

文章编号: 1004-0609(2006)09-1634-07

浸矿菌 *Leptospirillum ferrooxidans* 氧化 Fe^{2+} 的电化学动力学^①

李宏煦¹, 苍大强¹, 董清海², 王淀佐²

(1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 教育部生态与循环冶金重点实验室, 北京 100083;

2. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要: 研究 *Leptospirillum ferrooxidans* 溶液氧化还原电位 Φ 与 Fe^{2+} 氧化的内在联系, 得到 Φ 随溶液 $\ln[c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})]$ 的增加呈线性增长关系; 研究 Fe^{2+} 、细菌浓度、温度变化时 Fe^{2+} 氧化反应速率的变化规律。在给定条件下, 当溶液中 Fe^{2+} 浓度较低时, 随着 Fe^{2+} 浓度的上升, Fe^{2+} 的氧化速率加快, 而当 Fe^{2+} 浓度在 5 kg/m^3 以上时, Fe^{2+} 浓度的增加不但不会促使氧化速率加快, 反而会抑制 Fe^{2+} 的氧化; 细菌浓度的增加, 氧化速率随之上升, 当细菌浓度在 $1.25 \times 10^8 \text{ cells/dm}^3$ 以上时, 氧化速率随细菌浓度的增加有较大幅度的增长; 当温度在 $20 \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围时, 温度的升高会加快细菌氧化 Fe^{2+} 的速率, 当温度再升高, 则会抑制 Fe^{2+} 的氧化。通过一系列电化学与生物化学分析, 导出了 *Leptospirillum ferrooxidans* 生长动力学方程, 并计算出活化能 E_a 、频率因子 K_0 、表观饱和常数 K_m 和单元附着系数 K'_i 等动力学参数的值; 动力学模型能很好说明实验结果。

关键词: *Leptospirillum ferrooxidans*; 细菌浸出; 生物冶金; 混合电位; 动力学; 电化学

中图分类号: TF 803 21; Q 939 99

文献标识码: A

Electrochemical growth kinetics of *Leptospirillum ferrooxidans* through oxidation of Fe^{2+}

LI Hong-xu¹, CANG Da-qiang¹, DONG Qing-hai², WANG Dian-zuo²

(1. Ecology and Recycling Metallurgy Laboratory of National Education Ministry,

School of Metallurgy and Ecology Engineering, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China;

2. General Research Institute of Nonferrous Metals, Beijing 100083, China)

Abstract: The relatively relationship between solution redox potential and the ferrous iron oxidation rate was established, and it shows that the Φ value increases linearly with $\ln[c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})]$. All the ferrous ion, the bacteria cells concentration and temperature have apparent effect on the ferrous oxidation rate. When the concentration of ferrous is less than 5 kg/m^3 the oxidation of ferrous ion increases, however the increase of ferrous ion concentration up to 5 kg/m^3 would give inhibition of oxidation rate, as well as at the temperature range of $20 \text{ }^\circ\text{C}$ to $35 \text{ }^\circ\text{C}$, the increased temperature can enhance the ferrous ion oxidation, but when the temperature is above $40 \text{ }^\circ\text{C}$, the growth of bacteria inhibits and the oxidation decreases relatively. The increase of cells concentration of bacteria enhances the oxidation apparently especially when the concentration of cells increases to above $1.25 \times 10^8 \text{ cells/dm}^3$. Based on the ferrous ion oxidation and redox potential the growth kinetics models were established and the value of activation energy (E_a), frequency factor (K_0), saturation constant (K_m), and substrate inhibition coefficient (K_i) were determined. The kinetics model is well in coincidence to the experiments results.

Key words: *Leptospirillum ferrooxidans*; bioleaching; biohydrometallurgy; redox mixed potential; kinetics; electrochemistry

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50204001); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2004CB619205-2)

