

生物药剂在矿物加工和冶金中的应用*

钟宏, 杨运琼

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要 综述了生物药剂在矿物加工和冶金中的研究现状及应用, 指出了生物药剂的发展趋势及研究方向。

关键词 微生物药剂; 浮选; 浸出; 磁选; 废水处理

中图分类号: TD925.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2002)03-0028-05

Applied Research on Microbe Reagents in Mineral and Metallurgy Processing

ZHONG Hong, YANG Yun-qiong

(Central south University, Changsha 410083, China)

Abstract: The present situation and application on microbe reagents in mineral processing and metallurgy was reviewed in this paper. The authors proposed the research direction and trend of microbe reagents in mineral processing.

Key words: microbe reagents; flotation; leaching; magnetic separation; waste water treatment

对金属需求逐年增长和矿石品位、储量逐年减少促使人们进行大量的研究, 以便得到更好的加工技术和药剂。生物药剂作为一种新型的特殊的药剂, 而日益受到瞩目。生物药剂与矿物发生直接或间接的作用。直接作用机理包括生物在矿物颗粒上固定, 而间接作用是指用生物药剂作为表面活性剂, 这两种作用可以使矿物表面性质发生变化, 使其絮凝或分级。细菌也可使污染物降解和吸附, 生物降解可以处理矿业产生的有机废物, 这一点对环境保护具有重大的意义。所以生物药剂作为一种特殊的药剂, 以其来源广、成

本低、能耗小、污染小的特点, 在选矿和湿法冶金领域近年来也已得到重视。深入了解生物药剂的研究现状及应用, 必定会影响和改变目前的选矿和冶金现状。

1 微生物药剂的研究现状

1.1 生物浮选捕收剂研究现状

J. Duble 等人^[1]报道了草分枝杆菌作为赤铁矿捕收剂的研究工作。用草分枝杆菌分别对 $-52 + 20\mu\text{m}$ 和 $-20\mu\text{m}$ 的赤铁矿进行浮选试验研究, 研究表明: $-52 + 20\mu\text{m}$ 粒级赤铁矿浮选回收率随草分枝杆菌浓度增大而

* 收稿日期: 2002-03-15

作者简介: 杨运琼(1976-), 女, 硕士, 湖北恩施人, 研究方向为浮选药剂的生物降解。

增大,而 $-20\mu\text{m}$ 粒级赤铁矿因草分枝杆菌浓度的增大形成过大的赤铁矿疏水絮团而降低浮选回收率。

Solozhenkin 等人^[2]报道了利用酵母菌产生的表面活性剂浮选磷灰石、白钨矿及方解石,利用酵母菌产生的类脂化合物浮选萤石、天青石、铬铁矿及铁钨锰矿。研究结果表明微生物浮选效果比常规捕收剂好。如用酵母菌代谢产物捕收磷灰石-辉石体系的磷灰石,可使磷灰石回收率提高12%。

Lyalikova 等人^[3]用青霉菌 *Expansum698* 处理生物起源(即由微生物脂肪,类脂得到的)脂肪酸,提高了不饱和脂肪酸的含量。将其用于萤石浮选,结果药耗量下降2/3,萤石回收率提高2.6%~4.2%。用青霉菌 *Expansum698* 处理绿藻,获得一种选择性的氧化铋矿浸出剂,用它浸出难处理铋矿后,再进行离子浮选,铋精矿品位和回收率均有提高。

P.K. 莎玛等人^[4]报道了矿质化学营养细菌(如氧化铁硫杆菌)和异养型细菌(*p. 多粘芽杆菌*)对黄铁矿和和黄铜矿浮选的研究。用氧化铁硫杆菌和 *p. 多粘芽杆菌* 的纯菌种以及被矿物驯服的这些菌种来促使对黄铁矿和黄铜矿表面化学性质改变,从而影响它们的浮选特性。在氧化铁硫杆菌和 *p. 多粘芽杆菌* 细胞存在时,黄药浮选黄铁矿的反应被抑制,而黄铜矿的浮选不受影响。研究表明,细菌的表面化学性质能成功调控从而获得理想的浮选效果。

最近的研究还表明, *p. 多粘芽杆菌* 这种细菌是与铁矿床和铝土矿有关的土壤细菌,它可急剧地改变赤铁矿、刚玉、方解石和石英矿物表面性质。石英的可浮性可大幅度提高,其回收率达60%;相反,赤铁矿、刚玉、方解石的可浮性降低,因此可通过生物从氧化铁、氧化铝或石灰石中分离出石英。业已证实,有少量捕收剂存在,可从赤铁矿和刚玉中分离近100%的石英。

