

嗜热布氏酸菌对梅州黄铜矿的生物浸出过程特性

石贤爱, 李聪颖, 林晖, 孟春, 郭养浩

(福州大学生物科学与工程学院, 福建 福州 350002)

摘要: 研究了嗜热布氏酸菌对梅州黄铜矿的浸出机理和浸出过程特性。嗜热布氏酸菌(简称 A.B 菌)在梅州黄铜矿表面的吸附过程符合朗格缪尔等温线, 最大吸附量 $X_{Am} 5.00 \times 10^8$ cell/g, 吸附平衡常数 $K_A 5.88 \times 10^{-7}$ mL/cell。梅州黄铜矿的浸出主要是通过 A.B 菌的直接氧化起作用。单独 A.B 菌处理时, 铜浸出速率为 0.0137 g/(L·h), 是 Fe^{3+} 化学氧化速率的 6 倍。A.B 菌(65 °C)对梅州黄铜矿的浸出速率是常温氧化亚铁硫杆菌(简称 T.F)的 16 倍(31 °C)。A.B 菌生长和浸矿的最适温度均为 65 °C, 微生物生长最佳 pH 为 2.0, 而浸矿最适 pH 为 1.5。A.B 菌处理 10 d 可使铜浸出率达 91.3%, 具有潜在的工业应用价值。

关键词: 生物浸矿; 布氏酸菌; 嗜酸嗜热菌; 黄铜矿

中图分类号: TF803.21; Q93

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2005)03-0332-05

1 前言

目前我国铜的年消费量仅次于铁和铝, 超过了 100 万 t, 居世界第 3 位, 但我国铜自给率只有 70%^[1]。在各种铜矿物中, 硫化铜矿约占 90%, 而黄铜矿又是硫化铜矿中最主要的铜资源, 因此, 研究黄铜矿等难浸出铜矿物的微生物浸出清洁生产工艺具有重大的经济意义和战略意义。

几乎所有的金属硫化矿都可通过生物处理来提取有价金属。目前该技术在大规模工业应用上仍受到限制, 主要原因是普遍使用的常温浸矿菌种生物浸矿速率慢, 浸矿周期长。而相对常温菌, 嗜热菌具有生长良好和生物反应速度快的优势, 在较高温度下浸矿, 不仅能够显著提高浸矿速率, 缩短浸矿周期, 且能节省常温菌对冷却系统的需求。嗜热菌的应用已成为生物湿法冶金领域一个新的研究热点。

国外对嗜热布氏酸菌在微生物浸矿中的应用研究报道不多, 使用 Elsevier 数据库进行检索, 至今仅有 9 篇报道, 侧重于菌种筛选和动力学研究^[2-5]。国内对嗜酸嗜热菌的研究起步较晚, 关于布氏酸菌仅有浸出镍铜硫化矿的报道^[6]。本工作研究嗜酸嗜热布氏酸菌 (*Acidianus brierleyi* sp. Strain, 简称 A.B 菌)对梅州黄铜矿的生物浸出特性。

2 材料与方 法

2.1 矿物

实验矿物为梅州黄铜矿, 颗粒大小-74 μm 。X 射线

衍射分析结果表明, 矿石中金属矿物主要为黄铜矿, 其次为银黝铜矿, 伴有少量闪锌矿。原矿化学元素组成见表 1。

表 1 梅州黄铜矿主要元素组成

Table 1 Elemental composition of Meizhou chalcopyrite						
Component	Cu	Fe	S	Au	Ag	Zn
Content (% ω)	19.5	29.38	16.89	1.72 g/t	0.07	0.58
Component	Pb	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	
Content (% ω)	0.22	7.09	0.27	1.86	1.97	

2.2 菌种和培养基

A.B 菌为本所保存菌种, 在 1%梅州黄铜矿矿粉为唯一能源的培养基中进行驯化后, 作为本实验菌株。

A.B 菌培养基组成为(g/L)^[4]: $(NH_4)_2SO_4$ 3.0, KCl 0.1, K_2HPO_4 0.5, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5, $Ca(NO_3)_2$ 0.01, 矿粉 1.0; 蒸馏水 1000 mL。

