

细菌分解磷矿石探索性研究^{*}

张永奎, 王安, 陈茂春, 梁斌, 陈武胜, 刘汉钊

(四川大学化工学院, 四川 成都 610065)

摘要:细菌 Hss 和 Hst 氧化硫磺或黄铁矿产生的细菌酸溶液具有分解磷矿的能力, 磷矿的分解率可达 21%~100%。用无机酸分解磷矿制磷肥是成熟的工艺, 但工艺复杂、成本高, 故仅适合处理高品位磷矿。由此可见, 细菌氧化硫化矿物产酸分解磷矿在磷肥工业中将是一个具有竞争能力的技术。

关键词: 磷矿分解; 生物氧化; 生物浸出

中图分类号: TD925.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2000)06-0032-04

1 引言

磷铵是主要的高浓度磷复肥产品之一。磷铵生产需先用大量硫酸分解磷矿制磷酸, 然后进行氨中和、造粒和干燥等过程。硫酸、磷酸和磷铵生产过程需要巨大的设备投资和较高的生产费用。我国磷矿资源中大部分是杂质含量较高的低品位矿, 直接用于生产磷铵在工艺上有一定困难。为此, 许多研究者都在对现有磷肥工艺进行改造, 并寻求合理和充分利用磷矿资源、降低磷肥生产成本的新途径。

近年来, 随着生物技术和绿色化学的新要求, 国内外已有微生物分解磷矿制取生物活性肥料的报道。如我国李华等^[1]用钙镁磷肥和草炭等为主要原料, 以适当方法和比例配合, 靠微生物制成具有生物活性和功能独特的肥料, 但重点在于肥料的配合。国外 Halder^[2]、Narslan^[3]等用有机化能异养型微生物, 如根瘤菌、酵母菌、芽孢杆菌和假单胞菌分解磷矿, 认为微生物可利用如葡萄糖等有机物生长, 产生有机酸分解磷矿。由于如

葡萄糖等有机物是昂贵的有机养分, 显然在经济上难以实现, 故 Nahas^[4]和 Vassily^[5]等探索了以酒糟、废糖蜜和甜菜废料等为底物, 利用黑曲霉菌发酵产生有机酸分解磷矿。上述有机化能异养型微生物分解磷矿的机理是微生物降解有机碳源产生某些有机酸与磷矿发生螯合和交换反应, 磷矿分解非常缓慢, 溶液 pH 仅达 4.0~5.0, 并且固体浓度低, 一般小于 10g/L, 磷矿分解率也低, 一般小于 40%。

由于某些无机化能自养型微生物不需要有机物, 而以氧化某些还原态无机物(如 S^0 、 FeS_2 等)获取能量自养生长, 产生无机酸(如 H_2SO_4 等)。故本文提出用无机化能自养型微生物分解磷矿的研究思路, 即将磷矿与硫化矿混合, 接种细菌, 细菌在生长过程中氧化硫化矿物产生硫酸分解磷矿, 产生的硫磷混酸进一步分解磷矿。

2 实验部分

矿石: 磷矿样品为贵州矿, P_2O_5 含量为 34.12%, 矿粉粒度均为 -80 目占 80%。硫铁

^{*} 国家自然科学基金项目(29876024)

收稿日期: 2000-01-06, 2000-03-22 改回

作者简介: 张永奎, (1966—), 男, 四川大学副教授, 博士, 从事生物冶金、选矿、无机化工研究, 主持完成国家级、省部级科研项目 3 项。

矿取自四川某硫铁矿,硫含量 32.65%,粒度为-200 目占 90%。硫磺为化学试剂,硫含量大于 98%。

菌种:菌种 Hss 和 Hst 是从四川某温泉水样中分离所得。依据细菌的种类不同,分别采用修正的 9K 和 Starky 培养基在空气浴恒温摇床(HZQ-C)中培养,温度 28℃,转速 160r/min,接种量为 10%(V/V),用称重和蒸馏水补充蒸发量。细菌在显微镜(XSP-18)下观察计数。

