

细菌的氧化生理与其浸矿机理研究

胡岳华, 张在海, 邱冠周, 王淀佐

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 对不同氧化生理的诱导菌、 S^{2-} 氧化缺陷型菌株和 Fe^{2+} 氧化活性抑制菌进行了黄铜矿浸出研究, 表明黄铜矿的细菌浸出以氧化其 S^{2-} 的直接作用为主。

关键词: 黄铜矿; 氧化亚铁硫杆菌; 直接作用; 还原硫氧化; 氧化生理

中图分类号: Q939.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-6099(2004)02-0024-03

Oxidizing Physiology of Bacteria and Their Mineral-leaching Mechanism ——A Study

HU Yue-hua, ZHANG Zai-hai, QIU Guan-zhou, WANG Dian-zuo

(School of Resources Processing & Bi-engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: The Bio-leaching of chalcopyrite was investigated by using specially enriched and cultured bacteria with different physiological character and the bacteria without the activity oxidizing the reduces sulfur or ferrous ions. It has been shown that the bio-leaching of chalcopyrite was dominated by direct mechanism through the oxidation of sulphide ion.

Key words: chalcopyrite; thiobacillus ferrooxidans; direct effect; oxidation of reduced sulfur; oxidizing physiology

黄铜矿是细菌最难氧化的矿种之一, 有关其细菌浸矿机理有较多争议。采用无菌无铁、无菌有铁和有菌无铁的实验条件, 一些研究证明黄铜矿的细菌浸出以直接作用为主^[1~3]。日本小西康裕^[4]用嗜高温菌种布氏酸菌 (*Acidianus brierleyi*) 浸出黄铜矿精矿, 在添加亚铁或高铁的情况下, 均对细菌浸出没有影响, 表明该菌是以直接作用为主。张冬艳等人^[5]认为黄铁矿细菌氧化同时有直接作用和间接作用, 而黄铜矿的氧化直接作用进行。而 Pogliani 试验结果^[6]证明细菌的直接作用和间接作用的存在同等重要。

目前, 仍缺乏一种有效的实验研究方法确认细菌浸出黄铜矿的机理。作者曾提出从细菌本身的氧化生理特性, 即浸矿细菌微生物学方面的知识和方法来研究细菌浸矿机理^[7], 本文从这方面进行研究以阐明黄铜矿的细菌氧化机理。

1 材料和方法

1.1 材料

1) 菌种。原始菌种取自大宝山铜矿矿坑水。 $Tf(S^{2-})^-$ 菌株是从 400 多个菌落中挑取 30 个菌落进

行摇瓶生理测定筛选到的一株氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) 菌株, 它在无铁溶液中氧化浸出铜蓝 (CuS) 的能力很弱, 几乎不能氧化, 但有较快的氧化亚铁的能力, 在此液体培养基上传代时间达 5.7 h, 在固体培养基上形成的菌落中的细菌呈短杆状, 因此, 命名该株为氧化亚铁硫杆菌硫氧化缺陷型菌株 $Tf(S^{2-})^-$ 。Tf6 菌株为固体培养中分离得到的氧化亚铁硫杆菌菌株。Tt2 菌株为固体培养中分离得到的氧化硫硫杆菌 (*Thiobacillus thiooxidans*) 菌株。

2) 矿样。黄铜矿精矿取自德兴铜矿, 其铜、铁、硫含量分别为 22.32%, 26.64% 和 25.2%。铜蓝为人工合成的化学纯, 硫化铜成分不低于 90%。

1.2 方法

1) 摇瓶细菌浸出。矿浆比 10%, 起始 pH 为 2.0, 在 30 °C, 转速为 200 r/min 的摇床中浸出, 接种量为 1%。实验中基本盐液、矿物经巴士德灭菌法灭菌。所有操作均在超净工作台中按无菌操作要求进行, 所用器皿经高压灭菌, 瓶口盖有 8 层棉纱。每次取样 2 mL, 为无菌操作, 互不污染。样液经台式高速离心机处理后, 用原子吸收光谱法测定亚铁离子含量; 用雷磁

