

文章编号: 1004 - 0609(2003) 05 - 1278 - 05

硫化矿对浸矿细菌(Fe^{2+})氧化活性的影响^①

周吉奎¹, 钮因健², 覃文庆¹

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083; 2. 中国有色金属工业技术开发交流中心, 北京 100841)

摘 要: 研究了闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿、方铅矿、元素硫和石英在矿浆密度分别为 0.25%, 0.50%, 0.75%, 1.0% (固液比) 时氧化亚铁硫杆菌(Fe^{2+}) 的氧化活性。结果表明: 在矿浆密度为 0.25% 时, 石英对细菌(Fe^{2+}) 的氧化活性没有影响; 而闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿、方铅矿以及元素硫对浸矿细菌(Fe^{2+}) 的氧化活性都有一定的抑制作用, 且随着硫化矿矿浆密度升高, 对细菌氧化活性的抑制作用加剧。

关键词: 硫化矿; 矿浆密度; 氧化亚铁硫杆菌; 氧化活性; 抑制作用

中图分类号: TF 18

文献标识码: A

氧化亚铁硫杆菌 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) 是化能自养菌, 能生长在亚铁、元素硫和硫化物矿物上, 因而成为目前生物湿法冶金中应用价值最大的一个菌种。在硫化矿氧化为可溶性硫酸盐的过程中, 氧化亚铁硫杆菌的催化作用有直接作用和间接作用 2 种方式。直接作用机理认为, 细菌吸附于矿物表面直接催化其氧化反应; 而间接机理认为, 氧化亚铁硫杆菌通过氧化矿物中的亚铁和硫, 形成硫化矿氧化时所必需的氧化剂 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和溶剂 H_2SO_4 , 产生的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 是硫化物的强氧化剂, 可使后者氧化为硫酸盐, 形成的溶剂 H_2SO_4 可使氧化体系的 pH 值较低。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 氧化硫化物的反应中形成的 FeSO_4 及硫又可分别被细菌催化氧化为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 H_2SO_4 。硫化矿生物浸出时, 2 种作用中究竟以哪一种为主, 主要取决于矿石组成和浸出条件。例如, 在常温下, 生物浸出含铁低的辉铜矿主要依靠细菌的直接催化作用, 而闪锌矿浸出时细菌直接浸出作用不显著, 而主要靠 Fe^{3+} 的间接氧化^[1]。

Boon^[2] 在进行硫化锌的细菌氧化动力学研究时发现, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的浓度是硫化锌氧化的决定参数, 认为在 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] > 2$ 时, 硫化锌具有较快的化学反应速度。因此, 硫化锌的细菌氧化速度主要由细菌(Fe^{2+}) 的氧化能力决定。氧化亚铁硫杆菌既可氧化 Fe^{2+} , 也可氧化元素硫。但雷等^[3] 认为在元素硫存在时, 细菌(Fe^{2+}) 的氧化能力受到影响或丧失; Karamanev^[4] 在测定氧化亚铁硫杆菌

(Fe^{2+}) 的氧化和氧化混合培养液(Fe^{2+} 和硫) 的速度时也发现, 在有元素硫存在时, Fe^{2+} 的氧化速度明显低于无元素硫时的氧化速度。

人们对 9 K 培养液中 Fe^{2+} 的细菌氧化动力学^[5-6] 以及一些重金属离子和营养物质对浸矿细菌活性的影响^[7-10] 进行了研究。为了研究硫化矿浸出过程中细菌的氧化活性, 本文作者研究了分别在加有闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿、方铅矿、元素硫和石英的 9 K 培养液氧化体系中氧化亚铁硫杆菌(Fe^{2+}) 的氧化能力的变化情况, 以便进一步研究硫化矿的细菌氧化动力学。

1 实验

1.1 菌种和培养基

氧化亚铁硫杆菌 T-1 菌株是从广东大宝山浸矿水中分离获得的, 本研究中细菌用 9 K 培养基培养^[1]。原始菌株在 pH = 2.0 的 9 K 培养基中的 Fe^{2+} 氧化周期为 80 h。经过 6 个月驯化培养, 已经适应在多种硫化矿浆中生长, 驯化菌株的 Fe^{2+} 氧化周期缩短为 28 h。将达到对数期的细菌培养物用孔径为 0.22 μm 的细菌滤膜过滤, 得含杂质的菌体, 再用 pH = 2.0 的硫酸溶液冲洗 3 次, 洗去细菌表面的铁沉淀物, 得到去铁细菌, 悬浮于无铁培养基中。

