenical rate (%)	浸出时间 Leaching time (day)	脱砷率 Dearsenical rate (%)
金-砷精矿 Au-As concentrate	两 次 twice	6	86.10	5	62.12
	一 次 once	6	30.01	5	42.04

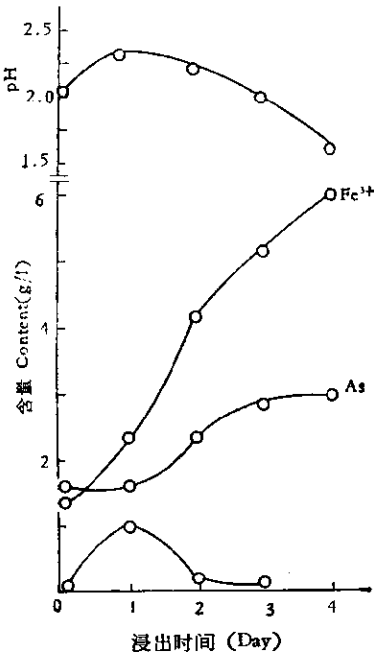


图4 细菌浸出金-砷矿过程中 pH、Fe²⁺、Fe³⁺ 及 As 含量之间的关系

Fig. 4 Relation between the change of pH, Fe²⁺, Fe³⁺ and As-contents of leaching solution during bacterial leaching of Au-As concentrate

长不受影响的范围内,因而获得较好的脱砷效果。几次试验表明,采用这种方法,对含砷高(11.94%)的金精矿,脱砷率也达到了60%以上。

(三) 浸出砷后精矿的处理

细菌浸出砷过程中,还同时浸出毒砂矿物中的低价铁并将其氧化成高价铁,所生成的硫酸高铁又随之与砷酸(还有亚砷酸)反应,生成砷酸铁(FeAsO_4)沉淀。故必须再除去砷酸铁中的砷,否则精矿含砷量仍高。脱砷后的精矿加稀盐酸搅拌约1小时,使砷酸铁溶解,然后澄清或过滤,弃去溶出的含砷溶液,残存精矿用清水洗涤数次。曾对含砷11.94%的金精矿,在矿浆浓度10%条件经一次浸出后,采用不同洗涤液(水、稀盐酸)重溶、洗脱沉淀的砷的试验。结果表明,单用水洗,脱砷率只56%;用稀盐酸液溶洗,在酸量合适(1:20HCl)

时,脱砷率可达71%;若酸度过稀,其脱砷效果与水洗近似。故浸出后用稀盐酸重溶、洗脱沉淀中的砷是必要的,至于盐酸用量要看物料原始含砷量的多少及浸出过程中砷沉降程度而定。

(四) 金、锡和铜精矿细菌脱砷效果

根据精矿含砷量的不同,先后做了4种金精矿、4种锡精矿和1种铜精矿样品的细菌脱砷试验,结果表明:

1. 金精矿含砷高($\text{As} > 8\%$)时,采用两次浸出处理才使脱砷率达80%以上;若只一次浸出,仅脱除55%砷。而含砷低的金精矿,经一次浸出脱砷率就达78%。但也有例外,有的精矿虽经两次浸出,也仅脱除60%左右砷。可见,浸出物料含砷量的多少及矿样不同,直接影响脱砷效果。

试验还表明,细菌浸出砷的过程中,精矿中的金无损失。

2. 锡精矿的脱砷效果,当原矿含砷量基本相同时,取决于精矿的粒度,原锡精矿(+120目占51%)脱砷率仅27%;而当全磨至-150目后,浸出条件合适,可浸出75%左右砷,其间锡未被浸出。但精矿再磨细,矿量会有损失,冶炼时又会产生别的副作用,生产上难以采用先磨细再脱砷的处理。

3. 铜精矿中的砷,易被细菌浸出,同时金属铜也被浸出5%左右,有回收价值的锌、镉亦被浸出20—30%。从而使工艺复杂化,回收这些金属使操作繁杂,不同收则造成有用金属损失。

根据以上研究,三个矿山的金、锡和铜精矿中的砷,通过细菌浸出,只要条件得当,脱砷率都可达70%以上,达到或基本上达到了这些精矿冶炼时对含砷量的允许指标。但锡精矿必须再磨细,铜精矿需另回收铜、锌,从而提高成本。经比较,金精矿中的砷采用细菌浸出除去是可取的。

参 考 文 献

- [1] Полькин, С. И. и др.: *Цветная Металлургия* № 6: 35—37, 1969.
- [2] Полькин, С. И. и др.: В кн.: *Proceedings IXth International Mineral processing Congress VI*, 1970, 1—6, 347—353.
- [3] Камалов, М. Р. и др.: *Изв. АН КазССР, Сер. Биол.* № 1: 37—44, 1973.
- [4] Кулебакин, В. Г.: *Физ-техн. проблемы ра-*
ботки полезных ископаемых, № 1: 81—85, 1974.
- [5] Полькин, С. И. и др.: В кн.: *XI International Mineral Processing Congress, Cagliari*, 1975, 901—923.
- [6] 裘荣庆等: *微生物学报*, 20 (3): 303—309, 1980.
- [7] Beck, J. V. et al.: *J. Bacteriol.*, 79(4): 502—509, 1960.
- [8] Silverman, M. P. et al.: *J. Bacteriol.*, 77 (5): 642—647, 1959.

BACTERIAL REMOVAL OF ARSENIC FROM CONCENTRATES OF GOLD, TIN AND COPPER

Qiu Rongqing Wang Yongcheng

(Institute of Microbiology, Academia Sinica Beijing)

A strain of *Thiobacillus ferrooxidans* C-3 capable of degrading arsenopyrite and tolerating arsenic was isolated from acidic mine water of the arsenopyrite deposit. This strain was used for removal of arsenic from metal concentrate. Experimental results showed that the dissolution of arsenic in arsenopyrite was mainly achieved by direct bacterial oxidation. Some factors, especially the arsenic content of concentrates, affect the result of arsenic leaching. The extraction rate of arsenic from gold concentrates conta-

ining 11.94% As was above 70%, when they were treated at a pulp density of 10% in a two process.

The removal rate by bacterial leaching of the three kinds of arsenic-bearing concentrates was as high as 70—80%. Except gold concentrate, whether the removal of arsenic by bacterial leaching of others can be used in production needs further studies, because they need other treatment after removal of arsenic.