

综合评述

细菌浸出含镍硫化矿的研究进展^{*}

李洪枚 柯家骏

(中国科学院化工冶金研究所, 北京 100080)

摘要:本文介绍了细菌浸出含镍硫化矿的研究现状, 包括浸出条件、反应机理、影响因素等内容。指出了细菌浸出含镍硫化矿存在的问题和应用前景。

关键词:细菌浸出; 含镍硫化矿; 述评

中图分类号:TF111.31 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(1999)05-0028-06

细菌浸出低品位含铜硫化矿和含铀的氧化矿已在工业上获得应用, 而细菌浸出含镍硫化矿则尚处于研究阶段。随着高品位镍矿的逐渐减少, 用传统的火法或湿法处理低品位镍矿不仅成本高, 而且会造成环境污染。基于环境保护和对镍矿资源的充分利用的需要, 细菌浸出低品位镍矿以其成本低、无污染而越来越受到人们的注意。

1 含镍硫化矿的处理方法

1.1 镍在矿床中的存在形式与工业应用

镍在地球中含量约 3%, 多以化合态形式存在。在自然界中, 由于两种富集过程形成两种类型的镍矿: 硫化镍矿和氧化镍矿。

硫化镍矿: 镍黄铁矿、紫硫镍铁矿、镍磁黄铁矿、黄铜矿、硫镍钴矿和硫钴铁矿等。其中镍黄铁矿含镍高达 34.23%, 并富集了几乎全部的铂族元素及大部分钴。

氧化镍矿: 硅酸镁镍矿、镍蛇纹石、硫酸镍矿、镍绿泥石、镍菱镁矿、红土矿等。各种矿石中镍含量不同。另外, 还有砷化镍矿(NiAs)、碲化镍矿(NiTe)等。

镍是一种重要的工业原料, 其主要用途可分为六类: (1) 各种合金, 如含镍不锈钢、钛镍记忆合金、储氢合金等, (2) 用作镀镍材料, (3) 用作催化剂, (4) 用作化学电源, (5) 用于制作颜料和染料体, (6) 用于制作高温陶瓷及磁性材料。

gold-bearing oxidized ores, gold-bearing sulfide ores, gold-bearing high As sulfide ores, leaching of silver from high S-As silver-lead ores and leaching bismuth from sulfide ores was described in this article. The test results showed that the magnetic field can remarkable improve extraction of target minerals. Further, the effect of magnetizing treatment for water system was theoretically analyzed based on the results and related literature.

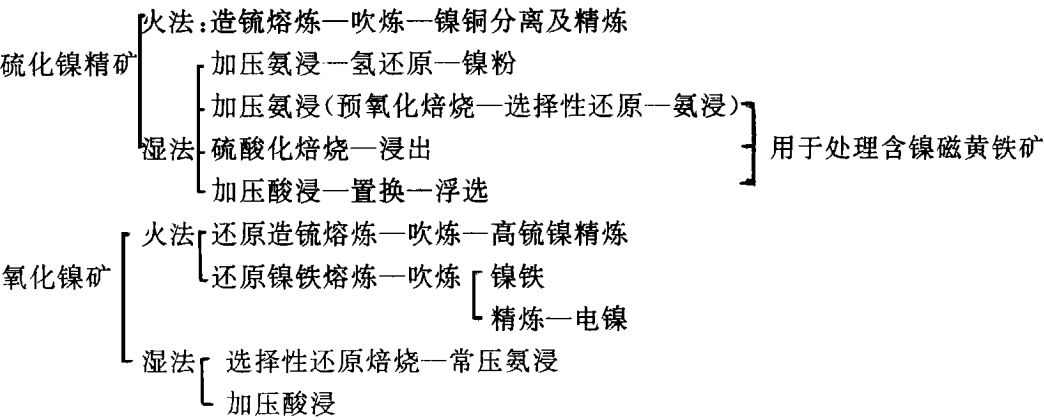
Key words: Magnetizing treatment; Hydrometallurgy; Effect