2.3 生物反应器浸矿实验

A.B 菌生物浸矿实验于体积 500 mL 的反应器中进行, 装液量 200 mL, 机械搅拌, 500 r/min, 65 °C 恒温培养, 矿浆浓度 1%, 接种量 10%(φ)。浸矿过程采用 pH 自控装置, 维持 pH 值在实验设定值。常温氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*, 简称 T.F 菌)浸矿温度为 31 °C, 其余培养条件同 A.B 菌。浸矿过程中定期取样分析 Cu^{2+} , 总 Fe, Fe^{2+} , SO_4^{2-} 浓度和细菌浓度。

2.4 A. B 菌吸附实验

实验条件同 2.3 节, 吸附时间为 3 h。定期取样测定上清液中游离细菌浓度, 矿石表面吸附细菌的个数为液相中初始游离细菌个数与取样时游离细菌个数之差。

收稿日期: 2004-05-12, 修回日期: 2004-07-01

作者简介: 石贤爱(1971-), 男, 福建省宁德市人, 硕士研究生, 讲师, 生物工程专业; 郭养浩, 通讯联系人, Tel: 0591-7893046; E-mail: bioeng@fzu.edu.cn. 感谢福建紫金矿业股份有限公司给予资助, 感谢邹来昌总工程师的大力帮助。

2.5 分析方法

pH 和 *Eh*(氧化还原电位)用梅特勒-托利多 320-S pH 计测定. 细菌浓度采用血球计数板, 于油镜下直接计数. Cu^{2+} 浓度用 $Cu-EDTA$ 分光光度法^[7]测定. 总 Fe 量和 Fe^{2+} 浓度用改进的邻菲罗啉分光光度法^[8]测定, 铁的氧化率= $(Fe^{3+}$ 量/总 Fe 量) $\times 100\%$. SO_4^{2-} 浓度用 $BaSO_4$ 比浊法测定. 矿物化学物相组成用 X 射线粉末衍射仪分析 (X'Pert-MPD, PHILIPS).

3 结果与讨论

3.1 梅州黄铜矿的生物浸矿过程行为

本实验在 65℃, pH 2.0, 1.0%矿浆浓度和初始细胞浓度(X_{T0}) 3.13×10^6 cell/mL 条件下, 考察了 A.B 菌对梅州黄铜矿的生物浸矿过程特性, 结果见图 1, 2. 梅州黄铜矿的典型生物浸矿过程可分成 4 个阶段:

第 1 阶段(0~1 d), A.B 菌处于延迟期, 游离细胞浓度增加缓慢, 生物氧化作用较弱. 接种液中带入的少量 Fe^{3+} 与黄铜矿发生化学氧化作用, Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} , 导致第 1 天铁氧化率下降. 该阶段铜浸出速率低, 平均浸出速率为 0.00116 g/(L·h).

第 2 阶段(2~5 d), 游离细胞浓度迅速增加, 第 5 天达 5.58×10^7 cell/mL, 微生物氧化作用加强, 铜大量浸出. 铜浸出速率高达 0.0162 g/(L·h), 是整个浸矿过程中最快的阶段. 因为 A.B 菌的氧化作用, 浸出液中铁主要以 Fe^{3+} 形式存在, 使铁氧化率维持在 86%~99% 范围内(图 1), *Eh* 也从 313 mV 上升至 324 mV.

图 1 表明, 可溶性总铁浓度在第 3 天开始从 0.00535 mol/L 逐步下降, 同时浸矿体系中观察到大量沉淀物, 经 XRD 分析, 确认为黄铁矾. 铁矾沉淀反应为大量产酸过程^[9], 因此该阶段 pH 呈下降趋势(由 2.03 降至 1.83).

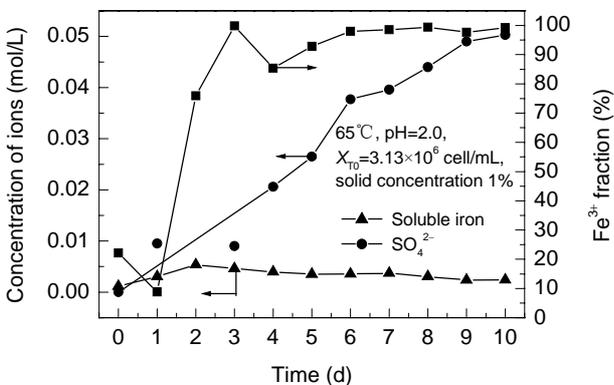


图 1 A.B 菌可溶性总铁、铁氧化率和 SO_4^{2-} 的变化曲线
Fig.1 Soluble iron, oxidation fraction of iron and SO_4^{2-} as a function of time in bioleaching by strain A.B

第 3 阶段(6~7 d), 游离细胞浓度呈下降趋势, 第 7 天时降至 3.82×10^7 cell/mL, 同时铜浸出速率下降. 大量的黄铁矾沉淀形成对细菌和矿物表面的包裹作用, 阻碍细菌对矿物的直接氧化作用, 使铜浸出速率减缓.