① 收稿日期: 2003-10-12

基金项目: 国家自然科学基金创新群体基金 (50321402); 高等学校博士学科点专项科研项目 (20020533012)

作者简介: 胡岳华 (1962-), 男, 湖南人, 教授, 主要研究浮选化学、生物冶金。

pH 仪测定 pH 值变化。取样后的蒸发水量用称重法补足水分。

2) 细菌柱浸。黄铜矿精矿 250 g, 粒度为 0.40 mm 左右, 经 100 °C 真空干热 2 h 灭菌(灭中温自养菌)后, 装入直径 6 cm, 长 30 cm 的玻璃柱中。用超纯水配制 pH=1.5 的稀硫酸溶液 3 L, 高温湿热灭菌冷却后, 以 1.5 L/d 的速度滴淋, 滴完后取样化验 Cu^{2+} 浓度, 反复进行这一过程, 直到 Cu^{2+} 浓度趋于稳定。然后配制 pH=1.8 的稀硫酸溶液 3 L 再滴淋一次, 从第二次开始 1 号瓶不再作处理以作对照; 2 号瓶加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3 g/L, K_2HPO_4 0.1 g/L, 并接种离心后的细菌至终浓度达 10^5 个/mL, 同时每天新加入 Ag^+ 10 mg/L 以抑制细菌的亚铁氧化活性; 3 号瓶加入 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ 3 g/L。编号为 1[#]、2[#]、3[#]。其中 2[#] 溶液循环, 1[#] 和 3[#] 每次重配, 滴淋速度 1 L/d。每次滴完后取样化验溶液中 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、总 Fe。反复循环进行这一过程。加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3 g/L, K_2HPO_4 0.1 g/L 的无机盐, 不加氯化钾、硫酸镁, 并接种细菌至终浓度达 10^5 个/mL。化验分析方法同上。

2 结果与讨论

2.1 不同能源物质培养的细菌的浸出

能源物质分别为硫化铜(作为还原态硫化物)10 g、元素硫 10 g、硫酸亚铁 4.4 g、黄铜矿 10 g。由于不同浸矿细菌对能源物质有不同的选择, 某些菌种对能源物质也可有多种选择, 给予不同能源培养目的是使最适合菌种被富集及其相应氧化酶被诱导, 另外, 溶液状态的能源与不溶状态的能源也可诱导细菌吸附性的差异, 通过不同氧化生理状态的细菌对黄铜矿的浸出作用研究可以揭示细菌浸矿机理。

培养基基本盐液为 9K 基本盐, pH=2.5; 各取 100 mL, 再接种 1 mL 酸性矿水, 置于 30 °C、180 r/min 摇床培养 5 d。实验中基本盐液、硫、硫化铜、黄铜矿经巴士德灭菌法灭菌; 亚铁经无菌微孔滤膜过滤。将培养好的溶液经华特曼滤纸过滤后, 用离心机 3 000 r/min 离心 20 min, 取上清液再经微孔滤膜真空抽滤, 用蒸馏水反复冲洗过滤, 再取 9K 盐液 10 mL 洗下滤膜上收集的细菌。用血小球计数板计数, 将洗下的细菌再用 9K 基本盐溶液稀释到 2×10^7 个/mL。然后采用摇瓶细菌浸出。其浸出结果如图 1 所示。

从图 1 中可知, 无菌体系黄铜矿浸出率很低, 加入不同氧化生理状态的细菌, 表现明显不同的浸出效果。铜蓝培养菌浸矿效果最好, 经 13 d, 铜浸出量提高大于 2 倍, 其特点是只含有还原硫氧化活性受到培养诱导的细菌。铜蓝培养菌与各种不同培养菌的混合使用, 浸出量提高 1 倍, 分别具有一定还原硫氧化活性、亚铁