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http

^{*} 国家自然科学基金资助项目(编号 59834150)。
收稿日期: 1999-01-03

1.2 从含镍硫化矿中提取镍的化学方法

从含镍硫化矿中提取镍的化学方法主要分火法和湿法。这两种方法可概括如下：
从含镍硫化矿中提取镍的化学方法主要分火法和湿法。这两种方法可概括如下：



随着镍矿的开采品位不断降低和成分的复杂化,对于低品位镍矿或镍矿床的表外矿,探索用较经济的无污染的细菌浸出方法提取镍和伴生的钴,将是具有应用前景的新途径之一。

2 细菌浸取含镍硫化矿的研究现状

含镍的矿石主要有含镍红土矿、含镍硫化矿、硅镁镍矿等。用细菌浸取含镍硫化矿的研究虽有一定进展,但还未见工业应用报道,其中主要原因之一是细菌浸取速度慢。因此,强化细菌浸出含镍硫化矿过程、进行动力学和机理研究、寻找加快浸出速度的方法,将是实现工业化的必要前提。现将有关细菌浸出含镍硫化矿的研究工作总结如下:

2.1 浸出工艺及机理研究

Bhatti 等^[1]用氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌,在 pH2.5, 22℃, 矿浆浓度为 5% 的条件下,浸出含镍磁黄铁矿和黄铁矿,脉石矿物为云母和长石。浸取 15 天时,镍的浸出率达 100%, 而钴、铜浸出率分别为 75% 和 50%。在磁黄铁矿浸出过程中有硫生成,而在黄铁矿浸出过程中无硫生成,磁黄铁矿比黄铁矿易于浸出。同时考察了云母和长石在浸出过程中的相变情况。

Ahonen 和 Tuovinen^[2]用嗜酸的硫杆菌混合菌(Thiobacilli),在 pH2.5 和不同的

固液比等条件下,于柱式反应器中浸出复杂硫化矿(CuFeS₂, (Ni, Co, Fe)₉S₈, ZnS, Fe_{1-x}S, FeS₂)。通过物相分析和溶解度的计算表明:磁黄铁矿的最初浸出过程是非氧化浸出,即酸溶产生了 H₂S。几种矿物的浸出难易是: Fe_{1-x}S > (Ni, Co, Fe)₉S₈ > FeS₂。溶出铁的总浓度受反应过程中生成的沉淀物控制。考察了浸出过程中(Ni, Co, Fe)₉S₈ 的物相变化。

Ahonen 和 Tuovinen^[3]用硫杆菌混合菌(氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌)在 pH1.9-2.4, 28℃ 条件下浸出复杂硫化矿(CuFeS₂, (NiCoFe)₉S₈, ZnS, Fe_{1-x}S, FeS₂)。结果在磁黄铁矿周围有硫生成, ZnS 浸出过程中有反应带。几种金属浸出的相对难易: Zn > Ni > Co > Cu, 在此实验中, Ni 浸出率不高,浸出 120 天仅为 50%。

Riekkola-Vanhanen, Marja 等^[4], 用循环伏安法研究了含镍的复杂硫化矿(磁黄铁矿、黄铜矿、黄铁矿)细菌浸出机理,结果表明矿物浸出速度与矿物电位和晶体结构有关,浸出过程中产生的产物层在电化学测量时有钝化作用,细菌可以消除这种钝化作用。

Natarajan^[5]从电化学角度讨论了矿物电位在细菌浸出不同种类混合硫化物(其中包括含镍磁黄铁矿)过程中的作用。

Yakhontova 等^[6]考察了细菌浸出硫化矿过程中各种硫化矿的相对稳定性(包括含镍、铜硫化矿),结论是组成相似的矿物在细菌浸出过程中的稳定性由原子的有效电荷决定。

