

浮选药剂对浸矿细菌活性的影响

覃文庆, 王 军, 蓝卓越, 陈永海

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 研究了丁基醚醇、乙基黄药和丁胺黑药 3 种浮选药剂对浸矿细菌活性的影响; 进行了脱药和不脱药的铁闪锌矿精矿细菌浸出对比试验。研究表明: 添加 4×10^{-4} mol/L 的丁基醚醇、乙基黄药、丁胺黑药, 氧化 34 h 后, 使 9 K 液体培养基中的 Fe^{2+} 质量浓度由 4.03 g/L 分别增加至 4.64 g/L, 4.77 g/L 和 5.91 g/L; 浸出 35 d 后, 精矿中锌的浸出率分别为 92% 和 61%, 这进一步验证了浮选药剂(丁基醚醇、乙基黄药)对浸矿细菌活性的影响。

关键词: 浮选药剂; 生物浸矿; 细菌; 活性; 抑制作用

中图分类号: TD925.5 文献标识码: A 文章编号: 1672-7207(2004)05-0759-04

Effect of Flotation Reagents on Activity of Bacteria in Bioleaching

QIANG Wen-qing¹, WANG Jun², LAN Zhuo-yue, CHEN Yong-hai

(College of Resource Processing & Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of three flotation reagents(xanthates, dithiophosphates and D-250) on the activity of bacteria in bioleaching were studied. After being oxidated for 34 h, and then the contents of Fe^{2+} in the 9K liquid solution with 4×10^{-4} mol/ L xanthates, dithiophosphates and D-250 added increased from 4.03 g/L to 4.64, 4.77 and 5.91g/L, respectively. After leaching for 35 d, the leaching rates of Zn are 92% and 61% respectively. It shows that the flotation reagents (xanthates, D-250) have great effect on the activity of bioleaching bacteria.

Key words: flotation reagent; bioleaching; bacteria; activity; inhibition

微生物提取金属是利用某些微生物或者其代谢物对某些硫化矿和元素所具有的氧化、还原、溶解、吸收(吸附)等作用,从矿石中溶浸出金属或从溶液中回收(脱除)有价(有害)金属^[1-5]。微生物冶金已经应用于提取铜、铀、黄金、锌以及其他金属^[1,3,4],并且具有金属提取率高、投资少、成本低、无环境污染等优点。

近年来,微生物冶金对象已经从最初处理的贫矿、尾矿、废矿、原矿扩大到含多金属的精矿^[1],其中以硫化锌精矿最普遍。在硫化锌精矿细菌浸出过

程中,很多因素会影响细菌氧化活性。J. A. BRIERLY 等通过研究得出,浮选药剂对其生长有影响,一些药剂对细菌生长抑制作用由大到小的顺序为:乙基黄药(10 mg/L)、丁胺黑药、丁基黄药 2 号油。矿物上残留的浮选药剂对浸出有较大的影响^[6-8]。一方面浮选药剂会改变矿物的润湿性等表面性质;另一方面会影响浸矿细菌的生长,从而改变细菌的氧化活性。所以,在锌精矿细菌浸出作业时,往往需要先进行脱药。银离子在细菌浸出硫化铜矿时有加速催化作用^[9]。ZHANG Zar-hai 等研究了紫外线对

收稿日期: 2003-12-20

基金项目: 全国优秀博士论文专项基金资助(2000047)

作者简介: 覃文庆(1969-),男,湖南长沙人,教授,从事矿物加工和生物冶金研究

论文联系人: 王 军,男,硕士研究生;电话: 0731-8879815(O);E-mail: WJWQ2000@sina.com

细菌的诱变作用^[10]。在此,作者研究了丁基醚醇、乙基黄药和丁胺黑药这 3 种常用的浮选药剂对浸矿细菌活性的影响,以及细菌浸矿过程中浮选药剂对浸出速度和浸出率的影响。

1 试验材料和方法

1.1 菌种及培养基

1.1.1 菌种

实验所用菌株为 *T. f* (*Thiobacillus ferrooxidans*) 和 *T. t* (*Thiobacillus thiooxidans*) 混合菌,采自广西某铜硫化矿酸性矿坑水中,在实验室用 9K 液体培养基经反复分离、纯化后,作为试验用菌株。

1.1.2 培养基

细菌生长培养基为 9K 液体培养基^[11]。培养基的组成: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3.0 g/L, KCl 0.1 g/L, K_2HPO_4 0.5 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g/L, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 g/L, 蒸馏水 700 mL, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 14.78 g/L。取溶液 100 mL,用 H_2SO_4 调 pH 值至 2.0。

