

中等嗜热菌浸出硫化矿的研究现状及展望

邓敬石¹, 阮仁满², 温建康², 孙雪南²

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要:总结了中等嗜热菌浸出硫化矿的研究和应用现状, 包括浸出机理、工艺、影响因素及强化手段等。并对其研究和应用前景进行了展望。

关键词:中等嗜热菌; 硫化矿; 生物浸出

中图分类号:TF111.31 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2002)02-0033-06

生物湿法冶金的发展已有数十年的历史, 由于成本低、无污染、操作简单而日益受到人们的重视。在生物湿法冶金领域中使用

的主要浸矿菌种为氧化亚铁硫杆菌(简称 T. f), 最适宜的生长温度为 30℃, 当温度增加到 45℃ 时该菌不能存活。目前, T. f 等中温

- 8 聂艳梅译. 从卤水中回收锂的一种新型阴离子交换树脂的制备方法[J]. 离子交换与吸附, 1987(78).
- 9 Abe. Mitsuo, et al. Chem Sep, Devsel Psp. Int, Conf Sep Sci-Technol. 1st, 1986; 187~201.
- 10 G. A. Guter, Separation of Lithium from the Alkali Metal Ion, J. Am. Chem. Soc, 1956(78); 5166.

- 11 VI-Duong Dang, Preliminary Design and Analysis of Recovery of Lithium from Brine with the Use of a Selective Extraction, Energy, 1978(3); 325~336.
- 12 冯义琨. 自贡盐卤综合利用的回收率[J]. 井矿盐技术, 1985, 16(1): 28~30.
- 13 王祝堂. 从海水中提取锂的新方法[J]. 世界有色金属, 1994(4): 36.

Lithium Resources and the Progress of their Exploitation Techniques

PAN Li-ling¹, ZHU Jian-hua¹, LI Yu-yu²

(¹ University of Petroleum, Beijing, China)

(² Northwest Gas Field of Sichuan, Sichuan Petroleum Administration Bureau, Jianyou, Sichuan, China)

Abstract: The lithium resources and its exploitation are briefly introduced in this paper. The situation for the supply and demand of lithium is reviewed. The methods for extracing lithium from the brines are described in detail. The progress in exploitation of lithium resources is discussed. Some problems encountered in the extraction of lithium are analyzed. And the development direction of lithium resources, especially for lithium bearing brines, is pointed out.

Key words: Lithium; Brines; Resource; Separation

菌已在铜、铀、金的提取上获得成功应用。但总的来说,生物浸矿的应用并不普遍,其主要障碍是生物浸出速度缓慢。因此,除加强对传统使用的 *T. f* 菌浸出机理及工艺进行研究、提高浸出速度外,寻找更适宜的浸矿菌种也成为当务之急。实际上,金属硫化矿的氧化浸出为放热反应,在搅拌槽浸及堆浸作业中,温度均可达 50~60℃甚至更高。*T. f* 菌等中温菌在此温度范围内不能生长。近几年来,中等嗜热菌(其最适宜生长温度为 45~50℃,有效生长温度可达 60℃)受到了人们的更多关注,国外已有工业应用的实例,国内在嗜热菌的发现和分离方面的研究工作进展较缓慢。目前唯一有关中等嗜热菌的报道是中科院兰州化学物理研究所 1990 年从白银有色公司所属铜矿采集的 T-901 号菌种,其生长温度范围 30~50℃,pH 范围 1.0~3.0^[1]。

1 中等嗜热菌的生物学特性

国外已经从煤矿矿堆、酸性矿坑水、热泉中分离出中等嗜热菌。它们能氧化 Fe^{2+} 和硫化矿,自养、兼养及异养的能力有所不同。已鉴定出的主要菌种为 *Acidimicrobium ferrooxidans*、*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*、*Sulfobacillus acidophilus*,其中对 *Sulfobacillus* 属的研究较为广泛。这三种细菌均为革兰氏阳性菌,中等嗜热,嗜酸,最适宜生长温度 45~50℃。有坚固的细胞壁,因此能耐受较高的矿浆浓度。

