

含砷硫化矿的细菌浸出^①

周 峨, 刘中华, 陈 雯

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南昆明 650093)

摘要 在参考国内外大量文献的基础上, 较系统地介绍了氧化亚铁硫杆菌的特征、培养地、氧化机理, 同时也论述了氧化亚铁硫杆菌用于处理含砷硫化矿的原理和影响因素。

关键词: 氧化亚铁硫杆菌; 氧化浸出; 含砷硫化矿

中图分类号: TF521⁺.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2001)06-121-04

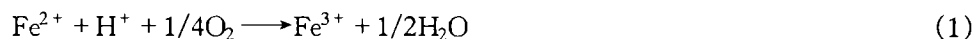
0 前 言

细菌浸出硫化矿特别是铜矿和难处理金矿在许多国家已经得到了广泛的研究和实践, 因为相对于加压氧化、焙烧氧化等预处理工艺, 细菌氧化的成本相对较低, 具有较好的经济效益. 加拿大巨人湾公司曾委托赖特工程有限公司进行了日处理 1000t 矿石的生物浸出(槽浸)的工业化可行性研究, 结果表明生物浸出总费用为 2310 万美元, 常规焙烧法为 2620 万美元, 加压氧化法为 3390 万美元^[1]. 可见在某些特定矿石的处理方面细菌浸出更具有突出优势. 处理含砷硫化矿一般采用氧化亚铁硫杆菌.

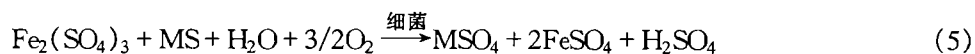
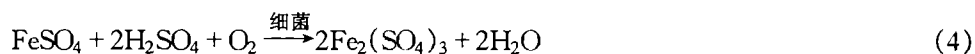
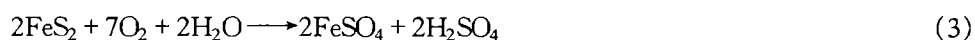
1 菌种特征、培养及氧化机理

1.1 氧化亚铁硫杆菌的特征介绍

氧化亚铁硫杆菌(Thiobacillus Ferrooxidans)是生物湿法冶金过程主要的浸矿菌种. 1947年, 柯玛尔(Colmer)和亨凯里(Hinkle)首次从硫化矿酸性矿坑水中分离得到氧化亚铁硫杆菌^[2], 其广泛分布在温泉、火山裂缝、金属硫化矿和煤矿的酸性矿坑水中, 具有中等亲热性, 最适宜的生长温度为 20~25℃^[3]. 这种菌系短杆菌, 尺寸为 0.3~0.5×1.0~2.0μm, 不须外供有机物质, 靠氧化二价铁、元素硫以及还原态的化合物等来获得生命过程所需的能量, 吸收空气中的 CO₂、O₂ 以及其他无机物, 如铵、钾、钙盐等合成自身的细胞组织, 进行自营生长繁殖, 是一种化能自养菌, 嗜酸性, 在酸性溶液中(pH=1.8~2.5), 氧化亚铁硫杆菌在氧化溶液中 Fe²⁺ 离子的能力很强, 据称比空气自然氧化快 1 000 倍^[4]. 其代谢反应为^[5]:



当 pH 值在 2.5 时, 菌体对铁的氧化活性最强, 随 pH 值的提高, 对铁的氧化活性急剧降低, 至 pH 值为 4 时菌体基本失去了对铁的氧化活性. 因此, 有人提出氧化亚铁硫杆菌的适宜繁殖温度为 30℃, 适宜 pH 值为 2.5~3.8^[6]. 李建设提出^[7] 矿山酸性水的形成是硫和硫化物在水、空气和细菌的作用下氧化水解, 发生了一系列的化学反应及细菌参加的生化反应, 其反应式为:



① 收稿日期: 2001-03-12;

第一作者简介: 周峨, 女, 1976 年生, 99 级硕士研究生. 研究方向: 湿法冶金.