1.2 实验方法

取 9K 液体培养基 100 mL 放于 250 mL 锥形瓶中,吸取 5 mL 混合菌种样加入到培养基中,然后置于恒温振荡器中,在 30 °C 下振荡培养,转速为 70 r/min。按同样的方法逐次减少接种量进行转移培养。经过反复转移培养,使以氧化 Fe^{2+} 为生命能量的菌种得以充分生长、繁殖,活性越来越大,并在对数期进行接种^[12,13]。

在实验室配制铁闪锌矿精矿,采用丁基醚醇作起泡剂,乙基黄药(浓度为 1×10^{-4} mol/L)作捕收剂。采用超声波进行精矿脱药。

试验中,基本盐液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,所有器皿经高压灭菌,瓶口盖有 8 层棉纱,取样损失用现配的 9K 培养基补充,蒸发损失用二次去离子水补充。

1.3 分析方法

溶液中 Fe^{2+} 浓度用重铬酸钾法测定,采用 2% 二苯胺磺酸钠作为指示剂;溶液 pH 值用 PHS-3C 精密酸度计测定。

1.4 试验药品

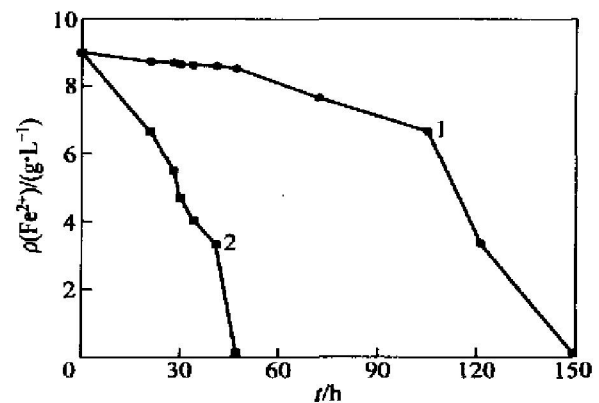
试验中所采用的浮选药剂、二苯胺磺酸钠、重铬酸钾以及 9K 培养基用的各种化学成分均为分析纯。试验中用水采用二次去离子水。

2 试验结果与讨论

细菌的活性是微生物浸矿的重要参数,常用的表示细菌活性的方法主要有:亚铁离子的氧化速率,氧的消耗速率以及目的矿物的氧化速率等。这里采用 Fe^{2+} 的氧化速率法表征细菌活性^[3,4]。

2.1 细菌对 9K 液体培养基中 Fe^{2+} 的氧化作用

细菌对 9K 液体培养基中的 Fe^{2+} 有氧化作用,其活性越大,溶液中的 Fe^{2+} 的氧化速度越快,引起溶液中 Fe^{2+} 浓度下降。在无浮选药剂条件下,研究 9K 液体培养基中细菌对 Fe^{2+} 的氧化情况,试验结果如图 1 所示。



1—有菌; 2—无菌

图 1 9K 培养基中 Fe^{2+} 浓度与时间的关系

Fig. 1 Relationship between content of Fe^{2+} in 9K solution and time

从图 1 可以看出,在 9K 培养基中有菌时 Fe^{2+} 被完全氧化所需时间不到 50 h,而在无菌时, Fe^{2+} 被完全自然氧化需要 150 h。结果表明, *T. f* 和 *T. t* 混合菌能够加速 9K 培养基中 Fe^{2+} 的氧化过程。

2.2 丁基醚醇对细菌活性的影响

丁基醚醇是常用的浮选起泡剂,在 9K 有菌培养基中不同浓度的丁基醚醇对细菌活性的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,氧化 34 h 后,不同丁基醚醇浓度的 9K 溶液中 Fe^{2+} 浓度分别为: 4.03, 4.23, 4.44, 4.57 和 4.64 g/L,即随着丁基醚醇浓度的增加, Fe^{2+} 氧化速率降低,这表明丁基醚醇降低了细菌的活性。