Kulebakin 等^[7-8]研究了氧化亚铁硫杆菌浸出硫化矿,考察了磁黄铁矿的耗氧量,同时指出细菌的氧化活性与矿物的组成、结构以及比表面积有关。

Natarajan 等^[9]从电化学角度考查了矿区环境中氧化亚铁硫杆菌溶解磁黄铁矿和镍黄铁矿的过程。

Verbaan 和 Huberts^[10]用氧化亚铁硫杆菌浸出合成的 NiS_2 , 结论是:(1) 细菌直接作用使矿物溶解不是主要过程。(2) 在相同的电势下,细菌浸出速度受矿物表面沉积产物控制。(3) 细菌加快 $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ 转化,有利于矿物浸出。

Yakhontova 和 Nesterovich^[11]用细菌浸出镍黄铁矿,考察了 Ni、Fe、S 浸出率以及体系的 pH 值和电位变化。

Norris 和 Parrott^[12]研究了 *Sulfolobus* 在 70℃ 浸出含镍磁黄铁矿过程,讨论了溶液中铁的量、矿物的溶解与细菌的活性之间的关系。

Miller 等^[13]用巴丘克型空气悬浮反应器进行了半循环细菌浸出含镍的硫化矿,并给出了建议性的工艺流程。

Southwood 等^[14]研究硫杆菌堆浸低品位镍矿,讨论了孔隙度、粒度、脉石矿物以及由脉石矿物引起的耗酸等对浸出率的影响。

Southwood 等^[15]从矿物学的角度讨论了镍的形态、矿石的可渗透性以及脉石矿物的耗酸性对细菌浸出的影响。

钟慧芳,李亚琴等^[16]用氧化亚铁硫杆菌浸出镍精矿,在 32℃,矿浆浓度为 20% 时,浸出速度比仅用酸浸出速度快 12-15 倍。

Roux 等^[17]从土壤中分离出细菌,并在

pH 5 的条件下培养,用这种细菌产生的有机酸浸出含镍硫化矿,结果镍和铜的浸出效率比用硫酸浸出高。

Kulebakin^[18]在 pH 2.5, 28℃ 条件下,用氧化亚铁硫杆菌浸出镍黄铁矿,结论是矿物粒度越小,浸出率越高。

Amer 和 Ibrahim^[19]用氧化亚铁硫杆菌浸出镍硫化矿,在 pH 2.5, 20℃, 20 天条件下,镍的浸出率高达 95%。

Amaratunga 等^[20]用氧化亚铁硫杆菌在较强的酸度、适当的孔隙度下,分别用堆浸和槽浸的方法浸出含镍磁黄铁矿,结果镍浸出率都比较高。

Toma 等^[21-22]用氧化亚铁硫杆菌浸出镍黄铁矿,采用两段浸出工艺,即当镍浸出率达到 50% - 60% 时,再磨细第一段浸出渣,然后进行第二段浸出,结果镍的浸出速度高达 222mg/L · h。

2.2 浸出动力学及强化过程的研究

Ahonen 和 Tuovinen^[23]用矿区水样在柱式反应器中浸出 CuFeS_2 、 Fe_{1-x}S 、 FeS_2 等含镍硫化矿,在温度范围为 4-37℃, pH < 2.2 的条件下,测出细菌浸出 CuFeS_2 、 Fe_{1-x}S 的活化能分别为 75kJ/mol,磁黄铁矿浸出受扩散控制。考察了铜和镍的浸出率,并用核收缩模型描述浸出动力学过程。

Duncan^[24,25]用氧化亚铁硫杆菌浸出含镍硫化矿,并加入表面活性剂,镍的浸出率提高。

Karavailo 和 Moshnuakova^[26]用细菌浸出含镍硫化矿,指出如果浸出过程中铵盐和磷酸盐不足,则细菌的活性降低。

Nakazawa 等^[27]用氧化亚铁硫杆菌(*T. f*)和氧化硫硫杆菌(*T. t*),在 pH -1.7, 25℃ 条件下,浸出铜精矿(含黄铜矿、镍黄铁矿以及磁黄铁矿)。结论是用 *T. f* 浸出 42 天, Ni 浸出率 75%, Cu 浸出率 14%; 用 *T. f* 和 *T. t* 混合菌浸出,铜浸出率无明显变化。加 Ag^+ 催化, 10 天 Cu 浸出率为 59%, Ni 浸出率降低。