1.2 实验矿物

本实验所用的各种硫化矿物以及石英均由本实

① 基金项目: 国家教育部跨世纪人才专项基金资助项目

收稿日期: 2002 - 11 - 3; 修订日期: 2003 - 01 - 09

作者简介: 周吉奎(1969 -), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 周吉奎, 博士研究生; 电话: 0731 - 8830546; E-mail: zhoujikui2002@tom.com

验室提供, 经过破碎、研磨、筛分, 矿物粒径为 39~ 74 μm 。黄铁矿为纯天然矿物, 其它为硫化物精矿, 硫为分析纯的升华硫。各种矿物的主要化学成分见表 1。

表 1 硫化矿物的主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions of sulphide minerals(mass fraction, %)					
Mineral	Zn	Fe	S	Pb	Cu
Chalcoprite		26. 64	25. 2		22. 32
Ganella	0. 71	0. 10	10. 37	61. 89	
Sphalerite	45	13. 56	31. 50	0. 16	0. 54

1.3 方法

在 250 mL 的三角烧瓶中各加入 95 mL pH= 2.0 的 9 K 培养液以及 5 mL 细菌含量为 1×10^8 / mL 的 T-1 菌液。每种矿物按 4 种矿浆密度(液固比) (0.25%, 0.50%, 0.75%, 1.0%) 分别加入不同的三角烧瓶中, 1 个不加矿物, 以作为对照。加石英的一组用于研究固体颗粒的摩擦对细菌(Fe^{2+}) 的氧化能力的影响。所有三角瓶置于 30 $^{\circ}\text{C}$, 在转速为 200 r/min 时振荡培养, 定期取出 2 mL 培养液, 用重铬酸钾滴定法测定培养液 Fe^{2+} 的含量, 计算 Fe^{2+} 氧化率。实验过程中取样减少的量用 9 K 基本盐溶液补充, 蒸发的水份用去离子水补充。

2 结果与分析

2.1 石英对 *A. ferrooxidans* 原始菌株(Fe^{2+}) 的氧化活性的影响

粒度为 39~ 74 μm 的石英在 4 种矿浆密度下对 *A. ferrooxidans* T-1 菌株(Fe^{2+}) 的氧化活性的影响见图 1。氧化 80 h 后, 对照 9 K 介质中 Fe^{2+} 氧化率为 100% 时, 矿浆密度为 0.25% 和 0.50% 的摇瓶中 Fe^{2+} 氧化率分别达到 100% 和 95.2%。而矿浆密度为 0.75% 和 1.0% 的摇瓶中 Fe^{2+} 氧化率只有 73.5% 和 41.9%。在矿浆密度低于 0.50% 时, 由于介质中石英微细颗粒的运动对氧化亚铁硫杆菌细胞造成的机械损伤不明显, 对细菌(Fe^{2+}) 的氧化速度影响不大。但当矿浆密度高于 0.50% 时, 由于介质中的固体微粒以及液体流动力对细菌的机械损伤加剧, 使细菌(Fe^{2+}) 的氧化活性降低。