1.2 生物絮凝剂

M. Misra 等人^[5]1991 年报道了草分枝杆菌絮凝赤铁矿、煤、磷灰石细泥的情况。研究表明,草分枝杆菌对这三种矿物均有较好的絮凝作用,且赤铁矿的絮凝效果在 $\text{pH}=3$ 时最好,在 $\text{pH}=7$ 左右,草分枝杆菌只对体系中的赤铁矿有絮凝作用,而对其中的石英无絮凝作用;在絮凝细粒煤时,草分枝杆菌能选择性地从灰分和黄铁矿中絮凝煤,可将85%以上的黄铁矿硫从煤中除去。

M. Misra 等人^[6]1991 年还报道了草分枝杆菌絮凝凝油母页岩的研究。表明草分枝杆菌能使凝油母页岩迅速絮凝和沉降。

Smith 等人^[7]的研究表明:草分枝杆菌可作为磷矿、赤铁矿、煤的絮凝剂。如佛罗里达磷矿在加入该菌后 $A_{5\text{min}}$ 即产生明显的絮凝沉淀效果,而不加该菌的对照组 $A_{5\text{min}}$ 也达不到这种沉降效果。该菌对煤还显示出良好的选择性絮凝,成分为灰分为12.1%、全硫2.5%的煤泥用该菌选择性絮凝,一次即可去除85%以上的黄铁矿硫及60%的灰分,试验还表明,对赤铁矿系统,在弱酸性介质中,该菌可选择性絮凝赤铁矿而不絮凝石英。

Schneider 等人^[8]1994 年使用从加拿大锰矿中得到的酵母菌及其新陈代谢产物作絮凝剂对细粒赤铁矿、高岭土进行研究,结果两者的絮凝效果由40%左右提高到90%以上。

最近的研究表明:多粘芽杆菌可增强赤铁矿、刚玉、方解石的絮凝作用;它可使石英表面疏水,使其分解。例如在 $\text{pH}=4\sim7$ 时,细菌浓度为 10^9cell/ml 时,在2min内99%的赤铁矿、方解石和刚玉沉淀,只有10%的石英下沉,这意味着选择性生物絮凝法可用于石英与赤铁矿、刚玉、方解石的分离。

1.3 生物浮调整剂

Atkin 等人^[9]报道了利用氧化亚铁硫杆菌氧化抑制煤中黄铁矿的研究,表明煤中的黄铁矿可以得到较好的抑制。

Attia 等人^[10]报道了氧化亚铁硫杆菌氧化抑制美国细磨高硫煤的研究表明:预先用黄铁矿驯化培养的氧化亚铁硫杆菌可提高黄铁矿的抑制率,煤中黄铁矿硫选别去除率可达 90%。

Gapes 等人^[11]报道了 pH>5 时,氧化亚铁硫杆菌抑制煤中黄铁矿的研究,黄铁矿脱除率为 90%。

S. K. Kawatra^[12]等人报道了酵母菌在酸性条件下可抑制黄铁矿的可浮性,但在中性条件下对煤和黄铁矿的抑制无选择性。Zeky 用氧化亚铁硫杆菌处理煤 5~10min 后进行浮选,黄铁矿的脱除率达 90%。Ohmura 将煤中的黄铁矿硫由 10%降至 1.8%。

丁·盖维尔等人^[13]对斜交微生物(*Aspergillus niger*)菱镁矿尾渣中的菱镁矿的抑制效果进行了研究,表明该微生物能起到较好的抑制作用。

我国的王军等人^[14]对不同活性、不同培养条件下的氧化亚铁硫杆菌对黄铁矿可浮性影响做了系统研究。表明经黄铁矿驯化的氧化亚铁硫杆菌显示出更强的抑制作用。张明旭等人^[15]报道了用氧化亚铁硫杆菌等抑制煤中黄铁矿进行的试验研究。

还有研究表明,氧化亚铁硫杆菌与矿石搅拌可急剧改变硫化矿物表面性质,从而影响它们的可浮性,例如对铅锌矿用氧化亚铁硫杆菌预处理后浮选,铅锌的分离效果显著改善。

同时又发现,除氧化亚铁硫杆菌外,脱硫弧菌对硫化矿的可浮性也有较大影响。

目前,对生物调整剂中的生物抑制剂研究较多,而对生物助滤剂的报道很少。M. Misra 等人^[5]发现经草分支杆菌絮凝得到的精矿,过滤脱水效果明显改善,10min 可脱水 77%。而未经草分支杆菌絮凝的精矿,10min 只能脱除 60%的水分。J. Dubel 等人研究发现经草分支杆菌浮选得到赤铁矿精矿,其沉降速度和过滤速度得到了极大提高。

2 微生物药剂的应用

2.1 生物浸出^[16~18]