Niemela 等^[28]研究了无机营养物对氧化亚铁硫杆菌(*T. f*) 浸出黑片岩(含(CuFeS_2 , (Ni , Co , Fe) $_9\text{S}_8$, ZnS , Fe_{1-x}S , FeS_2) 的影响, 结果 Fe^{2+} 的溶解主要是化学反应溶解, 细菌有催化作用; Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 主要是细菌作用的结果, NH_4^+ 对该反应有催化作用, 而 NO_3^- 对该反应有抑制作用, PO_4^{3-} 对该反应无影响。温度升高, 虽使反应速度有所提高, 但提高不大。

Koreshkov 等^[29]用加压和细菌浸出相结合技术浸出含镍、铜的磁黄铁矿, 铜和镍的浸出率均提高。

Tackaberry 等^[30]用氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌, 分别用单个菌群和混合菌群浸出含镍磁黄铁矿尾矿, 并用 Cu^{2+} 作催化剂, Ni 浸出率有所提高。

Nakazawa 等^[31]用银离子催化硫杆菌浸出含镍铜硫化精矿, 结果铜的浸出率加快, 而镍的浸出速率却减小, 分析原因是银离子阻碍铁离子与镍黄铁矿反应。

Takami 等^[32]用驯化的和未经驯化的氧化亚铁硫杆菌浸出含镍硫化矿, 结果表明驯化的氧化亚铁硫杆菌能提高镍的浸出率。

Lala Bahari 等^[33]在硝酸银作为催化剂的条件下, 用氧化硫硫杆菌浸出含镍黄铜矿, 结果表明镍、铜的浸出速度和量都大大提高。

Wanoal 和 Jan^[34]在 $\text{pH} 4-6$ 条件下, 在含铜、镍、钴的驯化液中驯化氧化亚铁硫杆菌, 再在初始 $\text{pH} 2.8$ 和 1.6 , 35°C , 不同的矿浆浓度下浸出合成矿($\text{NiS}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}_2$)。结论是溶液的酸度下降, 有沉淀物生成; 矿浆浓度上升, 则浸出率下降。

Zbigniew^[35]用硫代替硫酸亚铁培养硫杆菌, 分别用纯的氧化亚铁硫杆菌群和氧化硫硫杆菌在 $\text{pH} 2.5-2.9$ 时浸出合成的 Ni 和 Cu_2S , 结果体系的 pH 下降为 $1.0-1.2$, 铜和镍浸出速度较快。

Tsuchiya^[36-37]研究了 *Beijerinckia Lautiogenes*(固氮菌) 对氧化亚铁硫杆菌浸出含镍硫化矿的影响, 固氮菌能促进细菌吸收氮,

使细菌数量迅速增加, 提高镍的浸出率。

Golovko 和 Egorov^[38]用从矿区分离出的氧化亚铁硫杆菌浸出镍矿和铜矿, 检验了细菌生长特性, 在 $\text{pH} 2.2$, 27°C 时活性最强, 镍和铜的浸出率都有所提高。

3 讨 论

综合上述文献可以看出, 随着细菌浸出含镍硫化矿的条件不同、矿石类型不同和菌株种类的不同等, 浸出的结果不完全一样, 但总的研究情况可归纳如下:

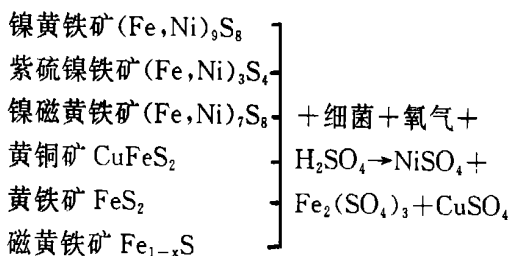
(1) 研究的实验条件范围: $\text{pH} 1-2.4$; $4-37^\circ\text{C}$ 。所用细菌主要是两种菌群, 即氧化亚铁硫杆菌(*T. f*) 和氧化硫硫杆菌(*T. t*)。矿浆浓度一般小于 25% 。浸出方法有堆浸、槽浸和柱浸。反应器有锥形瓶、浸出柱和浸出槽。