第 4 阶段(8~10 d), 铜浸出速率基本稳定, 约 0.00486 g/(L·h), 第 10 天时铜总浸出率为 91.3%.

3.2 嗜热 A. B 菌和常温 T. F 菌浸矿能力的比较

本实验比较了嗜酸嗜热 A.B 菌和常温 T.F 菌对梅州黄铜矿的浸出能力(图 2). 采用 A.B 菌处理, 10 d 时铜浸出率为 91.3%, Cu^{2+} 达 1.78 g/L, Cu^{2+} 平均浸出速率为 7.11×10^{-3} g/(L·h); 采用 T.F 菌 10 d 铜浸出率仅为 8.41%, Cu^{2+} 为 0.164 g/L, 前 7 d 平均铜浸出速率为 4.39×10^{-4} g/(L·h). 实验表明, 对于难浸出的黄铜矿, 嗜热 A.B 菌具有比常温 T.F 菌更有效的氧化浸出能力, 其平均氧化速率是 T.F 菌的 16 倍.

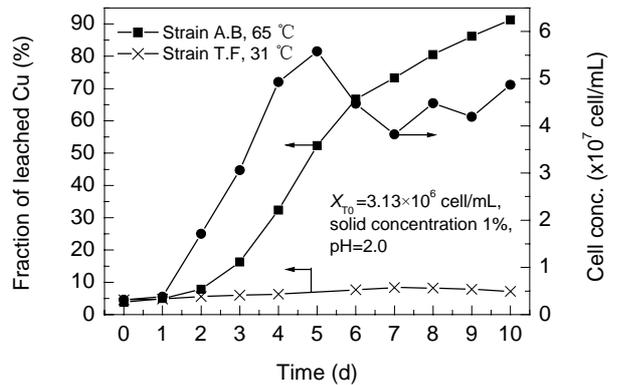


图 2 A.B 菌和 T.F 菌对梅州黄铜矿的浸出速率
Fig.2 Bioleaching rates of Meizhou chalcocopyrite by strain A.B and strain T.F

3.3 梅州黄铜矿的生物浸矿机理

生物浸矿过程是一个化学氧化和生物氧化反应同时发生的复杂过程. 浸矿菌株可直接与矿物表面接触, 氧化矿物中的低价态硫和铁. 反应体系中存在的 Fe^{3+} 对硫化矿的化学氧化作用称为间接作用. 研究生物氧化速率和化学氧化速率的变化规律, 对优化生物浸矿过程是十分必要的.

为研究梅州黄铜矿的 A.B 菌浸出过程中直接作用和间接作用的权重比例, 设计了 6 组对照实验: (1) 无菌空气酸浸体系; (2) A.B 菌单独浸矿体系; (3) A.B 菌和 2.94 g/L Fe^{3+} 复合浸矿体系; (4) A.B 菌和 1.47 g/L Fe^{3+} 复合浸矿体系; (5) 2.94 g/L Fe^{3+} 浸矿体系; (6) 1.47 g/L Fe^{3+} 浸矿体系. 为了充分考察 Fe^{3+} 的化学浸出作用, Fe^{3+} 的添加