氧化亚铁硫杆菌等自养菌在矿物工程上的应用起源于 20 世纪 50 年代,但迄今还只应用在铜、铀、金矿的浸出和工业废水的处理上。

2.1.1 铜的浸出

美国、智利、澳大利亚、加拿大、墨西哥、西班牙、巴西、秘鲁、前南斯拉夫、前苏联、印度、日本、中国等国家都已采用细菌堆浸法,目前,世界上铜产量近 25%是采用细菌溶剂技术获得的。

2.1.2 铀的浸出

铀矿的细菌浸出在加拿大、美国、法国、南非、中国已实现工业化生产。

2.1.3 金的浸出

难浸金矿的细菌浸出首先在南非实现工业化,随后,澳大利亚、美国、中国陕西等地都已进行细菌堆浸工业化。

2.1.4 钴的浸出

除铜、铀、金外,钴是第四种可用细菌浸出法生产的金属,据报道,法国 BRGM 研究中心在乌干达建成了一座年产约 1000t 的细菌冶金厂,其原料为含钴黄铁矿精矿,所用菌种仍然是氧化亚铁硫杆菌,最后钴浸出率可达 99.99%。

2.1.5 其它应用

由试验研究正向生产过渡的矿种还有铜锌混合精矿、锰矿、低品位镍矿、煤的脱硫。

处于试验研究浸出成功的金属有 Mo、Sb、Pb、Ga、Ge、Sc、Sn、Li、Bi、V 等,同时还用于铝土矿脱硅、高岭土或石英砂脱铁、微生物制取磷肥。

前面所涉及的是研究得较多的氧化亚铁硫杆菌,近来对异养菌的研究使异养菌在浸出金属也有一席之地。

异养菌本身在代谢过程中产生无机或有机络合物,与金属离子形成络合离子,进入溶液,例如:紫色色杆菌属假单胞菌属能产生溶解金银的氢氰酸,芽孢杆菌属、真菌、放线菌、金色葡萄球菌可生成多种氨基酸,与金络合溶解,直接用细菌处理金、其他贵重或稀有金属已得到证实。

1988年加拿大依金公司研制一种“Bio-D”的生物浸出剂,用来处理难浸金矿,由于该生物无毒、无污染、自生能力强,现已被多家金矿公司使用。

2.2 生物浮选

前面已论述生物浮选剂的实验室研究成果,但用于工业上的大规模生产,目前还没有报道,主要是因为对矿物与细菌之间的作用力和作用机理、表面化学性质的了解较少。故应加强对这方面的基础性研究,对细菌浮选药剂的工业应用大有帮助。

2.3 生物环境控制

2.3.1 重金属离子的提取^[19]

工业废水、矿山污水中含有大量的重金属离子,它们对环境造成了很大污染,可用细菌直接固定金属离子或通过其代谢产物间接固定金属离子。

1988年Macaskie和Dell发现柠檬酸菌可吸附铬、铅、铀。Brierly, J. A发现枯草杆菌可吸附金、银、铯。1989年Ahringer, P. B用细菌混合物处理矿山废水,硒脱除率达96%。美国提尔哈特矿物与化学制品公司发展了用真菌从废液中回收Au、Ag、Pt的专利,回收率为94%~98%。美国AMT公司研制的AMT工艺成功应用于回收珠宝业和电镀业废水中的金属离子。AMT技术的关键是MRA的有机微粒,MRA是用枯草芽孢杆菌以化学法制成的胶粒,它是一种吸附能力很强的生物体,而且可以反复再生。

2.3.2 废水的处理^[20, 21]

微生物可用于污水处理,比如含氰废水,

如美国Mclaughlin金矿于1984年以来一直采用细菌处理含氰废水,环保效果较好。美国矿山局研制出一种内含稳定生物物质如泥炭藓的多孔聚合物球,不仅可提取废水中的Ca、Pb、Cu金属离子,处理后的水可达美国饮用水标准。

还有一些微生物能使地下水中的污染地点的天然石油产品破坏,目前,美国等世界上有100多家公司使用这种技术净化癌症多发区被汽油浸泡过的土壤。微生物降解矿物表面捕收剂的研究也有报道。Sadowski等人报道了利用黑曲霉代谢产物解析重晶石、方解石和菱镁矿表面油酸钠的研究,研究表明:黑曲霉代谢产物对前两种矿物表面油酸钠有选择性的解析作用,对菱镁矿表面油酸钠则无解析作用。索罗正金等人研究了用细菌降解捕收剂黄药,在细菌存在时,经45min 100%的黄药被破坏;若没有细菌存在,只有45%的捕收剂被破坏。N. Deo等人考察了多粘芽孢杆菌对不同捕收剂(油酸钠、异丙基黄药和胺类)的生物降解,在细菌存在时,2h后约150mg/L胺类被破坏,在5h后黄药被破坏,约6h后油酸被破坏,而没有细菌存在时,上述捕收剂不变化。这些研究表明,用细菌可有效降解浮选捕收剂,从而可用于少量浮选药剂的废水处理中。