收稿日期: 2005-09-19; 修订日期: 2006-03-10

通讯作者: 李宏煦, 博士, 副教授; 电话: 010-62332786; E-mail: lihongxu2001@126.com

生物冶金是一门将微生物学、冶金学等学科结合起来的矿物资源生态化提取新技术^[1], 在实际的硫化矿堆浸或搅拌浸矿过程中, 起作用的有 *Acidithiobacillus ferrooxidans*、*Leptospirillum ferrooxidans* 等多种菌种^[2, 3]。以往对浸矿菌的研究主要集中在 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 上, 而对于其他菌种的研究相对较少^[4~7]; 与 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 既氧化 Fe^{2+} 、又氧化元素硫而生长有所不同, *Leptospirillum ferrooxidans* 是专门以氧化 Fe^{2+} 而完成代谢的浸矿菌种^[8]。细菌氧化 Fe^{2+} 具有非常重要的意义: 一方面, 作为能源 Fe^{2+} 的氧化会为细菌的生长提供足够的能量; 另一方面, Fe^{2+} 的氧化会产生大量 Fe^{3+} , Fe^{3+} 会作为氧化剂氧化浸出硫化矿, 硫化矿氧化产生的 Fe^{2+} 又会被细菌氧化为 Fe^{3+} 以供浸矿, 如此反复, 这一作用又称细菌浸矿的间接作用。随着细菌的生长, 浸矿体系的细菌数量会大大增加, Fe^{2+} 的氧化速率亦会不同, 浸出体系的氧化电位也会随之发生较大变化, 这必然对硫化矿的浸出产生较大影响^[9~11]。一般认为, 溶液电位越高, 越有利于硫化矿物的氧化分解, 但溶液电位受 $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$ 变化的直接影响, 同时与细菌生长和温度等环境相关^[11~14]。有研究报道在搅拌细菌浸出的中后期, 起主要作用的不是 *Acidithiobacillus ferrooxidans*, 而是 *Leptospirillum ferrooxidans*^[15, 16]。尽管关于 *Leptospirillum ferrooxidans* 的生长及其对浸矿的影响研究有些报道^[20, 21], 但从细菌生长与溶液电位变化的关系、基质离子浓度、细菌浓度、温度与氧化速率关系入手, 定量研究 Fe^{2+} 氧化和细菌生长的电化学动力学关系的并不多见。本文作者将利用溶液中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对电位的变化, 较系统地研究 *Leptospirillum ferrooxidans* 的生长及 Fe^{2+} 氧化的动力学。

1 实验

1.1 *Leptospirillum ferrooxidans* 的分离与纯化

浸矿菌株 *Leptospirillum ferrooxidans* 由酸性矿坑水中分离、纯化得到, 并根据实验需要驯化。*Leptospirillum ferrooxidans* 菌培养基用标准 9 K 培养基, 其组成为: 3.0 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0.1 g/L KCL; 0.5 g/L K_2HPO_4 ; 0.5 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0.01 g/L $\text{Ca}(\text{NO}_2)_3$; 9 g/L Fe^{2+} ; 以上试剂均为分析纯, 培养基用去离子水配制, 培养基 pH 根据需要用 6 mol/L H_2SO_4 调节。

1.2 *Leptospirillum ferrooxidans* 的培养

细菌培养采用动态培养方式。将转接数次具有较高活性的纯 *Leptospirillum ferrooxidans* 菌株接入 500 mL 含有 200 mL 9 K 培养基的摇瓶中, 放于摇床中动态培养, 培养液 pH 维持在 2, 培养期间保持温度恒定, 摇瓶转速 200 r/min, 培养过程用软管给培养液充气, 保证氧的供应, 使其不为细菌生长过程动力学限制因素。

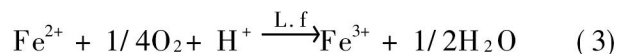
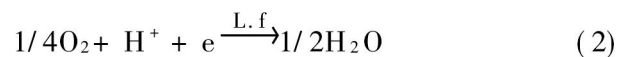
1.3 分析与溶液混合电位的测量

溶液中细菌的数量由显微计数法测定, Fe^{2+} 采用滴定法测得, 溶液中总铁则通过原子吸收法测定。溶液混合电位测量时, 将铂片电极与参比电极 (Ag/AgCl) 插入细菌培养液中, 尽量使参比电极靠近铂片电极, 菌液混合电位通过 pH 电位计测量。

2 结果与讨论

2.1 细菌培养液中的混合电位

Leptospirillum ferrooxidans 是专门以氧化 Fe^{2+} 而完成代谢的浸矿菌种, Fe^{2+} 氧化响应其生长可用细胞外的电化学反应式来标度, 其过程可用下面 3 式表示



若忽略其它因素而只考虑铁离子的氧化还原对细菌培养液中混合电位的影响, 则溶液混合电位可用下式表示

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \quad (4)$$

式中 φ 为培养液混合电位, V; φ_0 为一定温度下 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的标准电位, V; R 为理想气体常数, kJ/(K·mol); T 为培养液温度, K; n 为每分子电子转移数; F 为法拉第常数, kJ/V; $c(\text{Fe}^{3+})$ 为 Fe^{3+} 离子摩尔浓度, kmol/m³; $c(\text{Fe}^{2+})$ 为 Fe^{2+} 离子摩尔浓度, kmol/m³。

图 1 所示为在不同温度下, 调整不同的 $c(\text{Fe}^{3+})$ 和 $c(\text{Fe}^{2+})$, 计算所得的无菌溶液电位与 $\ln[c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})]$ 的关系。由图可知, 在不同的温度下, 二者呈线性关系, 即式(4)成立。且从直线的斜率可得 φ_0 的值, 大约为 695 mV, 尽管低于氧化还原对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的标准理论值 771 mV, 但与 Pesic 等^[19] 的实验值 (687 mV) 接近。由式(4)可知,