2.2 闪锌矿精矿对 *A. ferrooxidans* 原始菌株(Fe^{2+}) 的氧化活性的影响

不同矿浆密度的闪锌矿精矿对未驯化的 *A. ferrooxidans* T-1 菌株(Fe^{2+}) 的氧化活性的影响见图 2。

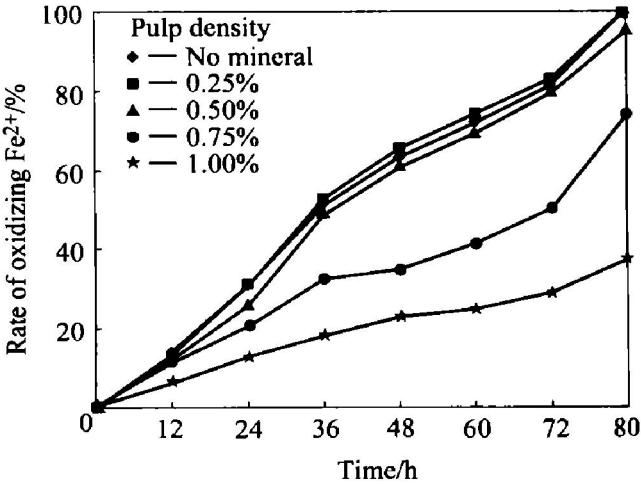


图 1 石英对原始菌株(Fe^{2+}) 的氧化活性的影响

Fig. 1 Effect of quartz on oxidation activity of wild *A. ferrooxidans*

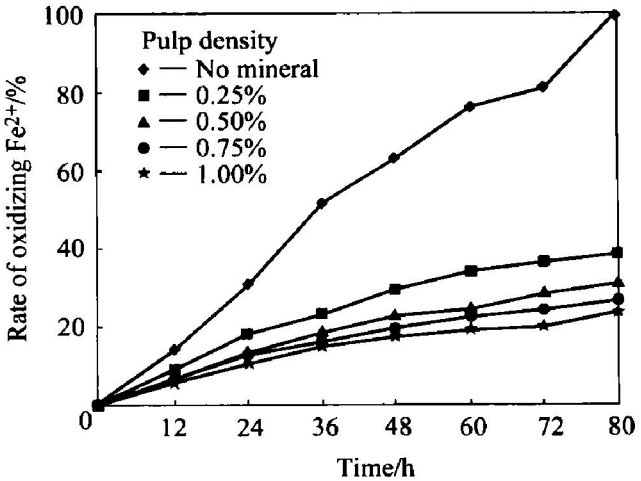


图 2 闪锌矿精矿对原始菌株(Fe^{2+}) 氧化活性的影响

Fig. 2 Effect of sphalerite concentrate on oxidation activity of wild *A. ferrooxidans*

可见, 氧化 80 h 后, 对照培养液中 Fe^{2+} 氧化率达到 100%, 而矿浆密度(液固比) 分别为 0.25%, 0.50%, 0.75%, 1.0% 的氧化体系中 Fe^{2+} 氧化率分别为 38.4%, 31.2%, 27.4%, 23.7%。可见闪锌矿精矿的 4 种矿浆密度对细菌(Fe^{2+}) 的氧化活性都具有抑制作用, 且随着矿浆密度升高, 抑制作用加强。

2.3 黄铜矿精矿对 *A. ferrooxidans* 原始菌株(Fe^{2+}) 氧化活性的影响

不同矿浆密度的黄铜矿精矿对 *A. ferrooxidans* T-1 原始菌株(Fe^{2+}) 的氧化活性影响见图 3。氧化 80 h 后, 对照培养液中 Fe^{2+} 氧化率达到 100% 时, 矿浆密度(液固比) 分别为 0.25%, 0.50%, 0.75%, 1.0% 的氧化体系中 Fe^{2+} 氧化率分别为 76.5%, 67.8%, 59.4%, 52.6%。可见黄铜矿精

矿的4种矿浆密度对浸矿细菌(Fe^{2+})的氧化活性有一定的抑制作用,且随着矿浆密度升高,抑制作用加剧。与闪锌矿精矿对细菌(Fe^{2+})氧化活性的影响相似。

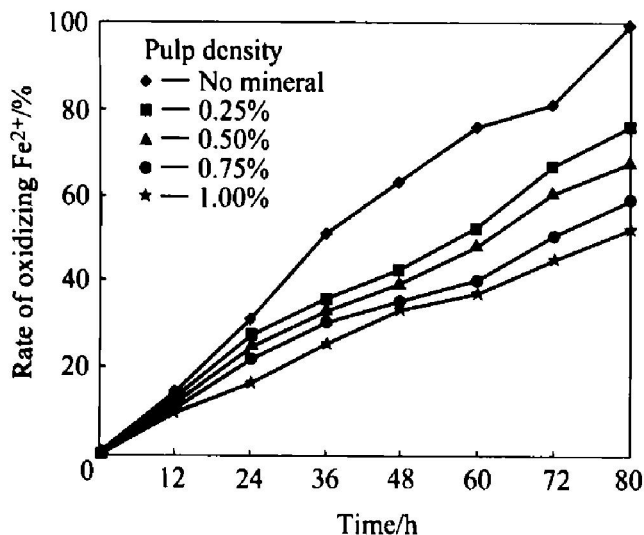


图3 黄铜矿精矿对原始菌株(Fe^{2+})氧化活性的影响

Fig. 3 Effect of chalcopyrite concentrate on oxidation activity of wild *A. ferrooxidans*