细菌分解磷矿实验:实验在三角瓶中进行,将一定量磷矿和硫化矿物加入三角瓶中,加入 100mL 修正的 9K 和 Starky 培养基,细菌接种量为 10%(V/V),置于摇床中培养,温度 28℃,转速 160r/min,用称重法和蒸馏水补充液体蒸发量。定期取溶液样分析磷的浓度,计算磷矿的分解率。

化学分析:矿石样品和溶液中磷的分析采用钼酸喹啉重量法分析;溶液 pH 用精密酸度计(PSH-2C)测试。

3 结果与讨论

3.1 稀硫酸分解磷矿

细菌分解磷矿的基础是细菌氧化硫化矿物产生稀硫酸,而细菌的产酸酸度仅能达 pH 值 0.5~3.0,故需要考查此酸度下配制的稀硫酸对磷矿的分解能力。稀硫酸分解磷矿实验条件及结果见表 1。实验在常温下进行。实验结果表明:配制的稀硫酸溶液具有分解磷矿的能力。磷矿分解率取决于矿量和硫酸量。

3.2 细菌产酸能力

细菌分解磷矿的能力取决于细菌的产酸能力。细菌 Hss 和 Hst 氧化硫磺和黄铁矿(FeS₂)时溶液 pH 随培养时间的变化曲线见附图。硫磺和黄铁矿(FeS₂)的用量为 1.0g/100mL。实验结果表明:细菌在培养的同时,氧化硫化矿物生成酸性物质,使溶液的 pH 值下降,即细菌具有产稀酸能力。

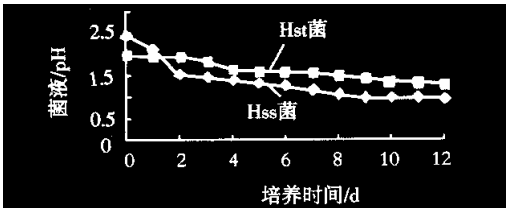
3.3 细菌代谢酸分解磷矿

万方数据

表 1 稀硫酸分解磷矿实验结果

磷矿量/g	配制的稀硫酸液量/mL	反应前/pH	反应后/pH	磷矿分解率/%
0.5080	100	1.78	2.88	39.25
1.0057		1.78	3.48	16.59
1.4976		1.78	4.72	10.34
1.9965		1.78	4.86	7.31
0.5026	100	1.60	2.50	63.00
0.5045		1.40	2.05	100.00
0.5017	80	1.40	2.40	88.80
0.5062	120	1.40	1.95	100.00
0.4951	100	1.20	1.48	99.99

细菌代谢的酸液分解磷矿的实验结果见表 2。由表 2 可见,细菌发酵代谢的酸溶液具有分解磷矿的能力,磷矿的分解能力取决于菌液的酸度(pH 值)和菌量。



附图 菌液 pH 随培养时间变化曲线

表 2 细菌代谢的酸液分解磷矿的实验结果

菌液体积/mL	菌液/pH	磷矿用量/g	反应后 pH	磷矿分解率/%
220	0.96	2.4060	1.75	86.00
110	1.54	0.4930	1.90	86.50

3.4 磷矿成分对细菌的影响

虽然细菌利用硫化矿物发酵生成的酸性菌液具有分解磷矿的能力,但是如果当细菌在开始培养时就加入磷矿,细菌产酸及分解磷矿的能力就受到抑制,由此推测磷矿中的某些化学成分对细菌的活化产生影响,故用人工合成的纯磷酸钙与磷矿进行细菌分解对比实验。实验结果见表 3。实验菌种:用黄铁矿产酸用 Hst 菌,培养基为 9K;用硫磺产酸用 Hss 菌,培养基为 Starky。接种量为 10%(V/V)。由表 3 可见:用硫磺培养 20d 时,磷矿的分解率仅 21.40%,而等量 P₂O₅ 合成磷酸钙的分解率已达 100%。用黄铁矿培养 30d 时,磷矿的分解率为 30.70%,而 P₂O₅ 含量更多的合成磷酸钙的分解率已达 100%。由此说明磷矿中的某些化学物质抑制了细菌的