随着细菌的生长, Fe^{2+} 逐步被氧化成 Fe^{3+} , 细菌数量随之增加, 培养液的电位随之正向上升。在一定温度下, 氧化还原电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的 φ 值是一定的, 若量得 φ 值, 培养液中的总铁浓度已知, 且不考虑细菌生长后期黄钾铁矾生成的影响时, 便可知细菌生长过程中培养液 Fe^{2+} 离子浓度的变化状况。这为在不同物理化学条件下进一步研究细菌生长过程氧化 Fe^{2+} 的动力学提供了可能。

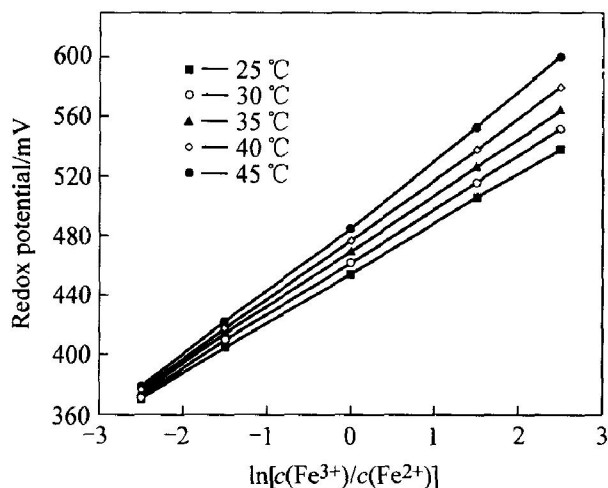


图 1 混合电位与 $\ln[c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})]$ 的关系

Fig. 1 Relationship between mixed potential and $\ln[c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})]$

2.2 不同初始 Fe^{2+} 时有菌溶液电位的变化

当不加入 *Leptospirillum ferrooxidans* 菌时, 溶液的电位基本保持不变, 即在常温下, Fe^{2+} 的化学氧化是很微弱的。而当加入细菌后, 在不同细菌浓度下溶液电位不同程度呈上升趋势。图 2 所示是不同初始 Fe^{2+} 浓度, 当接入细菌浓度在 4.5×10^8 cells/dm³ 时, 溶液混合电位与时间的关系, 此时保持温度为 35 °C。由图可知, 随着细菌的生长繁殖, Fe^{2+} 逐步被氧化为 Fe^{3+} , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电位上升。在较高的初始 Fe^{2+} 浓度时, 尽管在该培养液下细菌会有较快的生长速度, 此时有较多的 Fe^{2+} 被氧化, 但 $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$ 比仍然不大, 故初始 Fe^{2+} 浓度在 30.0 kg/m³ 时培养液的电位较初始浓度 0.25 kg/m³ 时小。可见溶液的电位随时间的变化还不能直接用来评判 Fe^{2+} 的细菌氧化速率及细菌生长动力学的规律, 要掌握其规律, 需进一步研究 Fe^{2+} 氧化速率与溶液 Fe^{2+} 浓度的关系。

2.3 Fe^{2+} 浓度与 Fe^{2+} 氧化速率的关系

图 3 所示为温度恒定为 35 °C 时, 不同细菌浓度下 Fe^{2+} 氧化速率与溶液 Fe^{2+} 浓度的关系。从图

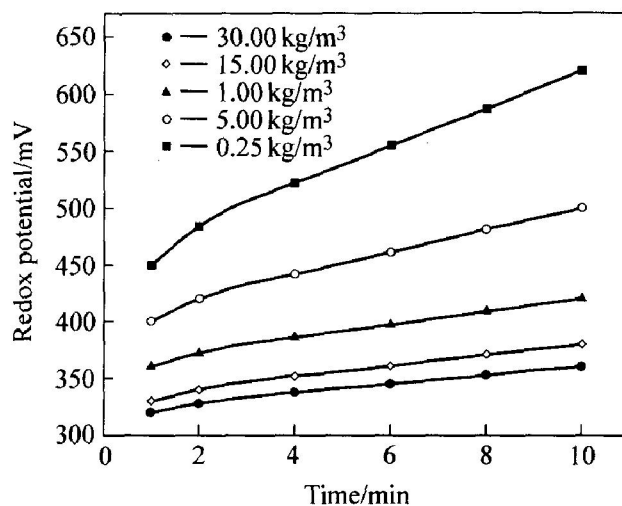


图 2 不同初始 Fe^{2+} 浓度时溶液电位随时间的变化

Fig. 2 Variation of mixed potential of culture solution of different initial Fe^{2+} concentration with growth time

($t = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 2, bacteria concentration: 4.5×10^8 cells/dm³)