量选取 2.94 和 1.47 g/L, 分别为黄铜矿完全浸出和浸出 50%时的 Fe^{3+} 浓度。

图 3 表明, 在无菌空气酸浸条件下, 铜浸出率小于 6%; 单独 Fe^{3+} 浸矿体系铜浸出率较低, 2.94 和 1.47 g/L Fe^{3+} 浸矿体系的浸出率基本相等, 均为 16%; A.B 菌单独浸矿体系的铜浸出率较高, 10 d 时可达 81.5%。对于化学惰性的黄铜矿, 单独 A.B 菌的生物氧化速率明显高于单独 Fe^{3+} 的化学氧化速率, A.B 菌氧化速率为 0.0137 g/(L·h), 分别是 1.47 和 2.94 g/L Fe^{3+} 浸矿体系的 6 倍和 7.3 倍; A.B 菌和 1.47 g/L Fe^{3+} 复合浸矿体系与 A.B 菌单独浸矿体系的铜浸出率基本相同, A.B 菌和 2.94 g/L Fe^{3+} 复合浸矿体系的浸出率低于其余含 A.B 菌的体系, 可能与该体系中存在较高浓度的 Fe^{3+} 而形成的较其他体系多的黄铁矾沉淀有关。单独 A.B 菌体系与含 A.B 菌和 Fe^{3+} 的两个复合体系的浸出速率无显著差别, 表明外加 Fe^{3+} 对矿物浸出的贡献较小, 生物直接浸出作用占整个宏观浸出作用的大部分权重。实验表明, 对于化学惰性的黄铜矿, 铜的浸出主要是通过 A.B 菌的直接生物氧化起作用, Fe^{3+} 的化学氧化作用较弱。

3.4 A. B 菌的吸附动力学

微生物在矿物表面的吸附过程是生物浸矿过程的首要环节。本实验考察了 A.B 菌在梅州黄铜矿表面的吸附行为。实验表明, 随着细菌不断吸附到矿物表面, 游离细菌浓度迅速减少。A.B 菌的吸附是一个快速过程,

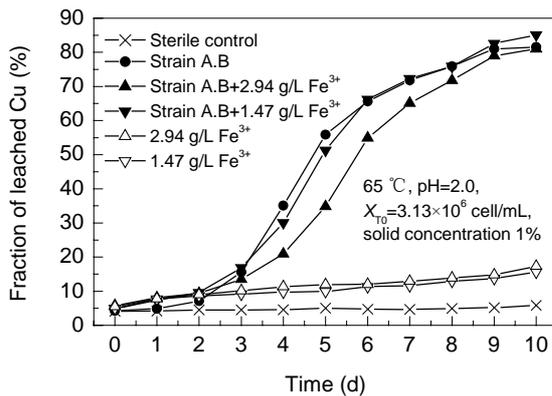


图 3 不同浸矿体系下铜浸出率的变化曲线
Fig.3 Fraction of leached copper as a function of time in different leaching systems

在细菌和矿物共存的 20 min 内即可达到吸附平衡状态。吸附过程每克矿粉吸附的细菌浓度 X_A 与液相中游离细菌浓度 X_L 的关系符合朗格缪尔等温吸附关系^[2-4]:

$$X_L/X_A = X_L/X_{Am} + 1/(X_{Am}K_A), \quad (1)$$

式中 X_{Am} 为每克矿粉的最大吸附量 (cell/g), K_A 为吸附平衡常数 (mL/cell)。

从图 4 中 $X_L/X_A - X_L$ 拟合线的斜率与截距, 计算得到在初始细胞浓度 $(1.06 \sim 7.77) \times 10^6$ cell/mL 的特定的梅州黄铜矿实验体系中, $X_{Am} = 5.00 \times 10^8$ cell/g, $K_A = 5.88 \times 10^{-7}$ mL/cell。

3.5 温度和 pH 对浸矿过程的影响

温度和 pH 对生物浸矿过程中微生物的比生长速率 (μ) 和铜浸出速率的影响结果见图 5, 6 和表 2, 表明 A.B 菌生长和浸出梅州黄铜矿的最适温度均为 65°C; 而 A.B 菌生长和浸矿的最适 pH 不同, 菌体生长最适 pH 为 2.0, 而浸出梅州黄铜矿的最适 pH 为 1.5。

3.6 矿浆浓度对浸矿过程的影响

考察了初始矿浆浓度在 0.5%~2.0% 范围内对微生物浸矿过程的影响。表 3 表明, 0.5% 体系的铜浸出率最高, 但平均铜浸出速率随着矿浆浓度的增大而增大。本实验体系采用单级分批浸出系统, 若采用多级连续浸出系统, 高浓度矿浆将有利于进一步提高矿石处理量和设备使用效率, 实验结果另文报道。