另据报道,我国无锡轻工业大学进行微生物生产表面活性剂和进行石油代谢的研究。这种研究以微生物发酵方法生产新型生物表面活性剂甘露赤藓糖醇脂。这种表面活性剂在石油烷烃代谢中的作用及其机理的研究表明,微生物可用于降解石油废水。

2.4 生物磁选^[22]

由于微生物在不同条件下有富集各种金属离子的能力,细胞表面吸附了溶液中的磁性离子,一定会带有磁性,从而给生物磁选法提供了理论依据。A. S. 巴哈伊用磁化的脱硫菌处理含Cu、Zn、Ni、Pb和贵金属等24种

元素的工业废水,取得良好效果,目前生磁磁选法适用于处理工业废水和选矿工业以及回收贵金属等。

3 结论

微生物在矿物加工中发展潜力很大,同时也应看到我国与国外的差距。国外在这方面发展很快,研究范围不断扩大,目前已获得工业应用的有从矿石或废水中提取金属且涉及矿山污水和工业污水的处理,而我国在这方面却很落后,比发达国家落后二三十年。

另外从生物药剂研究现状来看,有以下的方面应加强(1)微生物表面化学性质的研究(2)微生物与矿物表面作用机理研究(3)微生物培养、驯化方法的研究(4)微生物药剂在浮选工业上的应用研究。

参考文献:

- [1] J. Dubel et al. Microorganisms as chemical reagents: the hematite system[J]. Minerals Engineering, Vol, 5, PP 547-556, 1992.
- [2] Solozhenkin et al. Microorganisms and flotation [J]. Tsvetnye metally 7, 20-23 July
- [3] Karavaiko, G. I., Rossi, G., et. al. Biohydround bacterial leaching metals International seminar on dump and underground bacterial leaching metals from ores. Centre for mternational projects[C]. Ussr State Committee for Enviroment Projects, Moscow, 1990.
- [4] P. K 莎玛,等. 在异养细菌和矿质化学营养细菌作用下硫化矿物的生物浮选[J]. 国外金属矿选矿 2001(2).
- [5] M. Misra et al. Biofloculation of finely diuided minerals[J]. Bioprocessing, PP, 90~103, 1991.
- [6] M. Misra et al. Kerogen Aggrfation using a Hydrophobic Bacterium minerals Bioprocessing, PP, 133~140, 1991.
- [7] R. W. Smith, et al. Microorggnisms in mineral processing[A]. Proceedings of XIXI MPC[C].
- [8] Schneider, I. A. H. Misra, M. and smith, R. W., 1994, "Biofloculation of Hematite Suspensions with products from Yeast Cell Rupture". to be published in chemical Engineering and Mineral processing.
- [9] A. S. Atkin et al. A study of suppression of pyrite sulphur in coal froth flotation by ferroxidans[J]. Coal preparation, 1987(5):1-13.
- [10] Y. A. Attia et al. Coal slurries desulphurization by froth flotation using T. f Bacteria for prite depression[J]. Coal preparation, 1987(5):15-37.
- [11] C. E. Capes Hydrometallurgy[J], 1986(15):325-334.
- [12] S. K. Kawatra et al. Depression of pyrite flotation by microorganisms as a function of pH, Proc of processing and Utilization High Sulfur Coals. Elsevier Scientific Publishers, 1993:139~147.
- [13] J. 盖维尔,等. 生物预处理在菱镁矿尾渣浮选回收上的应用[J]. 国外金属矿选矿, 1999, (3).
- [14] 王军,等. 细菌对硫化矿可浮性的影响[J]. 国外金属矿选矿, 1996(5).
- [15] 张明旭. 利用微生物调整表面强化煤炭中细粒黄铁矿的脱硫技术[J]. 国外金属矿选矿, 1997(8).
- [16] 裘荣庆. 微生物冶金的应用和研究现状[J]. 国外金属矿选矿, 1994(8).
- [17] 关自斌,等. 难浸金矿细菌氧化工艺的综述湿法冶金[J]. 1994(4).
- [18] 浸矿技术编委会. 浸矿技术[M]. 北京:原子能出版社, 1994.
- [19] 魏以和,等. 生物技术在矿物工程中的应用[J]. 国外金属矿选矿, 1996(1).
- [20] Jim Whitlock. 用微生物降解法处理含氰废水的优点[J]. 国外黄金参考, 1990(3).
- [21] P. 索马桑德兰,等. 矿物加工中的生物药剂的应用[J]. 国外金属矿选矿, 2000(11).
- [22] A. S 巴哈依,等. 用微生物和高梯度磁选提取重金属[J]. 国外金属矿选矿, 1995(1).