氧化活性和元素硫氧化活性的特点。黄铜矿培养菌和 9K 培养菌效果接近, 浸出量提高 0.5 倍左右, 其特点是黄铜矿适应菌或亚铁活性被诱导。硫培养菌浸矿效果最差, 其浸出量仅提高 30%, 其特点是元素硫氧化活性被诱导。

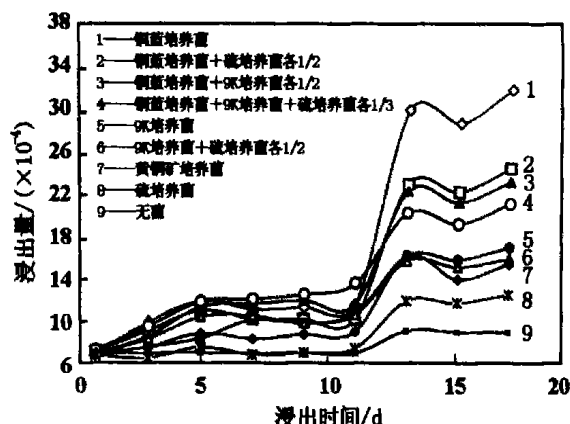


图 1 不同氧化生理状态的细菌的浸出作用

这些实验表明原始菌种经不同能源富集培养后, 其浸矿能力有明显不同的效果, 这种差异并不因固体颗粒培养而引起的吸附性差异或矿物培养而引起的适应性差异所致, 因为固体培养的硫培养菌、黄铜矿培养菌并未表现出比 9K 培养菌更好的浸出效果, 而且都经过了同样长的适应期(11 d)。不同富集培养菌的组合并未增强浸出效果, 其快慢与其中最好的一种相关, 表明它们之间不存在浸出互补关系。因此, 浸矿效果的高低, 只与先前培养的能源的诱导有关, 其中 S^{2-} 氧化活性的诱导与黄铜矿的高效细菌浸出关系最大, 即铜蓝培养菌浸出效果最好, 该菌的特点是 S^{2-} 氧化活性高, 这表明细菌的直接作用占主导地位, 并以 S^{2-} 部分的氧化为直接作用对象。

2.2 $\text{Tf}(\text{S}^{2-})^-$ 型菌株的浸出

实验采用摇瓶细菌浸出, 共分 3 组。其结果如图 2 所示。

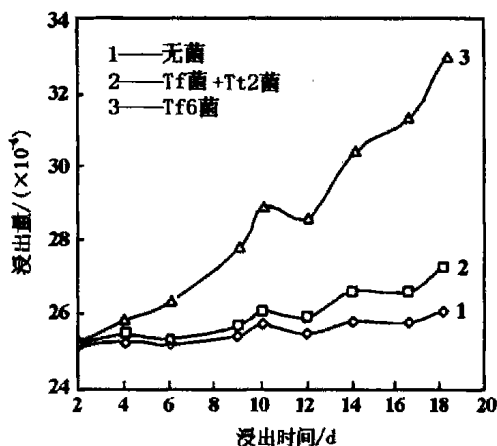


图 2 $\text{Tf}(\text{S}^{2-})^-$ 型菌株的浸出作用

从图2可以看出, $\text{Tf}(\text{S}^{2-})^-$ 和 Tt2 混和菌浸矿效果远不如正常的 Tt6 的浸矿效果, 这表明当细菌只发生间接作用时, 黄铜矿的浸出率很低; 而 Tt6 既能氧化亚铁又能氧化还原硫, 因此, 氧化亚铁硫杆菌的浸矿效果应是直接作用为主, 是否能氧化 S^{2-} 及其氧化能力的高低与黄铜矿的直接作用存在与否及大小相对应。

2.3 Tf 和 Tt 混合浸出与直接作用

由于氧化亚铁硫杆菌对亚铁氧化很快, 但对元素硫几乎不氧化; 相反, 氧化硫硫杆菌不能氧化亚铁, 但对元素硫氧化很快, 若细菌浸出以间接作用为主, 则加入氧化硫硫杆菌必促进其中间产物元素硫的氧化, 进而促进了黄铜矿的细菌间接浸出作用。