Sulfobacillus thermosulfidooxidans 和 *Sulfobacillus acidophilus* 存在于富含铁、硫和硫化矿的酸热环境中。细胞呈杆状、棒状,在不同底物上生长时,形状及大小有所不同。二者均能够以 Fe^{2+} 、硫化矿为能源自养生长,以酵母提取物为能源异养生长。以无机底物为能源自养生长时,细胞的良好生长需要足够的 CO_2 ,在有机物存在的兼性自养条件下这两种菌更易生长。*Sulfobacillus acidophilus* 以元素 S 为能源自养生长。*Sul-*

fobacillus 菌的主要特征是:在细胞生长过程中有球形孢子生成,细胞不具运动性。

Acidimicrobium ferrooxidans 细胞呈杆状。以 Fe^{2+} 为能源自养生长,以酵母提取物为能源异养生长。细胞在酵母提取物上生长时,可观察到细胞的运动。*Acidimicrobium ferrooxidans* 比 *Sulfobacillus* 易于固定空气中的 CO_2 ,自养生长时不需额外补加 CO_2 就能良好生长。有氧条件下,三种菌的混合菌氧化 Fe^{2+} 能力优于单一菌,这可能是由于 *Sulfobacillus* 利用 *Acidimicrobium ferrooxidans* 产生的有机物兼养生长,更具活性^[2]。

以氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌和氧化亚铁微螺菌为代表的嗜中温菌均为革兰氏阴性菌,严格化能自养,靠氧化 Fe^{2+} 、元素 S 或硫化矿获得能量,以空气中的 CO_2 为碳源,以无机氮化合物为氮源。最适宜的生长温度 30~35℃,对金属离子和高矿浆浓度产生的剪切力有较强的耐受性。但浸出速度缓慢,浸矿周期长。

目前主要研究的极端嗜热菌为 *Sulfobacillus* 菌,分布于各种自然嗜酸、嗜热的陆地及水生环境。细胞呈球形,有分叶,兼性自养,嗜酸,pH 范围 0.9~5.8。最适宜 pH2~3,嗜高温,温度范围 55~80℃,最适宜温度 70~75℃。在低矿浆浓度下,能快速浸出黄铜矿和其他硫化矿。但由于其无肽聚糖的独特细胞壁结构,对高浓度矿浆产生的剪切力极为敏感。研究者试图通过选择或驯化手段提供更强壮的微生物,以克服高矿浆浓度的不利影响,或通过反应器的设计减轻矿浆剪切力对微生物的抑制,并已取得了一定进展,但离工业化应用还有一定的距离。

综上所述,中等嗜热菌具有中温菌、极端嗜热菌无可比拟的生物学特性:(1)中等嗜热菌比中温菌能耐受更高的温度,这不仅可以解决矿堆内部温度过高,不适宜中温菌生长繁殖而导致的浸出速度缓慢的问题,加之不需冷却设备,可降低生产成本,而且高温使浸

矿菌的酶活力大大提高,矿石的化学反应过程加快,从而缩短浸出周期。(2)中等嗜热菌具有坚固的细胞壁结构,可以克服极端嗜热菌对高矿浆浓度、金属离子较为敏感的弊端。(3)中等嗜热菌为兼性自养菌,浸矿中添加有机物可提高细菌的生长和浸出速度,为寻找合适的强化浸出手段提供了更多的途径。

2 中等嗜热菌浸出硫化矿的研究现状

2.1 浸出机理的研究

尽管对 T. f 等中温菌浸出硫化矿的机理进行了大量的研究,但目前还没有明确的结论。一般认为,在金属硫化矿物细菌浸出过程中,既有细菌的直接作用,又有 Fe^{3+} 的化学氧化作用,但存在何者为主的争论。不同菌种对不同矿物的浸出机理不同。