活性和产酸能力。

表 3 细菌分解磷矿和合成磷酸钙的

对照实验结果						
物料	矿量 /g	液量 /mL	初始 /pH	反应后 /pH	P ₂ O ₅ 分 解率/%	备注
磷矿	0.5048	110	2.50	3.10	21.40	硫磺培 养 20d
合成磷 酸钙	0.3764	110	2.50	1.24	100.00	
磷矿	1.2000	110	2.50	1.62	30.70	黄铁矿 培养 30d
合成磷 酸钙	1.2000	110	2.50	1.79	100.00	

3.5 氟化物对细菌活性的影响

磷矿与合成磷酸钙相比,磷矿会影响细菌的活性。磷矿中的二氧化硅、钙、镁和铁的化合物不会影响细菌的活性和产酸能力,但氟离子通常是一种杀菌剂,故磷矿中的氟化合物有影响。氟离子对细菌活性的影响实验结果见表 4。实验菌种为 Hst,细菌培养时向 9K 培养基只加入氟化钠。通常细菌生长时间为 48h,当培养基中氟化钠浓度小于或等于 6ppm 时,细菌尚能生长,但随氟化钠浓度的升高,细菌生长的延迟时间越长。当培养基中氟化钠浓度大于 6.0ppm 时,细菌停止生长。由此可见,由于磷矿在分解过程中会产生氟离子,所以在细菌开始发酵产酸时加入磷矿会抑制细菌的反应活性。

表 4 氟离子对细菌活性的影响

氟化钠浓度 /ppm	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
细菌生长情况	+	+	+	+	+	+	-
细菌生长延长 时间/d	0	0	0	1.0	2.0	3.0	

注: + 表示细菌能生长; - 表示细菌不能生长。

4 结 语

由细菌分解磷矿初步实验结果可以看出:1. 磷矿能被稀硫酸溶液(pH1.2~2.0)分解,磷矿的分解率取决于溶液 pH 和酸液液量;2. 细菌 Hss 和 Hst 能氧化硫磺和黄铁矿,并产酸使溶液的 pH 值下降至 0.9;3. 细菌发酵产生的酸性溶液具有分解磷矿的能力,磷矿的分解率取决于菌液 pH 和菌液液量;4. 磷矿在分解过程中产生的氟离子会影响细菌的活性,抑制细菌的产酸能力;5. 用硫化矿物为原料,细菌分解磷矿在原理上是一个可行的技术路线,但还需做进一步的研究工作。

〔参 考 文 献〕

1 Li Hua,et al.,发明专利公开说明书,CN,109,457,4,Oct,1995

2 Halder, A. K,et al., J. Appl. Microbiol. 1990, 36,81~92

3 Narlsan,V,et al., Indian J. Microbiol,1995,35 (2),127~132

4 Nshas,E,et al., Soil Biol,Biochem,1990,22(8), 1097~1101

5 Vassiliiv,N, et al., Appl. Microbiol. Biotechnol, 1995,44(3~4),546~549

6 Goldstein, A, et al., Bio/Technology, 1993, 11 (11),1250~1252

7 Gaind, S, et al., Indian J. Microbiol, 1990, 30 (3),305~310

Fundamental Research on The Dissolution of
Phosphate Rock by Microorganisms

ZHANG Yong-kui,WANG An,CHEN Mao-chun,LIANG Bin,CHEN Wu-sheng
(Sichuan University,Chengdu,Sichuan,China)

Abstract: Microbiological acid solutions produced by Hss and Hst oxidizing pyrite concentrate or sulphur were used to solubilize phosphate rock. Phosphate solubilization ranged from 21% to 100%, Acid solubilization of phosphate rock for the production of phosphatic fertilizers is a

process whose operational parameters are already clearly defined. The high cost and the great amount of unit operations in this process make it viable only for high grade ores. From this, the microbiological production of acid solutions from sulphide minerals could be used as an alternative technology to solubilize phosphate rock for the fertilizer industry.

Key words: Phosphate rock dissolution; Biooxidation; Bioleaching

收稿日期:1999-12-13

作者简介:朱惠娟,(1944—),女,国家非金属矿产资源综合利用工程技术研究中心副研究员,从事物质组成研究

万方数据