式中:MS为金属硫化矿物,MSO₄为硫酸盐.

由于氧化亚铁硫杆菌的这种代谢特点,人们利用它来浸出金属硫化矿,在硫化矿细菌浸出过程中,金属的溶解速率与细菌的生物量(biomass)有关.

1.2 氧化亚铁硫杆菌的培养地

氧化亚铁硫杆菌的培养地可以有多种方式,一般来说,硫酸铵、氧化剂、磷酸氢钾类物质、二价铁离子Fe²⁺等是必需的.自然影响因素主要有温度、湿度、海拔高度、矿石中的毒性成分和抑制成分等.此外,矿石粒度、矿浆浓度、搅拌和充氧条件、细菌菌种的选择及其适应时间等,也影响氧化亚铁硫杆菌试验的成败.而且营养物质的用量也直接关系到细菌氧化浸出的经济成本.

氧化亚铁硫杆菌的代表培养地是9K培养地,氧化亚铁硫杆菌在9K培养地中的生长繁殖过程经历诱导期、缓慢期、指数期、稳定期和衰亡期.其组成如表1:

表1 9K培养地的组成(g/t)^[1]

(NH ₄) ₂ SO ₄	3.0
KCl	0.1
K ₂ HPO ₄	0.5
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.5
Ca(NO ₃) ₂	0.01
FeSO ₄ ·7H ₂ O	44.78
pH	2.0

表2 细菌浸出的最佳条件

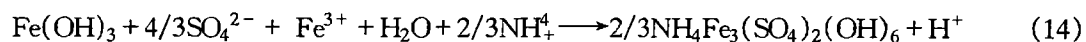
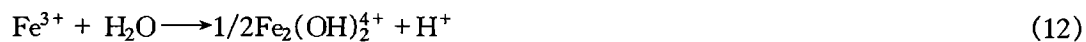
参数	最佳条件
温度	28~55℃
pH	1.9~2.6
Eh	>500mV
Fe ²⁺	3~8g/L
K ₂ HPO ₄	0.5g/L
空气中的CO ₂	0.2%(体积比)
O ₂	充气较好

由此表可以看出,9K培养地完全不含有有机物,培养地的pH通过加入稀硫酸调节到2~2.5的范围.此外,培养时要振动或者通气,做到能和空气充分接触,空气中的二氧化碳是氧化亚铁硫杆菌的碳素源,氧是最终的电子受体.在9K培养地的组成中,二价铁离子Fe²⁺是氧化亚铁硫杆菌的能源.

也有人认为,氧化亚铁硫杆菌浸出的最佳条件如表2所示:

从表2可以看出,此培养地也完全不含有有机物.

氧化亚铁硫杆菌在9K培养地的培养过程中,溶液的pH值随时间延长呈下降趋势,在细菌生长进入稳定期后,pH下降到2.0左右,这是由于Fe²⁺被细菌氧化为Fe³⁺后,Fe³⁺又发生连续的水解反应,生成了Fe(OH)₃沉淀物,可以认为主要的化学反应有:



1.3 氧化亚铁硫杆菌氧化机理

由上述反应式(1)可知,Fe²⁺被细菌氧化为Fe³⁺,分子氧O₂作为电子受体.在将电子由Fe²⁺递送至氧的过程中,菌体中各种细胞色素都起着重要的作用,每种细胞色素都具有特定的氧化-还原电位.电子由细胞色素c向分子氧递送过程中发生了氧化性磷酸化作用,形成三磷酸腺苷(ATP),电子转移所释放的能量便贮存在ATP中,Fe²⁺氧化过程电子传递示意如图1所示^[8,9]