Booger 采用中等嗜热菌 ($45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 pH 1.5) 通过检测 Fe^{2+} 、总铁、元素硫、 SO_4^{2-} 浓度,研究黄铁矿化学反应的动力学。结果表明,黄铁矿中的硫被完全氧化成 SO_4^{2-} ,铁以 Fe^{2+} 离子形式释放,8%~17% 的黄铁矿被 Fe^{3+} 所氧化,从而间接证实了细菌浸出硫化矿的混合作用机理。

Sampson 为进一步了解硫化矿浸出机理,用生长于 Fe^{2+} 、元素 S、黄铜矿精矿的 *Sulfobacillus* 菌研究中等嗜热菌对黄铁矿、黄铜矿精矿、含砷精矿的吸附。通过吸附角的测定及摇瓶浸出实验,表明硫化矿物的浸出是直接间接机理共同作用的结果。

2.2 影响因素

温度、 pH 、金属离子浓度、 O_2 和 CO_2 水平、矿浆浓度都影响细菌生长及其对矿物的氧化。然而,在浸矿体系中各物理及化学参数的变化,对中等嗜热菌氧化 Fe^{2+} 和硫化矿的影响及各参数的相互作用的程度还不清楚。

Sampson^[3] 用 *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* 和 *Sulfobacillus acidophilus* 混合菌浸出含金砷黄铁矿精矿,考察 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、

Cu^{2+} 对矿物浸出及 Fe^{2+} 氧化的影响。无外加金属离子存在时,当 pH 从 1.8 增加到 2.0,混合菌对底物不完全氧化,只能氧化 60%~70% 的 Fe^{2+} (27.8g/L),而 $\text{pH} \leq 1.8$ 时, Fe^{2+} 被完全氧化。添加 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 使底物的氧化进一步减小。金属离子对混合菌氧化能力的影响,表明驯化细菌适应含高浓度有价金属环境的重要性。

Clark 分别考察了中温菌 (T. f 和 L. f 的混合菌)、中等嗜热菌 (以 *S. thermosulfidooxidans* 为主导) 及似 *Sulfolobus* 嗜酸热古细菌对黄铁矿/砷黄铁矿精矿的浸出。在低矿浆浓度条件下 (2%w/v),黄铁矿/砷黄铁矿的溶解速率与温度成正比,在矿浆浓度较高时,*Sulfolobus* BC 受到抑制,而中等嗜热菌即使在矿浆浓度增加到 10%,矿物的浸出速率仍然高于中温菌。并强调指出,适合于含金黄铁矿/砷黄铁矿工业处理的温度约为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

Daphne^[4] 开发和应用 Learning-based 智能控制系统,估价中等嗜热菌氧化 Fe^{2+} 多重参数的影响,对所获得的数据进行分析。结果表明,温度和 pH 是相互作用、偶联的参数。相对高的温度 ($51.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和 pH (1.84) 破坏细菌的生长和 Fe^{2+} 的氧化,而相对高的 pH 和相对低的温度可获得较好的氧化效果。只改变温度,温度和 pH 的相互作用不明显。

Rivera-Santillan^[5] 用中等嗜热混合菌 ($45\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 1.5) 浸出铜硫化矿浮选精矿,与中温菌 ($35\text{ }^{\circ}\text{C}$) 及高温菌 ($68\text{ }^{\circ}\text{C}$) 对比,中等嗜热菌获得最佳浸出效果,40d 浸出 85% 的铜。浸出过程中,产生大量的黄钾铁矾沉淀,覆盖于矿物颗粒表面,阻碍铜的进一步溶解。对于中温菌及高温菌,由于较高的 pH 值 (pH 2.0) 或温度,这种现象更加显著。Scott^[6] 用中等嗜热菌浸出黄铜矿。浸出初期铜迅速溶解,50h 后其溶解速度显著下降,在矿物颗粒表面产生大量的黄钾铁矾沉淀。*Acidimicrobium ferrooxidans*、*Sulfobacillus* 在黄铜矿被