2.4 黄铁矿对 *A. ferrooxidans* 原始菌株(Fe^{2+})氧化活性的影响

不同矿浆密度的纯天然黄铁矿对 *A. ferrooxidans* T-1 原始菌株(Fe^{2+})的氧化活性影响见图4。可见:氧化80 h后,对照培养液中 Fe^{2+} 氧化率达到100%时,矿浆密度(液固比)分别为0.25%, 0.50%, 0.75%, 1.0%的氧化体系中 Fe^{2+} 氧化率分别为45.2%, 40.6%, 37.9%, 31.2%。可见4种矿浆密度的纯天然黄铁矿对浸矿细菌(Fe^{2+})的氧

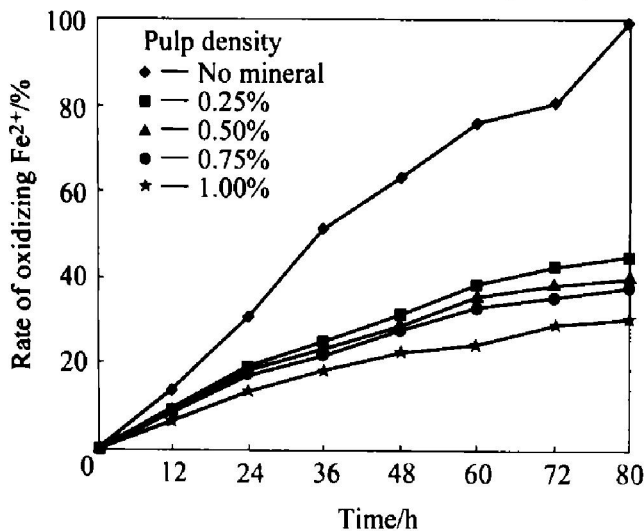


图4 黄铁矿对原始菌株(Fe^{2+})的氧化活性的影响

Fig. 4 Effect of pyrite on oxidation activity of wild *A. ferrooxidans*

化活性具有抑制作用,随着矿浆密度的升高,抑制作用加剧。

2.5 方铅矿精矿对 *A. ferrooxidans* 原始菌株(Fe^{2+})的氧化活性的影响

不同矿浆密度的方铅矿精矿对 *A. ferrooxidans* T-1 原始菌株(Fe^{2+})氧化活性影响见图5。可见,氧化80 h后,对照培养液中的 Fe^{2+} 氧化率达到100%时,而方铅矿矿浆密度(液固比)为0.25%, 0.50%, 0.75%, 1.0%的氧化体系中 Fe^{2+} 氧化率分别为78.9%, 67.8%, 51.2%, 34.7%。可见氧化亚铁硫杆菌在方铅矿精矿的4种矿浆密度时 Fe^{2+} 的氧化活性都受到抑制,且随着矿浆密度升高,抑制作用加剧。

2.6 几种矿物对 *A. ferrooxidans* 驯化菌株(Fe^{2+})的氧化活性的影响

矿浆密度为0.25%的闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿、方铅矿以及元素硫对经过驯化的 *A. ferrooxidans* 菌株(Fe^{2+})的氧化活性影响见图6。可见,氧化28 h,对照9 K 培养液中的 Fe^{2+} 氧化率达到100%时,在分别加有闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿、方铅矿、元素硫的矿浆中, Fe^{2+} 氧化率分别为29%, 65%, 40%, 68.5%, 63%。可见纯天然闪锌矿等对已驯化的浸矿细菌(Fe^{2+})的氧化活性仍然有较强的抑制作用。