2.3 乙基黄药对细菌活性的影响

乙基黄药是硫化矿浮选使用较广的浮选捕收剂,不同浓度乙基黄药对细菌活性的影响如图 3 所

示。

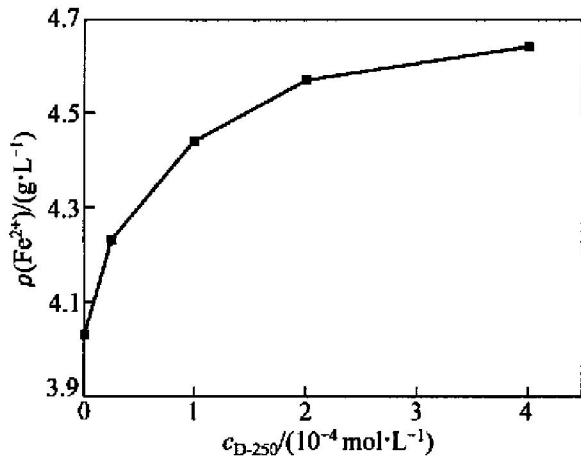


图 2 丁基醚醇对细菌活性的影响

Fig. 2 Effect of D-250 on the activity of bacteria

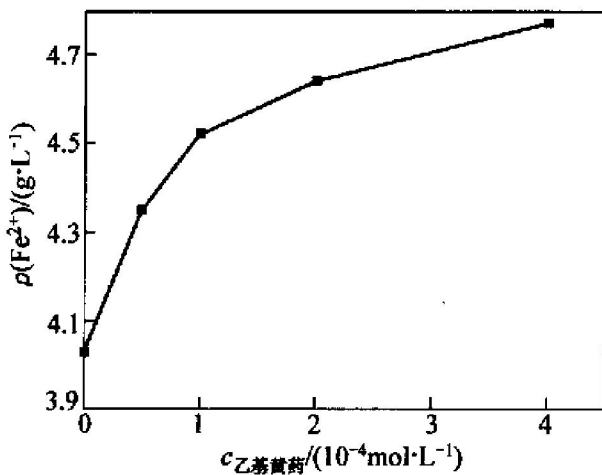


图 3 乙基黄药对细菌活性的影响

Fig. 3 Effect of xanthates on the activity of bacteria

从图 3 可见, 氧化 34 h 后, 不同乙基黄药浓度的 9K 溶液中 Fe^{2+} 浓度分别为: 4.03, 4.30, 4.50, 4.64 和 4.77 g/L。结果表明乙基黄药降低了 9K 培养基中的细菌。

2.4 丁胺黑药对细菌活性的影响

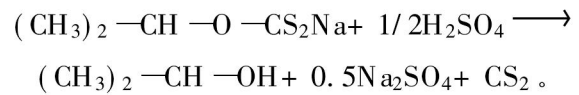
丁胺黑药是硫化矿浮选捕收剂, 不同浓度丁胺黑药对细菌活性的影响如图 4 所示。

从图 4 可见, 氧化 34 h 后, 不同丁胺黑药浓度的 9K 溶液中 Fe^{2+} 浓度分别为: 4.03, 4.63, 5.44, 5.65 和 5.91 g/L。结果表明, 丁胺黑药降低了 9K 液体培养基中细菌的活性, 比在相同条件下丁基醚醇和乙基黄药对细菌活性的抑制作用更强。

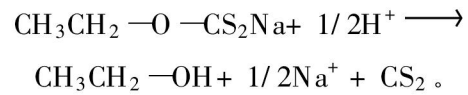
2.5 不同药剂抑制细菌活性的原理

丁基醚醇、乙基黄药、丁胺黑药的分子式分别

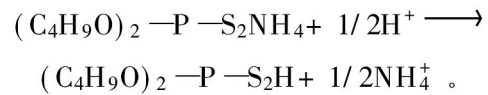
为: $\text{C}_4\text{H}_9\text{—O—CH}_2\text{—OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—O—CS}_2\text{Na}$ 和 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{—P—S}_2\text{NH}_4$ 。异丙基黄原酸钠在酸性介质 (pH 值为 1.5) 中与硫酸发生分解反应, 反应式为:



生成产物 CS_2 是引起生物氧化减慢的因素。乙基黄药在酸性介质 (pH 值为 1.5) 中发生类似反应:



丁胺黑药在酸性介质 (pH 值为 1.5) 中发生如下反应:



药剂分子中的某些特定基团 (乙基黄药的黄原酸基、丁胺黑药的铵基) 在酸性溶液中对细菌的某些酶和一些特定的膜蛋白有毒性 (如黄原酸对蛋白质有强烈腐蚀毒害性)。浮选药剂对细菌的抑制作用程度不同, 是因为它们对细菌的毒性不同。