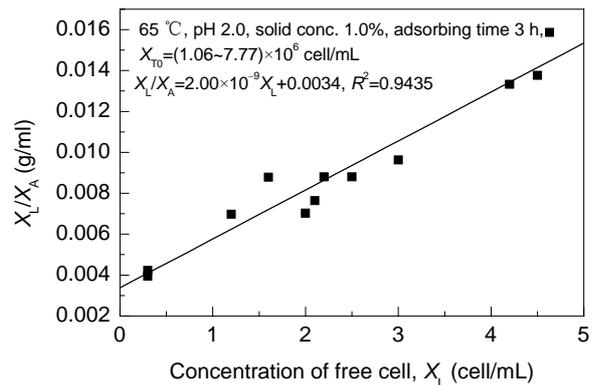


图 4 朗格缪尔吸附等温线
Fig.4 The Langmuir isotherm of adsorption

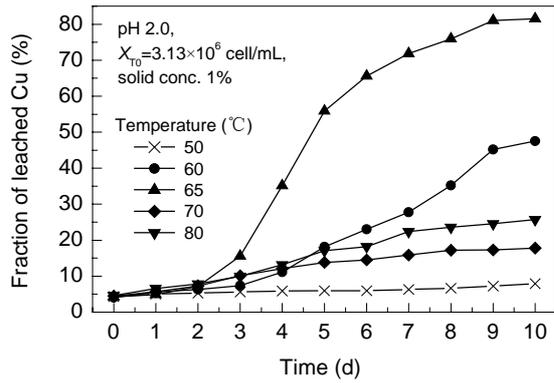


图 5 不同温度时 A.B 菌铜浸出率的变化曲线
Fig.5 Fraction of leached copper as a function of time at different temperatures by strain A.B

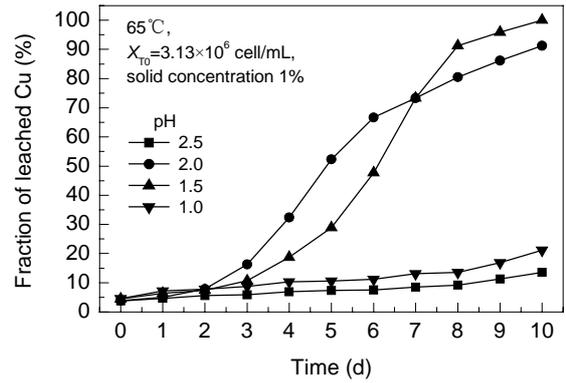


图 6 不同 pH 值时 A.B 菌铜浸出率的变化曲线
Fig.6 Fraction of leached copper as a function of time at different pH values by strain A.B

表 2 温度和 pH 对梅州黄铜矿浸出过程的影响

Table 2 Effects of temperature and pH on the bioleaching of Meizhou chalcopyrite

Temperature (°C)	μ (d ⁻¹)	Cu ²⁺ leaching rate [g/(L·h)]	pH	μ (d ⁻¹)	Cu ²⁺ leaching rate [g/(L·h)]
50	0.153	0.000542	1.0	-1.00	0.00350
60	0.303	0.00817	1.5	0.326	0.0208
65	0.476	0.0195	2.0	0.509	0.0162
70	0.406	0.00225	2.5	-0.401	0.00187
80	-0.257	0.00338			

Note: The effect of temperature was assayed at pH=2.0, the effect of pH was assayed at 65 °C. μ is the specific growth rate of the microbes.

表 3 矿浆浓度对梅州黄铜矿浸出过程的影响

Table 3 Effect of solid concentration on the bioleaching of Meizhou chalcopyrite

Solid conc. (%)	Fraction of leached Cu (%)								Average Cu ²⁺ leaching rate [g/(L·h)]
	0 d	1 d	3 d	5 d	6 d	8 d	9 d	10 d	
0.50	7.05	9.23	12.5	33.6	58.9	99.8			0.00406
0.75	6.42	7.53	21.0	39.5	56.6	74.0	78.8	82.2	0.00500
1.0	5.44	6.56	19.8	41.3	57.9	83.6	86.2	83.6	0.00679
2.0	4.59	5.38	10.6	30.0	48.7	83.8	89.5	90.8	0.0148