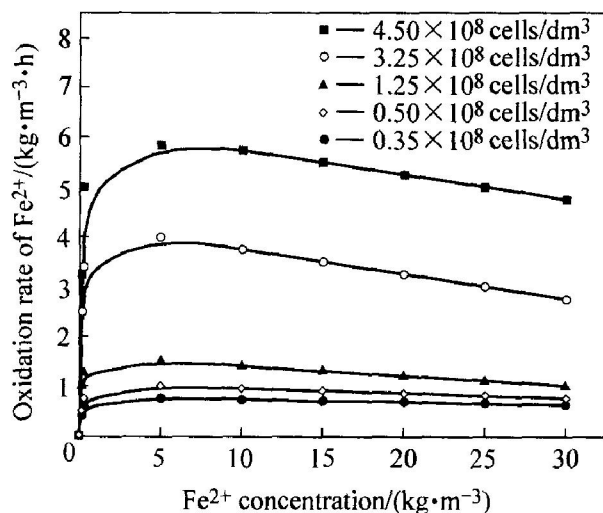


图 3 温度 35 °C、不同细菌浓度下 Fe^{2+} 氧化速率与溶液 Fe^{2+} 浓度的关系

Fig. 3 Relationship between Fe^{2+} oxidation rate and its concentration under different bacteria concentration at 35 °C

中可以看出, 随着细菌浓度的上升, Fe^{2+} 的氧化速率加快, 如在相同的 Fe^{2+} 下, 细菌浓度为 4.50×10^8 cells/mL 时, Fe^{2+} 的氧化速率明显快于细菌浓度为 0.35×10^8 cells/mL 时。同时, 在每一细菌浓度下, 氧化速率随 Fe^{2+} 浓度变化有一从小到大再逐步变小的过程, 并经过有一峰值的最大氧化速率的过程, 这和图 2 结果相同, 说明 Fe^{2+} 大时, 溶液电位不一定最大。

这一结果可用如下动力学反应方程解释。假设每一细菌含有一定量的酶(E)来催化氧化 Fe^{2+} , 可供细菌生长的 Fe^{2+} 浓度为 S, 生成的 Fe^{3+} 浓度为 P, 则作为细菌生长的基质 Fe^{2+} 的浓度和细菌氧化速率的关系可用如下几个步骤表示:

细菌氧化酶与 Fe^{2+} 结合



结合后 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+}



反应中间体 ES 与 S 生成非反应中间物 ES_2



由上述反应过程可以看出, 当细菌氧化酶和 Fe^{2+} 接触时, 氧化酶通过反应(5)和铁离子结合, 此时, 氧化酶尽可能地与 Fe^{2+} 结合, 接着通过反应(6)将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 同时释放出氧化物酶, 氧化物酶再结合 Fe^{2+} 离子, 进一步进行氧化反应, 如此反复; 当 Fe^{2+} 浓度较小时, Fe^{2+} 浓度的增加会加快反应(5)和(6)的进行, 即此时 Fe^{2+} 浓度的增加会促进 Fe^{2+} 的氧化反应; 随着 Fe^{2+} 的增加和反应的进行, 反应(5)和(6)会达到一个动态平衡, 此时如反应式(3), 多余的反应基质 S 会和 ES 进一步结合为 ES_2 , 此时, Fe^{2+} 的增加不仅不会促进 Fe^{2+} 的氧化, 反而会降低氧化速率, 直到反应(7)达到动态平衡。这就是图 2 和 3 中表现出的 Fe^{2+} 浓度上升, 而氧化速率与电位反而下降的原因。

而 Fe^{2+} 氧化速率可用修正的 Michalis-Menten 方程表示为^[4, 5]

$$\frac{dc(\text{Fe}^{2+})}{dt} = \frac{Kc_{\text{cell}}c(\text{Fe}^{2+})}{K_m + c(\text{Fe}^{2+}) + \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{K_i}} \tag{8}$$

式中 $c(\text{Fe}^{2+})$ 为 Fe^{2+} 浓度, kg/m^3 ; c_{cell} 为细菌浓度, cells/dm^3 ; K 为速率常数, $\text{kg} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cells}^{-1}$; K_m 为饱和常数, kg/m^3 ; K_i 为基质阻抑系数。

反应达到平衡的条件是初始氧化酶和基质 Fe^{2+} 浓度的比值 E_0/S_0 足够小, 若基质 Fe^{2+} 浓度和氧化酶浓度相比不足够大时, 反应达不到平衡, 则上述假设不成立。对于细菌生长基质 Fe^{2+} 对硫化矿浸矿菌的阻抑作用也有不同报道, Kelly 和 Jones 对浸矿菌 *Thiobacillus ferrooxidans* 生长的研究结果认为, 当 Fe^{2+} 浓度在 $5.6 \text{ kg}/\text{m}^3$ 以下时, 其浓度的上升会增加氧化速率, 而大于该浓度, 浓度的上