黄钾铁矾覆盖的厌氧介质中均能生长^[7],在无氧条件下,中等嗜热菌以黄钾铁矾中的 Fe^{3+} 代替分子氧作为最终电子受体。尽管大量(高达 70%)的黄钾铁矾沉淀被还原,但不能完全去除矿物表面的沉淀。该沉淀造成了浸出过程中黄铜矿的钝化,阻碍细菌与矿物表面接触,限制了氧化剂向矿物表面的转移,使铜的浸出速率大大降低。研究表明,较薄的黄钾铁矾覆盖层就极大地减少了铜的溶解速率。因此,减少或防止黄钾铁矾的生成以克服浸出过程中的钝化是必要的。

2.3 强化手段

2.3.1 使用 Ag^+ 催化剂

根据矿物溶解的电化学机理,在浸矿介质中加入某些金属离子改变硫化矿表面的电化学性质,有助于金属矿物的溶解,提高浸矿速度。对 Ag^+ 催化中温菌的浸出进行了大量的研究工作,获得了积极的效果。但 Ag^+ 催化高温菌的研究还不够深入。

Gómez E^[8]用两种中等嗜热菌混合菌浸出黄铜矿精矿。一种采自 Rio Tinto 矿坑水,另一种由中温菌逐步提高温度而获得,考察 Ag^+ 对浸出的催化作用。结果表明,温度为 45℃ 时,在黄铜矿的浸出中, Ag^+ 起重要作用,铜的浸出率提高了 3 倍。当温度上升到 50℃ 时,只有一种菌株具有活性,但 Ag^+ 的影响被大量的黄钾铁矾沉淀所屏蔽,随 Ag^+ 用量的增加,该屏蔽作用增强。尽管存在这种弊端,用 Ag^+ 催化的铜提取率仍为无 Ag^+ 催化的 2 倍。黄铜矿在高温下更易浸出,但极端高温菌对 Ag^+ 更为敏感,少量 Ag^+ 存在时,细菌的生长及活性就会受到抑制。而中等嗜热菌比极端高温菌对 Ag^+ 具有更大的耐受力。研究结果表明,用中等嗜热菌浸出黄铜矿,加入少量的 Ag^+ 就可获得高的回收率。

2.3.2 添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 或有机物

Vartanyan 研究发现中等嗜热菌 *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* *asporogenes* 以 Fe^{2+} 为能源自养生长时,添加低浓度

(0.002%) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 或酵母提取物就可提高细菌生长速度及活性。用该菌浸出黄铜矿,添加 0.02% 的酵母提取物、1mmol 的葡萄糖或 0.6mmol 的半胱氨酸,细菌的生长速率分别增加了 1.6、2.0 和 1.2 倍,铜的浸出速率增加了 5.6、5.5 和 4.5 倍。

Tasplina 研究了有机物对中等嗜热菌 *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* 生长及氧化黄铁矿的影响。结果表明,在 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、黄铁矿及有机物(酵母提取物、蛋白胨、蔗糖、葡萄糖或半胱氨酸等)共同存在的混合营养条件下细菌的生长更具活性。添加 1mmol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 时黄铁矿的氧化速率提高了 4 倍。添加有机物时黄铁矿的浸出速率提高了 3.5~12 倍。

上述研究结果表明,添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 或有机物能大大提高中等嗜热菌的生长速度及活性,提高浸矿速度,但其作用机理仍有待研究。