3 讨论

1) 矿浆密度分别为0.25%和0.50%的闪锌

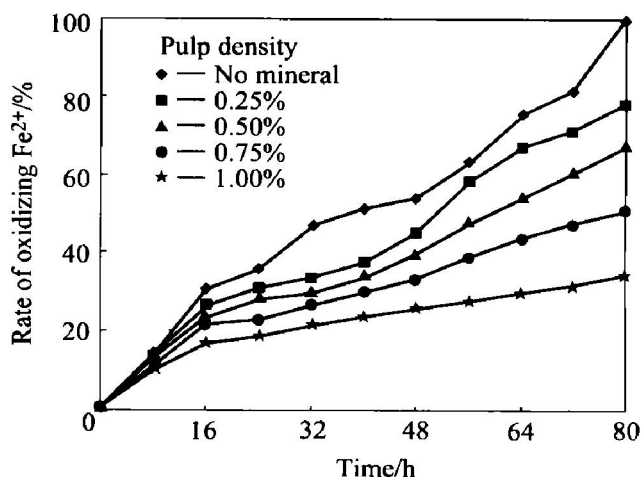


图5 方铅矿精矿对原始菌株(Fe^{2+})的氧化活性的影响

Fig. 5 Effect of galena concentrate on oxidation activity of wild *A. ferrooxidans*

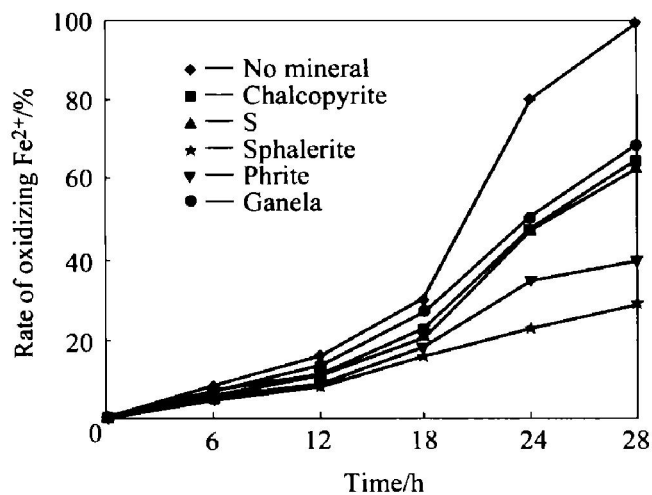


图 6 几种硫化矿对驯化菌株(Fe^{2+}) 氧化活性的影响

Fig. 6 Effects of sulphide minerals on oxidation activity of adapted *A. ferrooxidans*

矿、黄铜矿、黄铁矿、方铅矿在 9 K 介质中降低了氧化亚铁硫杆菌(Fe^{2+}) 的氧化活性, 而同样低矿浆密度的石英对 9 K 介质中细菌(Fe^{2+}) 的氧化活性无明显影响。0.25% 和 0.50% 的低密度矿物颗粒对细菌细胞所造成的机械损伤不明显, 机械剪切作用对细菌(Fe^{2+}) 的氧化能力影响不大。说明在这种情况下细菌(Fe^{2+}) 的氧化活性的降低并不是由于矿浆对细菌的剪切引起, 而是由于矿浆中的某些成分对氧化亚铁硫杆菌的生长活性有一定的毒害作用。

2) 实验发现, 石英以 0.25% 和 0.50% 的矿浆密度存在于 9 K 介质中时, 对细菌(Fe^{2+}) 的氧化速度无明显影响, 而矿浆密度达 0.75% 和 1.0% 时, 则降低细菌(Fe^{2+}) 的氧化速度。其原因可能是在矿浆密度为 0.25% 和 0.50% 时, 介质中的石英微粒对细菌的损伤相对较弱, 对细菌的氧化活性无明显影响。而在较高的矿浆密度下, 由于矿浆摩擦对细菌体造成的机械损伤严重, 使细菌的氧化活性下降, 从而降低了细菌(Fe^{2+}) 的氧化速度。