升会对细菌的生长起阻抑作用^[5]。

2.4 细菌浓度对 Fe^{2+} 氧化速率的影响

细菌浓度对 Fe^{2+} 氧化速率的影响在图 3 中已得到反应。由图 3 可知, 在一定的温度下, 随着细菌浓度的增加, 同 Fe^{2+} 浓度时的 Fe^{2+} 氧化速率随之上升, 当细菌浓度由 $0.35 \times 10^8 \text{ cells}/\text{dm}^3$ 增加到 $4.50 \times 10^8 \text{ cells}/\text{dm}^3$ 时, Fe^{2+} 的最大氧化速率(氧化速率峰值)由 $0.65 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 提高到 $5.85 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$, 且当细菌浓度增加到 $1.25 \times 10^8 \text{ cells}/\text{dm}^3$ 以上时, 氧化速率随细菌浓度的增加有较大幅度的增长。可见, 要使 Fe^{2+} 的氧化速率提高, 需要保证相对较高的细菌浓度。

根据方程(8)对实验数据进行处理, 并对图 3 中的数据进行非线性回归, 可以得到细菌生长的动力学系数, 如表 1 所示。

表 1 不同细菌浓度下细菌氧化 Fe^{2+} 的动力学速率常数
Table 1 Kinetics rate constant of bacteria oxidizing Fe^{2+} under different bacteria concentrations

$c_{\text{cell}}/$ (cells · dm ⁻³)	$K/$ (kg · dm ³ · m ⁻³ · h ⁻¹ · cells ⁻¹)	$K_m/$ (kg · m ⁻³)	$K_i/$ (kg · m ⁻³)
4.50×10^8	1.65×10^8	1.21	70.4
3.25×10^8	1.65×10^8	0.95	42.1
1.25×10^8	1.64×10^8	0.53	30.9
0.50×10^8	1.62×10^8	0.35	27.5
0.35×10^8	1.60×10^8	0.15	25.6

由表 1 数据可知, 细菌浓度对反应速率常数 K 的影响不大, 保持在 $1.60 \times 10^8 \sim 1.65 \times 10^8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cells}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ 之间, 基本恒定; 而对饱和常数 K_m 和基质阻抑系数 K_i 影响较大, 当细菌浓度上升时, K_m 和 K_i 的值均有所增大, 且以 K_i 的增长最为明显。当细菌浓度由 $0.35 \times 10^8 \text{ cells}/\text{dm}^3$ 增加到 $4.50 \times 10^8 \text{ cells}/\text{dm}^3$ 时, K_m 由 $0.31 \text{ kg}/\text{m}^3$ 增加到 $1.21 \text{ kg}/\text{m}^3$, K_i 由 $25.6 \text{ kg}/\text{m}^3$ 增加到 $70.4 \text{ kg}/\text{m}^3$, 说明细菌的浓度的上升会影响吸附与氧化反应的平衡。

细菌浓度与 K_m 变化关系如图 4 所示。由图可知 K_m 随细菌浓度的变化呈线性增长关系。假设 $K_m = K'_m(1 + c_{\text{cells}}/K'_i)$, 则可将式(8)变换为

$$\frac{dc(\text{Fe}^{2+})}{dt} = \frac{Kc_{\text{cells}}c(\text{Fe}^{2+})}{K'_m(1 + c_{\text{cells}}/K'_i)} + c(\text{Fe}^{2+}) + c^2(\text{Fe}^{2+})/K'_i \tag{9}$$

该反应速率方程能较好符合图 4 中的直线, 可较好说明细菌氧化 Fe^{2+} 的反应动力学趋势, 从直线的斜率和截距可得到两动力学参数 K'_m 和 K'_i

的近似值分别为 0.07 kg/m^3 和 2.70 cells/dm^3 。

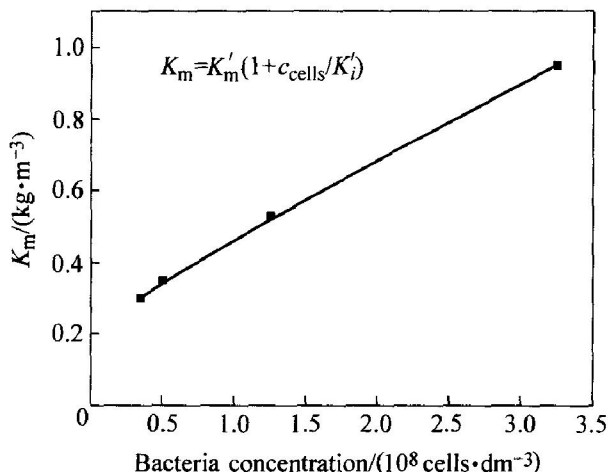


图 4 细菌浓度与饱和系数 K_m 的关系

Fig. 4 Relationship between bacteria concentration and saturation coefficient

分析数据可知, 随着细菌浓度的上升, K_i 随之增大, 可以认为, 细菌浓度的增加会降低基质的组抑效应, 即细菌浓度上升会增加细菌表面氧化物酶的吸附点, 会在较高的 Fe^{2+} 浓度下达到动态平衡。以 K_i 的导数随细菌浓度变化做图, 如图 5 所示, $1/K_i$ 与细菌浓度的关系可表示为