2.3.3 使用混合菌株

Melamud^[9]用 *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* 单一菌株和 *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* 与 T.f 的混合菌浸出含金黄铁矿/砷黄铁矿。当矿浆浓度为 8% 时,使用 *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* 单一菌,浸出效果稳定,浸出率比使用传统的 T.f 提高了 2.4 倍。矿浆浓度达到 20% 时,先用混合菌(30℃)浸出,然后用 *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* 单一菌(42℃)浸出,浸出率提高了 4.5 倍。此外,Melamud 从黄铁矿/砷黄铁矿精矿中回收金。采用两段浸出工艺,首先使用 T.f 菌,然后采用 *Sulfobacillus* 菌。结果表明,采用此工艺,矿物的浸出率从单一使用 T.f 菌的 18.63% 增加到 56.7%。

3 中等嗜热菌浸出硫化矿的应用

3.1 中等嗜热菌浸出含金硫化矿的工业应用

澳大利亚 BacTech 公司开发出 BacTech 技术,该技术的核心是用中等嗜热菌进行硫

化矿物的浸出。BacTech 技术已在澳大利亚 Youanmi Deeps 金矿获得成功的商业应用。该矿用中等嗜热菌浸出含金硫化矿精矿,规模 120t/d,工作温度 50℃,采用空气搅拌方式浸出,金的回收率可达 93%~95%。采用该技术以前,金的回收率仅为 50%。此外,澳大利亚塔斯马尼亚 Beaconsfield 及我国山东莱冶冶炼厂正在建立 BacTech 技术浸金工厂。

3.2 中等嗜热菌浸出黄铜矿的半工业试验研究

BacTech/MinTech 在澳大利亚塔斯马尼亚用中等嗜热菌浸出黄铜矿精矿,温度 48℃,处理量 5kg/d,铜的浸出率达到 96.4%。BacTech 公司与墨西哥 Industrias Penoles SA de CV 和南非的 Min Tech 合作,共同进行从硫化矿精矿中回收铜和锌的可行性研究,计划于 2001 年 12 月完成,其商业化工厂预计年产铜和锌 25000t。

3.3 中等嗜热菌浸出其他主要金属硫化矿的应用

英国 Biliton 公司用中等嗜热菌对主要金属硫化矿进行了一系列实验室及半工业实验。在用中等嗜热菌(主要铁氧化细菌为 Acidimicrobium,主要的硫氧化细菌为 Sulfolobacillus, Thiobacillus caldus,最适宜生长温度 50℃)浸出镍硫化矿精矿(主要矿物为镍黄铁矿,伴生磁黄铁矿及黄铁矿),镍浸出速率与中温菌相似,但磁黄铁矿、镍黄铁矿优先黄铁矿的选择性浸出更加明显,因而在相同的停留时间内,可获得更高的镍浸出率。

Ake Sandstrom 以硫氧化细菌 Thiobacillus caldus stain KU 为主导的中等嗜热混合菌浸出含金、锌复杂硫化矿。锌的最终浸出率 80%~87%,氰化处理后金和银回收率分别为 90%和 60%~80%。

4 中等嗜热菌浸出硫化矿的研究和应用前景

目前,生物冶金研究和开发的重点集中在中等嗜热菌及极端嗜热菌在难处理含金及其他主要金属硫化矿精矿中的应用。然而,极端嗜热菌,例如 Sulfolobus BC 对高矿浆浓度极为敏感,在矿浆浓度较高时,其生长及活性受到抑制。因此,目前工业应用以中等嗜热菌为宜^[10]。中等嗜热微生物比中温微生物具有动力学优势,只需较少的能量即可达到所需的工作温度,提高堆浸作业的浸出效果。中等嗜热菌由于减少了工业反应器的冷却设备,提供了更多的优越性,具有极大的应用前景。尽管用中等嗜热菌浸出硫化矿的研究已有一定的进展,并且取得了工业上的初步应用,但其机理、动力学的研究还不够深入。大量的研究工作表明中等嗜热菌浸出硫化矿的效果优于传统使用的中温菌。特别是使用中等嗜热菌浸出含镍硫化矿,镍的优先浸出更加明显。但还不知道这些现象存在的原因。今后研究工作的重点应放在机理、动力学等基础理论的研究上。