实验分四组, 其结果如图3所示。

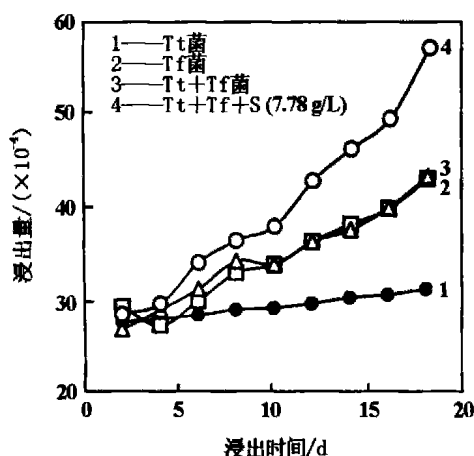


图3 种间的浸出作用

从图3可以看出, 氧化硫硫杆菌几乎无浸出作用, 氧化亚铁硫杆菌浸出能力较强。当两种菌混和浸矿时, 氧化硫硫杆菌促进浸出的微生物协作作用随条件而定: 当不加入元素硫时, 几乎没有促进作用, 表明黄铜矿的细菌氧化过程中元素硫并不多余, 其浸出机理不是以间接作用为主; 当加入 7.78 g/L 的元素硫时, 促进作用十分明显, 其可能机理是通过氧化硫硫杆菌对加入的元素硫的氧化, 把它氧化成硫酸, 抑制了铁的水解和铁矾产生, 从而加强了细菌与矿物的直接作用, 另一方面, 在以后的研究表明元素硫的高比例存在能抑制氧化亚铁硫杆菌对亚铁的细菌氧化, 从而进一步降低了铁矾产生的可能。这表明氧化亚铁硫杆菌氧化黄铜矿以直接作用为主, 氧化硫硫杆菌只有当浸出中产生有一定比例的过剩硫时, 它才起促进直接浸出的种间协作的作用。