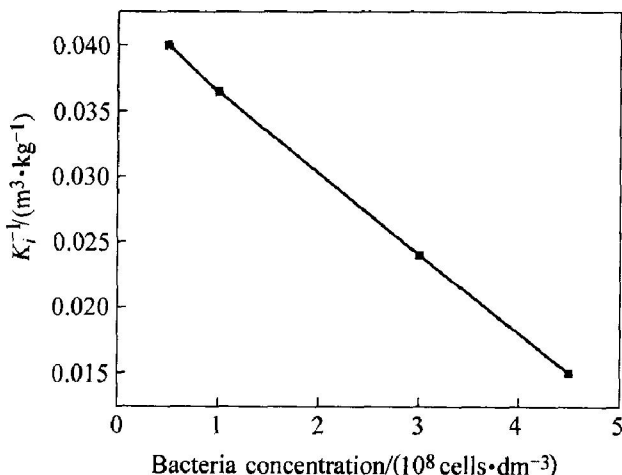


图 5 细菌浓度与 $1/K_i$ 的关系

Fig. 5 Relationship between bacteria concentration and K_i^{-1}

$$1/K_i = (1 - c_{\text{cells}}/\beta)/\alpha \quad (10)$$

式中 α 代表直线截距的倒数, $\alpha\beta$ 代表直线斜率。

根据图中直线的斜率和截距, 计算出 α 值为 27.1 kg/m^3 , β 值为 $8.0 \times 10^8 \text{ cells/dm}^3$ 。

2.5 温度对 Fe^{2+} 氧化速率的影响

不同温度下 Fe^{2+} 氧化速率与其浓度的关系如

图 6 所示。由图中曲线可知, 当温度在 $20 \sim 35^\circ\text{C}$ 范围时, 温度的升高会加快细菌氧化 Fe^{2+} 的速率, 当温度再升高, 则会抑制 Fe^{2+} 的氧化, 如温度达到 40°C 时, 氧化速率曲线位于 35 和 30°C 氧化速率曲线之下。同样图中曲线显示了 Fe^{2+} 的阻抑效应, 起始随着 Fe^{2+} 浓度的增大, 氧化速率加快, 当达到最大值后, 氧化速率随着 Fe^{2+} 浓度的上升反而呈下降趋势, 这同前面结果一致。

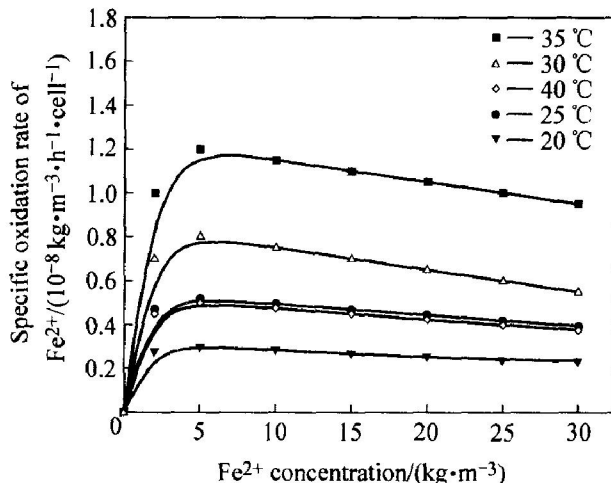


图 6 温度对细菌氧化 Fe^{2+} 速率的影响

Fig. 6 Influence of temperature on oxidation rate of Fe^{2+} by bacteria

通过实验数据和应用方程式 (9) 可以确定不同温度下速率常数 K 的值。反应热力学温度的升高会得到较高的 K 值。根据化学和酶反应标准 Arrhenius 方程, 反应速率常数 K 与温度的关系为