参考文献:

- 1 雷云,杨显万.生物湿法冶金与西部矿产资源开发[J].有色金属,2000,52(4):100~103.
- 2 Clark DA, Norri P R. Acidimicrobium ferrooxidans gen. nov., sp. nov.; mixed-culture ferrous iron oxidation with Sulfolobacillus species[J]. Microbiology, 1996, 142: 785~790.
- 3 Sampson M I, Philips C V. Influence of base metals on the oxidation ability during the oxidation of ferrous sulfate and mineral sulphide concentrates using mesophilic and moderate thermophiles[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(3): 317~340.
- 4 Daphne L. Stoner, Karen S. Miller. Use of intelligent control system to evaluate multiparametric effects on iron oxidation by thermophilic bacteria[J]. Appl Environ Microbiol, 1998, 64(11): 4555~4565.
- 5 Rivera-Santillán R E., Ballester Pérez A, Blázquez Bioleaching of a copper sulphide flota-

tion concentrate using mesophilic and thermophilic microorganisms. Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century, 1999, ParA, 149~158.

6 Scott M B, Watling H R, Franzmann P D, Sutton D. The role of iron-hydroxy precipitates in the passivation of chalcopyrite during bioleaching [J]. Minerals Engineering, 2000, 13(10): 1117~1127.

7 Toni A M, Bridge, Barrie Johnson D. Reduction of soluble iron and reductive dissolution of ferric iron-containing minerals by moderately thermophilic iron-oxidizing bacteria [J]. Appl. Environ. Microbiol, 1998, 64(6): 2181~2186.

8 Gómez E, Ballester A, Blázquez M L, González F. Silver-catalysed bioleaching of a chalcopyrite concentrate with mixed cultures of moderately thermophilic microorganisms [J]. Hydrometallurgy, 1999, 51, 17~46.

9 Melamud V S. Prospects for application of moderately thermophilic sulfide-oxidizing bacteria in gold biohydrometallurgy [J]. Tsvetn Met, 2000 (8): 30~33.

10 Corale L, Brierley, James A Brierley. Copper bioleaching: state-of-the-art [J]. Proceedings of Copper99 International Conference Volume IV- Hydrometallurgy of Copper, 1999, 59~67.

Present Situation and Prospects in Bioleaching of Sulphides by Moderate Thermophiles

DENG Jing-shi¹, RUAN Ren-man², WEN Jian-kang², SUN Xue-nan²

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

(2. Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing, China)

Abstract: This paper summarized present situation on investigation and application about bioleaching of sulfides, including leaching mechanism, technology of bioleaching, affecting factors and intensification measures. The prospects of investigation and applications were pointed out.

Key words: Moderate thermophile; Sulfides; Bioleaching

《矿产综合利用》(双月刊)2002 年征订启事

《矿产综合利用》杂志是经原国家科委批准,由中国地质科学院成都矿产综合利用研究所主办的矿业科技刊物,1980 年创刊,国内外公开发行,已连续三届评为全国中文核心期刊。主要报道国内矿产综合利用科研成果与技术进展,矿产资源分析与地质评价,二次资源的回收利用以及选冶新工艺、新技术、新药剂、新设备等。设有选冶试验、工艺矿物、综合评述、资源开发、利废工艺、设备研制、问题讨论和试验简讯等栏目。

本刊兼营广告业务,欢迎各单位利用。

征订办法:《矿产综合利用》全年 6 期,每期定价 4.00 元(含邮费),全年 24.00 元。邮汇订刊款请寄四川省成都市二环路南三段五号中国地质科学院成都矿产综合利用研究所编辑部(邮政编码 610041)。银行信汇:四川省成都市工商银行跳伞塔分理处,帐号:4402248009024909735。信汇款请写明“订阅期刊款”。如未收到订单者可向编辑部索取或径行邮汇款向编辑部据阅。尚有少量 2002 年以前的过刊也可补购。