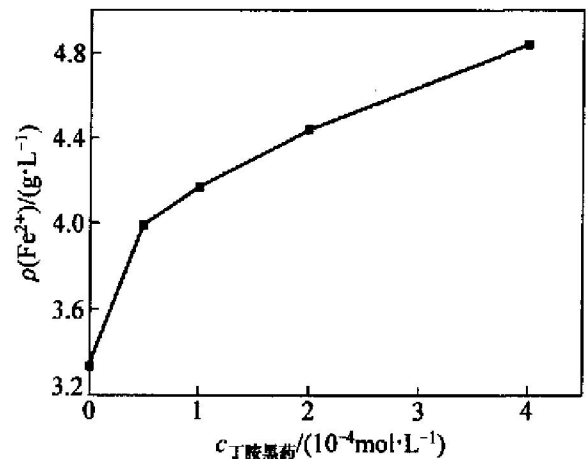


图 4 丁胺黑药对细菌活性的影响

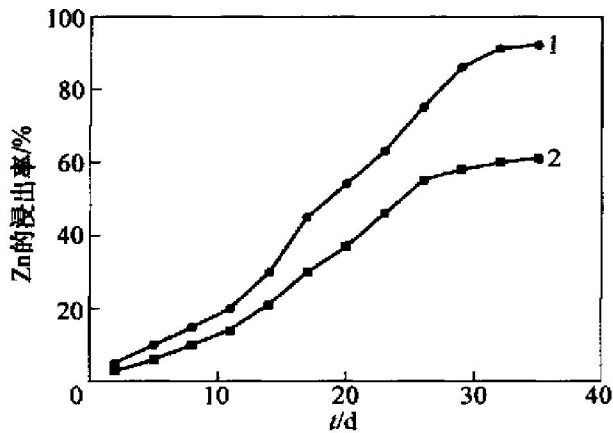
Fig. 4 Effect of dithiophosphates on the activity of bacteria

2.6 铁闪锌精矿的细菌浸出

丁基醚醇是起泡剂, 浮选中用量不大, 而且它对浸矿细菌的活性影响较小。乙基黄药容易氧化, 故在锌精矿细菌浸出中二者没有必要脱药。含有丁胺黑药的精矿在浸出前需要进行脱药处理。

为验证浮选药剂对细菌氧化活性的影响, 进行了铁闪锌精矿脱药和不脱药后, 细菌浸出对比试验, 结果如图 5 所示。可见, 35 d 后, 未脱药精矿中和脱药精矿中金属锌的浸出率分别为 61% 和 92%。表

明,浮选药剂对细菌氧化活性的影响十分明显。



1—未脱药; 2—脱药

图 5 浮选药剂对 Zn 的浸出率的影响

Fig. 5 Effect of flotation reagents on leaching rate of Zn

3 结 论

a. 3 种浮选药剂对细菌活性的抑制能力从小到大为: 丁基醚醇, 乙基黄药, 丁胺黑药。

b. 未脱药和脱药后采用铁闪锌精矿浸出 35 d 后, Zn 的浸出率分别为 61% 和 92%。

参考文献:

[1] 杨显万, 邱定蕃. 湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
YANG Xian-wan, QIU Ding-fan. Hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1998.

[2] 魏德州. 资源微生物技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996.
WEI De-zhou. Technology of Resource & Bacteria[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1996.

[3] 《浸矿技术》委员会. 浸矿技术[M]. 北京: 原子能出版社, 1994.
Committee of《Leaching Technology》. Leaching Technology[M]. Beijing: Atom Energy Press, 1994.

[4] 童 雄. 微生物浸矿的理论与实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996.
TONG Xiong. Theory & Practice of Bioleaching[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1996.

[5] SOMASANDLAN P. 矿物加工中的生物药剂的应用[J]. 崔洪山, 译. 国外金属矿选矿, 2000, (11): 10-12.
SOMASANDLAN P. Practice of Bioengineering Reagents in Mineral Processing[J]. CUI Hong-shan, translates. Flotation of Metal ores in Foreign Countries, 2000, (11): 10-12.

[6] BRIERLY J A, BRIERLEY C L. Present and Future Commercial Applications in Biohydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(3): 233-239.

[7] HALLBERG K B, JOHNSON D B. Biodiversity of Acidophilic Prokaryotes[J]. Adv Appl Microbiol, 2001, 49(4): 37-84.

[8] LOON H Y, MADGWICK J. The Effect of Xanthate Flotation Reagents on Bacterial Leaching of Chalcopyrite by *Thiobacillus Ferrooxidans*[J]. Biotechnol Lett, 1995, 17(4): 997-1000.

[9] WANG Jun, HU Yue-hua, QIU Guanzhou. Mechanism of Silver-influenced Bacterial Leaching of Chalcopyrite, Pyrite and a Copper Ore[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2000, 10(S1): 71-76.

[10] ZHANG Za-hai, QIU Guanzhou, HU Yue-hua. UV-induced Mutagenesis of Oxidation Activity of Ferrous Ion of *Thiobacillus Ferrooxidans*[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2001, 11(5): 795-799.

[11] RUBIO A, GARCIA F F J. Bioleaching Capacity of an Extremely Thermophilic Culture for Chalcopyritic Materials[J]. Miner Eng, 2002, 15(9): 689-694.

[12] NATARAJAN K A. Effect of Applied Potentials on the Activity and Growth of *Thiobacillus Ferrooxidans*[J]. Biotechnology & Bioengineering, 1992, 39(6): 907-913.

[13] BOON M, SNIJDER M, HANSFORD G S. Oxidation Kinetics of Zinc Sulphide with *Thiobacillus Ferrooxidans*[J]. Hydrometallurgy, 1998, 48(2): 171-186.