4 结论

(1) 对化学惰性的梅州黄铜矿，嗜热 A.B 菌的浸出速率是常温 T.F 菌的 16 倍。

(2) A.B 菌生长和浸矿的最适温度为 65 °C，A.B 菌生长的最佳 pH 为 2.0，而生物浸矿的最适 pH 为 1.5。在 65 °C，pH 2.0 和 1%矿浆条件下，10 d 时铜浸出率达 91.3%，具有潜在的工业应用价值。

(3) 梅州黄铜矿的布氏酸菌浸出过程中，细菌直接氧化作用占主导地位。单独细菌氧化时铜浸出速率为 0.0137 g/(L·h)，是单独 Fe³⁺ 化学氧化时铜浸出速率 0.00228 g/(L·h) 的 6 倍。

(4) A.B 菌在黄铜矿表面的吸附符合朗格缪尔等温吸附关系， $X_{Am}=5.00 \times 10^8$ cell/g, $K_A=5.88 \times 10^{-7}$ mL/cell。

参考文献:

[1] 闫森, 童雄. 强化难处理铜矿物微生物浸出过程的研究 [J]. 国外金属矿选矿, 2000, 11: 13-18.

[2] Konishi Y, Tokushige M, Asai S, et al. Copper Recovery from Chalcopyrite Concentrate by Acidophilic Thermophile *Acidianus brierleyi* in Batch and Continuous-flow Stirred-tank Reactors [J]. Hydrometallurgy, 2001, 59: 271-282.

[3] Konishi Y, Yoshida S, Asai S. Bioleaching of Pyrite by Acidophilic Thermophile *Acidianus brierleyi* [J]. Biotechnol. Bioeng., 1995, 48: 592-600.

[4] Konishi Y, Kogasaki K, Asai S. Bioleaching of Pyrite by *Acidianus brierleyi* in a Continuous-flow Stirred-tank Reactor [J]. Chem. Eng. Sci., 1997, 52(24): 4525-4532.

[5] Nemat M, Harrison S T L. A Comparative Study on Thermophilic and Mesophilic Biooxidation of Ferrous Iron [J]. Miner. Eng., 2000, 13(1): 19-24.

[6] 赵月峰, 方兆珩. 极度嗜酸菌 *Acidianus brierleyi* 浸出镍铜硫化矿精矿 [J]. 过程工程学报, 2003, 3(2): 161-164.

[7] 李聪颖, 孟春, 林晖, 等. 布氏酸菌浸出紫金山铜矿过程特性 [J]. 过程工程学报, 2004, 4(6): 519-524.

[8] Herrera L, Ruiz P, Aguillon J C, et al. A New Spectrophotometric Method for the Determination of Ferrous Iron in the Presence of Ferric Iron [J]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 1989, 44: 171-181.

[9] 张在海, 王淀佐, 邱冠周, 等. 细菌浸矿的细菌学原理 [J]. 湿法冶金, 2000, 19(3): 16-21.

Process Characteristics of Bioleaching Meizhou Chalcopyrite by Thermophilic *Acidianus brierleyi*

SHI Xian-ai, LI Cong-ying, LIN Hui, MENG Chun, GUO Yang-hao

(College of Biological Science and Technology, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract: The mechanism and characteristics of Meizhou chalcopyrite bioleaching by *Acidianus brierleyi* were studied. Adsorption of *Acidianus brierleyi* on the surface of ore was correlated with the Langmuir isotherm, the maximum adsorption capacity, X_{Am} , was 5.00×10^8 cell/g, the adsorption equilibrium constant, K_A , was 5.88×10^{-7} mL/cell. Bioleaching of Meizhou chalcopyrite by *Acidianus brierleyi* proceeded mainly with the direct bacterial oxidation. The bioleaching rate of copper solely by *Acidianus brierleyi* was 0.0137 g/(L·h), 6 times of the chemical oxidation rate of Fe^{3+} . The bioleaching rate of Meizhou chalcopyrite by *Acidianus brierleyi* (65 °C) was 16 times as that of *Thiobacillus ferrooxidans* (31 °C). The optimal temperature of growth and leaching with *Acidianus brierleyi* was 65 °C, the optimal pH of growth was 2.0, whereas the optimal pH of bioleaching was 1.5. *Acidianus brierleyi* would have a potential perspective in industrial application, as it could leach 91.3 percent of copper in Meizhou chalcopyrite within 10 days.

Key words: bioleaching; *Acidianus brierleyi*; acidophilic thermophile; Meizhou chalcopyrite