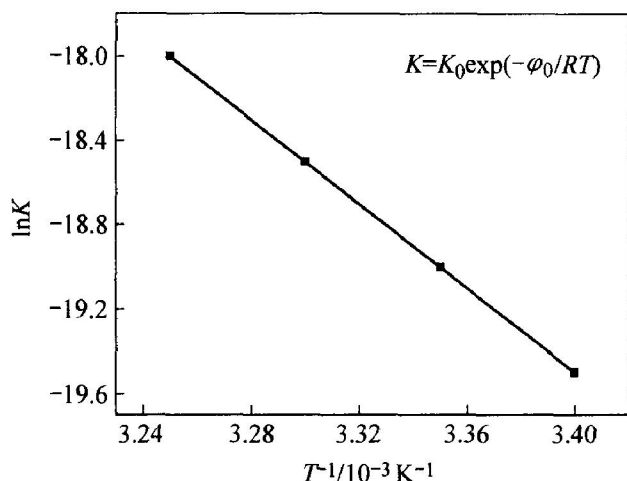
$$K = K_0 \exp(-E_a/RT) \quad (11)$$

式中 E_a 为活化能, kJ/mol ; K_0 频率因子, $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}/(\text{cells} \cdot \text{dm}^{-3})$; K 为反应速率常数。

取对数, 对 $\ln K$ 与 $1/T$ 做图, 得一直线如图 7 所示。根据直线的斜率和截距, 得到活化能 E_a 为 73.5 kJ/mol , 频率因子 K_0 值为 $6492 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cells}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ 。应用同样的方法, Ahonen 等^[20] 研究过 *T. ferrooxidans* 生长的活化能, 其值一般在 33 至 96 kJ/mol , 本次对 *Leptospirillum ferrooxidans* 活化能的结果在其范围内, 可供参考。

将式 (10)、(11) 代入式 (9) 可得细菌氧化 Fe^{2+} 而生长的变换形式的动力学方程式:

$$\frac{dc(\text{Fe}^{2+})}{dt} = \frac{K_0 \exp(-E_a/RT) c_{\text{cells}} c(\text{Fe}^{2+})}{K'_m(1 + c_{\text{cells}}/K'_i) + c(\text{Fe}^{2+}) + (1 - c_{\text{cells}}/\beta)/c^2(\text{Fe}^{2+}) \alpha} \quad (12)$$

图7 $\ln K$ 与 $1/T$ 的关系Fig. 7 Relationship between $\ln K$ and T^{-1}

式中的 K_0 、 E_a 、 K'_m 、 K'_i 、 α 、 β 等动力学参数的值已在前面分别得到, 代入式(12)便得到了量化的 *Leptospirillum ferrooxidans* 氧化 Fe^{2+} 而生长的动力学方程, 并能很好地说明实验结果。

3 结论

1) 溶液氧化还原电位 φ 与浸矿菌 *Leptospirillum ferrooxidans* 的生长及 Fe^{2+} 的氧化速率有内在的联系, 研究认为溶液混合电位 φ 随溶液 $\ln[c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})]$ 的变化呈线性增长关系。

2) 当溶液温度恒定时, 一定的细菌浓度下, 溶液中 Fe^{2+} 浓度较低时, 如温度 35°C , $c(\text{Fe}^{2+})$ 在 5 kg/m^3 以下时, 随着 Fe^{2+} 浓度的上升, Fe^{2+} 的氧化速率加快, 而当 $c(\text{Fe}^{2+})$ 在 5 kg/m^3 以上时, 随着 Fe^{2+} 浓度的上升, Fe^{2+} 的氧化速率下降, 即经过一最大氧化速率值后, Fe^{2+} 浓度的增加不但不会促使氧化速率加快, 反而对 Fe^{2+} 的氧化有抑制作用。这是由于溶液中的 Fe^{2+} 与细菌表面的氧化物酶结合过程存在竞争吸附关系, 当达到 Fe^{2+} 与氧化物酶的结合及 Fe^{2+} 的氧化、生成的 Fe^{3+} 脱附的动态平衡后, Fe^{2+} 的增加会出现阻抑作用。

3) 在一定的温度下, 随着细菌浓度的增加, 氧化速率随之上升, 当细菌浓度由 $0.35 \times 10^8 \text{ cells/dm}^3$ 增加到 $4.50 \times 10^8 \text{ cells/dm}^3$ 时, Fe^{2+} 的最大氧化速率(氧化速率峰值)由 0.65 提高到 $5.85 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, 且当细菌浓度增加到 $1.25 \times 10^8 \text{ cells/dm}^3$ 以上时, 氧化速率随细菌浓度的增加有较大幅度的增长。当温度在 $20 \sim 35^\circ\text{C}$ 范围时, 温度的升高

会促进细菌氧化 Fe^{2+} 的速率, 当温度再大, 则会抑制 Fe^{2+} 的氧化, 如温度达到 40°C 时, 氧化速率曲线在 35 和 30°C 氧化速率曲线之下。

4) 通过一系列电化学与生物化学分析, 导出了 *Leptospirillum ferrooxidans* 生长动力学方程, 计算出了动力学模型中活化能、频率因子等各参数值。