2.4 Fe^{2+} 氧化活性受抑菌的浸出

实验采用细菌柱浸。 Ag^+ 能抑制细菌的亚铁氧化活性, 图4、图5是根据这一原理而设计的实验结果。

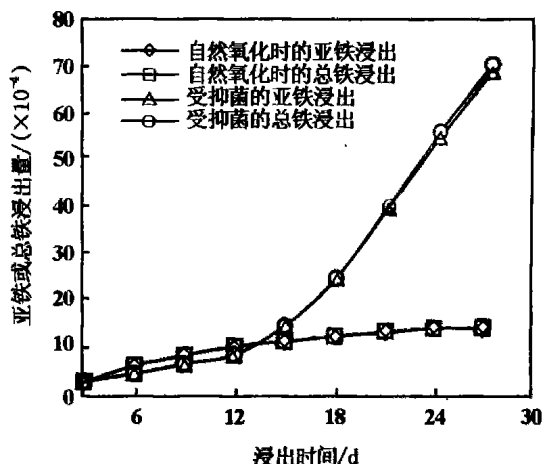


图4 自然氧化和受抑菌氧化时的亚铁和总铁浸出情况

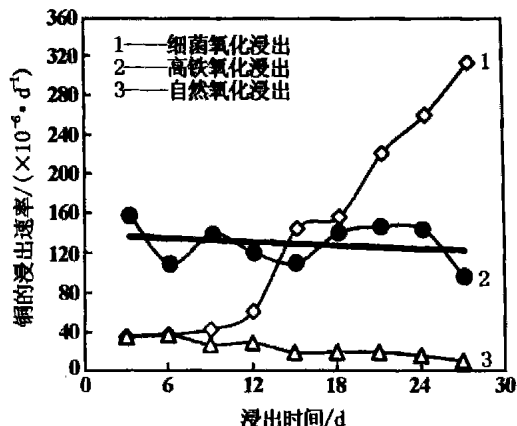


图5 黄铜矿3种氧化下的铜的浸出

从图4可以看出, 自然氧化浸出时, 总铁即亚铁, 铁以二价形式从矿物中析出, 其速度较慢; 受抑菌浸出时, 细菌氧化活性完全被 Ag^+ 所抑制, 因此, 可以忽略高铁的间接氧化作用, 亚铁和铜的浸出几乎完全为细菌纯作用所为。从图5可以看出, 酸性体系黄铜矿自然氧化时, 铜浸出速度很慢; 高铁对黄铜矿的氧化速度是固定的, 大约是自然氧化速度的10倍; 细菌纯作用于黄铜矿时, 则随细菌不断生长而增长, 一段时间内呈近似于指数函数方式增长, 在最初接种量为 10^5 个/mL情况下, 经历15 d, 细菌的浸出速度即可超过3 g/L的硫酸高铁的氧化浸出速度, 前者日均铜浸出量已达 205.6×10^{-6} , 而后者一直只有 126.4×10^{-6} , 20 d后细菌浸出速度大约是三价铁浸出速度的2.5倍左右。这表明, 即使 Fe^{2+} 氧化活性被抑制, 溶液中基本不产生 Fe^{3+} , 细菌浸出黄铜矿的作用仍较强。黄铜矿的细菌浸出以直接作用为主, 并且是对 S^{2-} 进行直接氧化。

3 结 语

1) 不同能源物质培养的细菌对黄铜矿的浸出效果有明显差异, 铜蓝培养菌, 具有很高的 S^{2-} 氧化活性, 其浸出效果最佳。

(下转第32页)

均很差,脆硫锑矿最高的回收率(在乙硫氮用量为 1×10^{-3} mol/L 时也只有 46.70%),这表明石灰对 2 种矿物作用效果相近。也可以说 2 种矿物在以石灰做调整剂时同步“沉浮”,所以,石灰不能很好地选择性分离磁黄铁矿和脆硫锑铅矿。

2.4 机理讨论

图 4 为饱和石灰水作用下,脆硫锑铅矿和磁黄铁矿与乙黄药表面吸附的红外光谱图。无论是在代表 C=S 基伸展特征的 $1020 \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ 频带, C—O—C 基伸展特征的 $1100 \sim 1120 \text{ cm}^{-1}$ 频带,显示双黄药特征

的 C—O 频带 ($\text{C}=\text{S}$) $1240 \sim 1265 \text{ cm}^{-1}$ [10] 均无

明显反射峰。只在 1010 cm^{-1} 附近有一非常微弱的反射峰,可见在饱和石灰水中,矿物表面可能被 CaO 水解生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 所覆盖,阻止了矿物与乙黄药的吸附。但在代表—OH 基伸展特征的 3500 cm^{-1} 光带和 1630 cm^{-1} 光带,均无发现明显的反射峰,可能是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸附量太少,红外光谱无法显现。

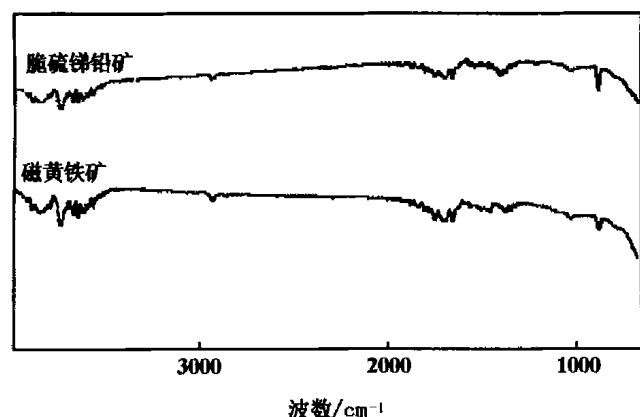


图 4 矿物吸附乙黄药的红外光谱

3 结 语

1) 脆硫锑铅矿和磁黄铁矿在有捕收剂存在时,在 $\text{pH}=2 \sim 12$ 的范围内,均有良好可浮性,只有当 $\text{pH} > 12$ 后,可浮性才开始下降。