(2) 就常用的两种细菌(*T. f* 和 *T. t*) 浸出含镍硫化矿而言, 磁黄铁矿相对较易浸出, 溶解速率随矿石、菌株和温度等条件不同而不同, 但反应速率都较慢。

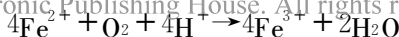
(3) 含镍的硫化矿中, 几种金属浸出的相对难易: $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn}$ 。

(4) 研究方法: 电化学方法、表面物相分析、溶液体系成分分析以及在线分析(如混合体系中的耗氧量的连续测定)。

(5) 在细菌浸出含镍硫化矿过程中会发生如下反应:



细菌氧化过程: $\text{S} + 1.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$



氧化反应: $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{S}_8$

$(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{S}_4$

$(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{S}_8$

CuFeS_2

FeS_2

Fe_{1-x}S

$+ \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$

$+ \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{S}$

水解过程: $4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH} + 3\text{H}^+$

(以及生成其他复杂盐的反应)。

Fe^{3+} 与上述矿石反应, 有的比较容易, 如与磁黄铁矿的反应; 有的比较难, 如与黄铁矿反应。因此, 细菌浸出各种矿石主反应不同, 有的是以直接作用为主(细菌与矿石直接作用), 有的是以间接作用为主(代谢产物与矿石反应)。

(6) 虽对细菌浸出含镍硫化矿的机理有一定的研究, 但还缺乏通性, 尤其是其他矿物存在对含镍硫化矿浸出动力学及工艺方面的研究较少。

(7) 强化细菌浸出含镍硫化矿的效果尚不明显, 而且对含镍硫化矿中伴生钴的细菌浸出效果的研究报道较少。

4 展 望

尽管用细菌浸出含镍硫化矿的研究工作已有一定的发展, 但至今还未见有工业实际应用的报道, 其主要原因之一是由于细菌浸出速度太慢, 因此强化浸出反应速度、培育优良菌株、深入进行浸出机理等方面的研究有重要意义。我们正结合我国低品位含镍硫化矿的资源特点, 开展细菌浸出提取镍和钴的试验研究, 预期将会取得一些新进展。

【参 考 文 献】

- [1] Bhatti Tario M. et al., Acs. Symp. Ser., 1994 (550): 90-105
- [2] Ahonen Lasse and Tuovinen Olli H. Acs Symp. Ser., 1994, 550, 79-89
- [3] Ahonen Lasse and Tuovinen Olli H. Applied and Environmental Microbiology, 1992, 2:

600-66

- [4] Riekkola-Vanhanen, Marja, et al., Biohydrometall. Technol., Proc. Int. Biohydrometall. Sump. 1993, 1: 561-570
- [5] Natarajan K. A. Miner. Metall. Process., 1988, 5(2): 61-65
- [6] Yakhontova I. K., Grudev A. P. et al. Mineral. Sb., 1992, 45(2): 40-51
- [7] Kulebakin V. G. Tr. Biol. Inst. Akad. Nauk SSSR. Sib. Otd., 1979, 39: 145-150
- [8] Kulebakin V. G. et al. Tr. Inst. Geol. Geofiz., Akad. Nauk. SSSR., Sib. Otd., 1976, 305: 208-217
- [9] Natarajan K. A. Reid K. J. et al. Annu. Meet. Sect., AIME. [proc.] 1982, 55th, 16/H 61/21
- [10] Verbaan B., Huberts R. Int. J. Miner. Process., 1988, 24(3-4): 185-202
- [11] Yakhontova L. K., Nesterovich L. G. Mineral. Zh., 1982, 4(1): 3-9
- [12] Norris P. R., Parrott. Process Metall., 1986, 4: 355-365
- [13] Miller P. C., Huberts R. et al. Process Metall., 1986, 4: 23-42
- [14] Southwood A. J., Miller P. C. et al. Congr. Int. Mineralurgie, [C. R.], 15Th 1985, 2: 400-412
- [15] Southwood M. J. Report 1984 MINTEKM 132; Order No. PB35-110997/GaR, 25pp. Avail. NTIS. From Gov. Rep. Announce Index (U.S.). 1985, 85(3), 71
- [16] 钟慧芳, 李雅琴等, 微生物学报, 1980, 20(1): 82-87
- [17] Roux Le. et al., Metall. Appl. Bact. Leaching Relat. Microbiol. Phenom. [Proc. Int. Symp.] 1977: 167-191. Edited by Murr, et al.
- [18] Kulebakin V. G. Obogashch. Polezn. Iskop. 1977: 18-26. Edited by Bochkarev G. R. et al.
- [19] Amer A. M., Ibrahim I. A. Egypt. Fizekkochem. Probl. Mineralurgii, 1997, 31: 43-50
- [20] Amaratunga L, Tachaberry Patrick et al.,

Biohydrometall. Technol., Proc. Int. Biohydrometall. Symp. 1993, 1: 47–56. Edited by Torma, et al.

[21] Toma A. E. TMS, Paper Selection No. A72; 7. New York: Met. Soc. AIME 1972

[22] Toma A. E. Australian Patent No. 47436 (1976)

[23] Ahonen Lasse and Tuovinen Olli H. Geomicrobiol. J., 1992, 10(3–4):207–217

[24] Duncan D. W., Trussell P. C. Can. Met. Qut. 3, 43, (1964)

[25] Duncan D. W. Austral. Min. Nov. 1(1967)

[26] Karavaiko G. I., Moshnyakova S. A. Microbiologiya, 40, 551(1971)

[27] Nakazawa H. et al., Metallurgical Review of MMIJ, Vol. 10, No. 2, 1993 – Scientific Paper.

[28] Niemela Seppo I. et al., Applied Environmental Microbiology, Apr. 1994: 1287–1291

[29] ov N. G. et al., Tsvet. Met., 1993, 11: 23–26

[30] Tackaberry P. D. et al., Waste Process. Recycl. Mim. Metall. Ind. Proc. Int. Symp. 1992: 193–211

[31] Nakazawa H. et al., Metall. Rev. MMIJ 1993, 10(2): 87–97

[32] Takami Kai, Makoto Nishi, et al., Kagoshima Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku, 1992, 34: 69–72

[33] Lala Bahari Shuka, et al., Indian IN 162097 (CI. C22B15/08) 26 Mar 1988, Appl. 85/ DE173, 05 Mar 1985

[34] Wanola Jagiello, Jan Starosta. Fizykochem. Probl. Mineralurgii, 1981, 13: 185–195

[35] Zbigniew Golab., Pr. Nauk. Inst. Chem, Nieorg, Metal. Pierwastkow Rządicki Politech. Wroclaw, 1980, 47: 3–10

[36] Tsuchiya H. M. Metall. Appl. Bact. Leaching Relat. Microbio. Phenom. [Proc. Int. Symp.] 1977: 365 – 373. Edited by Murr, et al.

[37] Trivedi N. C., Tsuchiya, H. M., Int. J. Min. Process. 2, 1(1975)

[38] Golovko E. A., Egorov V. I., Prikl. Biokhim. Mikrobiol., 1974, 10(5); 745 – 752

The Progress in Bioleaching of Nickel – bearing Sulfide Ores

Li Hong – mei KE Jia – jun

(Institute of Chemical and Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China)

Abstract: The present situation of bioleaching of nickel – bearing sulfide ores, including leaching conditions, reaction mechanism and affected factors for leaching has been described in this paper. Some problems and application Prospect in this field were pointed out.

Key words: Bioleaching; Nickel – bearing sulfide ore; Review