3) 低矿浆密度的闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿、方铅矿在 9 K 介质中对氧化亚铁硫杆菌(Fe^{2+}) 的氧化活性的抑制作用随着矿浆密度的增大而加剧。其原因可能是: 硫化物本身或其它组分对细菌的氧化酶有抑制作用, 降低了酶的活性, 或是抑制了酶的分泌; 此外, 随着矿浆密度的增大, 矿物固体微粒的摩擦对细菌体造成机械损伤加剧, 使细菌的生长繁殖能力及氧化活性下降。

研究结果表明, 在有硫化矿物存在的情况下, 氧化亚铁硫杆菌(Fe^{2+}) 的氧化活性受到抑制, 这为进一步研究硫化矿的细菌氧化动力学提供了参考。

REFERENCES

- [1] 童 雄. 微生物浸矿的理论与实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997. 57 - 61.
TONG Xiong. Theory and Practice of Biological Leaching of Minerals [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997. 57 - 61.
- [2] Boon M, Heijnen J J, Hansford G S. The mechanism and kinetics of bioleaching sulfide minerals[J]. Miner, Process Extr Metall Rev, 1998, 19(1-4): 107 - 115.
- [3] 雷 云, 贾云芝. 细菌浸出硫化锌矿氧化动力学研究进展[J]. 有色金属(季刊), 1999, 51(4): 80 - 82.
LEI Yun, JIA Yunzhi. Advances in the research of oxidation kinetics for bacterial oxidation of sphalerite [J]. Nonferrous Metals (quarterly), 1999, 51(4): 80 - 82.
- [4] Karamanev D G, Nikolov L N. Influence of some physicochemical parameters on bacterial activity of biofilm: ferrous iron oxidation by *thiobacillus ferrooxidans* [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1988, 31: 295 - 299.
- [5] 闵小波, 柴立元, 钟海云, 等. 氧化亚铁硫杆菌生长动力学参数[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(3): 440 - 443.
MIN Xiaobo, CHAI Liruan, ZHONG Haiyun, et al. Kinetic parameters for growth of *thiobacillus ferrooxidans* [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(3): 440 - 443.
- [6] Nemati M, Webb C. A kinetic model for biological oxidation of ferrous ion by *thiobacillus ferrooxidans* [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1997, 53: 478 - 486.
- [7] 李洪枚, 柯家俊. Mg^{2+} 对氧化亚铁硫杆菌生长活性的影响[J]. 中国有色金属学报, 1998, 10(4): 576 - 578.
LI Hongmei, KE Jiajun. Effect of Mg^{2+} on growth and activity of *thiobacillus ferrooxidans* [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 10(4): 576 - 578.
- [8] 陈世信. 生物浸出及其在有色冶金中的应用[J]. 上海有色金属, 2000, 21(3): 137 - 146.
CHEN Shiruan. Bioleaching and its application in nonferrous metallurgy [J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2000, 21(3): 137 - 146.
- [9] Soumitro N, Donald D, Timothy O. A mathematical model for the bacterial oxidation of sulfide ore concentrate [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1994, 43: 357 - 364.
- [10] Niemela S I, Riekkola-vanhanen, Sivala M, et al. Nutrient effect on the biological leaching of a black-schist ore [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1994 (4): 1287 - 1291.

Effect of sulfide minerals on *acidithiobacillus ferrooxidans* oxidation activity of Fe^{2+}

ZHOU Ji-kui¹, NIU Yin-jian², QIN Wei-qing¹

(1. School of Resources Processing and Bioengineering,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. Technology Development and Exchange Center of Nonferrous Metallurgical Industry,
Beijing 100841, China)

Abstract: The effects of sulfide minerals such as sphalerite, pyrite, galena, chalcopyrite and sulfur on the growth and activity of wild and adapted *acidithiobacillus ferrooxidans* were studied under the common bioleaching condition of 30 °C and pH 2.0. Experimental results show that the rates of oxidizing Fe^{2+} decrease in the 9 K medium which contains sulfide minerals at four kinds of pulp density (0.25%, 0.50%, 0.75%, 1.0%) respectively. This means that sulfide minerals used in this experiment have effects on the growth and activity of wild and adapted *acidithiobacillus ferrooxidans*.

Key words: sulfide minerals; pulp density; *acidithiobacillus ferrooxidans*; oxidation activity; bad effect

(编辑 龙怀中)