2) 用工业常用的石灰做调整剂,不能很好地分离脆硫锑铅矿和磁黄铁矿,在饱和石灰水条件下,2 种矿物均受到强烈抑制,不能实现分离。

参考文献:

- [1] Buckley A N, Woods R. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Oxidized Pyrrhotite Surfaces[J]. Appl Surface Sci, 1985, 22/ 23: 280—287.
- [2] Buckley A N, Woods R. Flotation of Sulphide Minerals (Editor K S E Forssberg) Developments in Mineral Processing[M]. 1985.
- [3] Heyes G W, Trahar W J. Proceedings of the International symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing[J]. Electrochem Soc Inc, 1984(10): 219—287.
- [4] Sutherland K L, Wark I W. Principles of Flotation[M]. Australian I MM, Melbourne, 1955.
- [5] Cheng X, Iwasaki I, Smith K A. An Electrochemical Study on Cathodic Decomposition Behavior of Pyrrhotite in Deoxygenated Solutions[J]. Mineral & Metallurgical processing, 1994, 1(3): 160—167.
- [6] Buswell A M, Nicol M J. Some Aspects of Applied Electrochemistry of the Flotation of Pyrrhotite[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 32 (12): 1321—1329.
- [7] Lager T, Forssberg K S E. Comparative Study of the Flotation Properties of Jamesonite[J]. Scandinavian Journal of metallurgy, 1989, 18(3): 122—130.
- [8] Lager T, Forssberg K S E. Beneficiation Characteristics of Antimony mineral A Review-Part I [J]. Minerals Engineering, 1989, 2(3): 321—336.
- [9] 周同惠,汪尔康,陆婉珍,等. 分析化学手册(第二分册)[M]. 北京,化学工业出版社,1997,335—349.
- [10] 朱玉霜,朱建光. 浮选药剂的化学原理[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1996.

(上接第 26 页)

2) 氧化硫缺陷型菌及氧化硫硫杆菌对黄铜矿浸出效果差,当氧化亚铁硫杆菌与氧化硫硫杆菌混合,并添加元素硫时,浸出效果得到显著改善。当抑制氧化亚铁硫杆菌的亚铁氧化活性时,细菌对黄铜矿仍有较强的浸出作用。这些结果表明,黄铜矿的细菌氧化,是以直接作用为主,并且是以直接攻击 S^{2-} 的方式进行。

参考文献:

- [1] Gómez E, Blázquez M L, Ballester A, et al. Study by SEM and EDS of chalcopyrite bioleaching using a new thermophilic bacteria[J]. Minerals Engineering, 1996(9): 9985—9999.

- [2] 关晓辉,赵以恒,刘海宁,等. 硫化物(矿石)的生物氧化机制研究[J]. 东北电力学院学报,1999,19(2): 1—9.
- [3] 张维庆,魏德洲,沈俊. 氧化亚铁硫杆菌对黄铜矿的氧化作用[J]. 矿冶工程,1999(3): 30—33.
- [4] 小西康裕,浅井悟,德重雅彦,等. 好酸性·好热性细菌 Acidianus brierleyi による黄銅 の浸出[J]. 資源と素材,1999,115, 585—590.
- [5] 张冬艳,张通. 细菌浸出黄铜矿过程中黄铁矿的影响行为[J]. 湿法冶金,1997(2): 4—7.
- [6] 张广积,方兆珩. 生物氧化浸矿机理和动力学[J]. 国外金属选矿,2000(6): 17—20.
- [7] 张在海,胡岳华,邱冠周,等. 从细菌学角度探讨硫化矿物的细菌浸出[J]. 矿冶工程,2000(2): 15—18.