REFERENCES

- [1] Fernando Acevedo. Present and future of bioleaching in developing countries[J]. EJB Electronic Journal of Biotechnology ISSN, 2002, 5(2): 196-199.
- [2] 李宏煦, 王淀佐. 生物冶金中的微生物及其作用[J]. 有色金属, 2003, 55(2): 60-63.
LI Hong-xu, WANG Dian-zuo. Review of investigation on microorganism behaviors in ore bioleaching[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(2): 60-63.
- [3] Suzuki I. Microbial leaching of metals from sulfide minerals[J]. Biotechnology Advances, 2001, 19: 119-132.
- [4] Lang D S, Lawson F. Kinetics of the liquid phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. Biotechnol Bioeng, 1970, 12: 29-50.
- [5] Eccleston M, Kelly D P. Oxidation kinetics and chemostat growth kinetics of *Thiobacillus ferrooxidans* on tetrathionate and thiosulfate[J]. J Bacteriol, 1978, 134: 718-727.
- [6] Dispirito A A, Tuovine O H. Kinetics of uranous and ferrous iron oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. Arch Microbiol, 1982, 133: 33-37.
- [7] Nagpal S. A structured model for *Thiobacillus ferrooxidans* growth on ferrous iron[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1997, 53: 310-319.
- [8] Mignone C F, Donati E R. ATP requirements for growth and maintenance of iron-oxidizing bacteria[J]. Journal Biochemical Engineering, 2004, 18: 211-216.
- [9] 李宏煦, 王淀佐, 陈景河. 细菌浸矿的间接作用分析[J]. 有色金属, 2003, 55(4): 98-100.
LI Hong-xu, WANG Dian-zuo, CHEN Jing-he. Discussion on indirect mechanism of bioleaching[J]. Nonferrous Metals, 2003, 55(4): 98-100.
- [10] 李宏煦, 王淀佐, 陈景河, 等. 细菌浸矿作用分析[J]. 有色金属, 2003, 55(3): 68-71.
LI Hong-xu, WANG Dian-zuo, CHEN Jing-he, et al. Description of microbe effects on sulfide mineral

- bioleaching[J]. *Nonferrous Metals*, 2003, 55(3): 68 - 71.
- [11] 李宏煦, 王淀佐. 硫化矿细菌浸出过程的电化学(II) [J]. *矿冶*, 2003, 12(2): 45 - 48.
LI Hong-xu, WANG Dian-zuo. Electrochemistry of sulfide bioleaching(II) [J]. *Mining and Metallurgy*, 2003, 12(2): 45 - 48.
- [12] 李宏煦, 王淀佐. 硫化矿细菌浸出过程的电化学(I) [J]. *矿冶*, 2003, 12(1): 49 - 51.
LI Hong-xu, WANG Dian-zuo. Electrochemistry of sulfide bioleaching(I) [J]. *Mining and Metallurgy*, 2003, 12(1): 49 - 51.
- [13] LI Hong-xu, WANG Dian-zuo, QIU Guang-zhou, et al. Growth kinetics of *Thiobacillus ferrooxidans* in bioelectrochemical cell[J]. *J Cent Technol*, 2004, 11(1): 36 - 40.
- [14] 李宏煦, 王淀佐, 胡岳华, 等. Fe^{2+} 在 *T.f* 菌修饰粉末微电极表面氧化的电化学[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(6): 1263 - 1267.
LI Hong-xu, WANG Dian-zuo, HU Yue-hua, et al. Electrochemistry on oxidation of Fe^{2+} on *Thiobacillus ferrooxidans* modified powder microelectrode [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(6): 1263 - 1267.
- [15] Falco L, Pogliani C, Curutchet G, et al. A comparison of bioleaching of covellite using pure cultures of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* or a mixed culture of *Leptospirillum ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* [J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 71: 31 - 36.
- [16] Boon M, Brasser H J, Hansford G S, et al. Comparison of the oxidation kinetics of different pyrites in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans* or *Leptospirillum ferrooxidans* [J]. *Hydrometallurgy*, 1999, 53: 57 - 72.
- [17] Breed A W, Hansford G S. Effect of pH on ferrous-iron oxidation kinetics of *Leptospirillum ferrooxidans* in continuous culture[J]. *Biochemical Engineering*, 1999, 13: 193 - 201.
- [18] Dempers C J N, Breed A W, Hansford G S. The kinetics of ferrous-iron oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*: effect of cell maintenance[J]. *Biochemical Engineering*, 2003, 16: 337 - 346.
- [19] Pesic B, Oliver D J. An electrochemical method of measuring the oxidation rate of ferrous to ferric iron with oxygen in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1989, 33: 428 - 439.
- [20] Ahonen L, Tuovinen O. Microbial oxidation of ferrous iron at low temperature[J]. *Appl Environ Microbiol*, 1989, 55: 312 - 316.

(编辑 龙怀中)