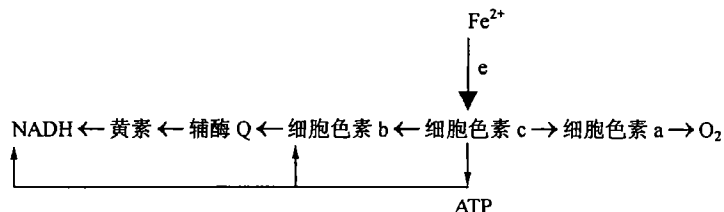
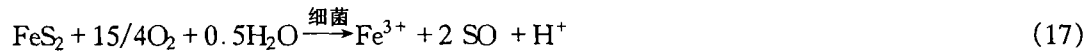
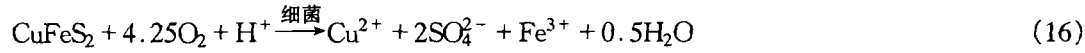


图1 氧化亚铁硫杆菌氧化Fe²⁺时电子的输送途径

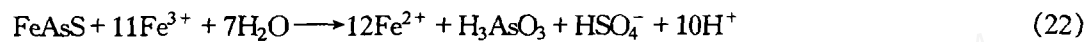
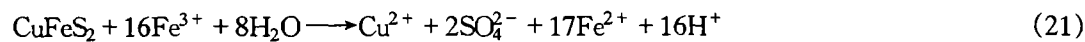
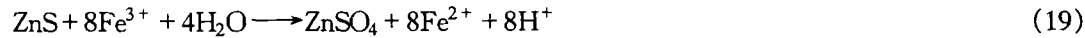
张英杰、杨显万提出^[10]硫化物的细菌浸出机理包括三种:

(1) 直接细菌氧化,如:



在这类反应中细菌起催化作用,电子受体还是 O_2 .

(2) Fe^{3+} 氧化硫化物的化学氧化



(3) 原电池反应

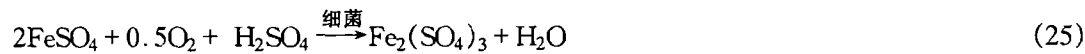
在同一电解质溶液中的两种不同硫化物紧密接触,若二者电位不等,则组成原电池,电位高者为正极发生还原反应,电位低者为负极发生氧化反应.这里直接充当氧化剂的依然是 Fe^{3+} 或 O_2 ,其化学反应式与(2)相同.

童雄从活化能角度探讨了细菌养活硫化物的机理^[11],即细菌养活硫化物能显著降低浸矿反应的活化能,增加活化分子数和百分数,从而显著加快浸矿反应的速度.

2 氧化亚铁硫杆菌脱砷原理及影响因素

2.1 氧化亚铁硫杆菌脱砷原理

氧化预处理含砷金矿多采用氧化亚铁硫杆菌,它具有良好的氧化黄铁矿和毒砂(FeAsS)的能力.其间接氧化机理是:细菌吸收 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} 的化学能而生长,高铁离子作为强氧化剂,能把毒砂中的砷从 -1 价氧化为 +3(或 +5)价,同时 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} ,硫也被氧化为硫酸,过程的总反应式为^[12]:



毒砂矿物既能被氧化亚铁硫杆菌直接氧化分解,又能被这种微生物氧化硫化物后形成的代谢产物即硫酸高铁酸性溶液氧化溶解,氧化溶解的结果,毒砂中的砷便以砷酸(H_3AsO_4)(中间可能还有亚砷酸 H_3AsO_3)转入溶液,再经固液分离而除去砷.

根据试验数据分析,当有细菌参与反应时,在同样的时间内,脱砷率比无菌者高 1.5 倍^[13],因为一方面氧化亚铁硫杆菌能直接氧化毒砂,另一方面细菌也可以氧化被还原为亚铁的硫酸高铁,即当有细菌存在时,介质中硫酸高铁氧化剂的量远远多于单用硫酸高铁的量,因而可将毒砂不断氧化分解.

2.2 影响脱砷的几个因素

一般研究认为^[14],细菌氧化含砷硫化矿物的效果,一是与浸出剂中初始细菌数及 Fe^{3+} 浓度密切相关,同时还必须考虑氧化处理物料的矿物学特征.可以分以下几点来说明:

(1) 采用细菌氧化时,初始细菌数应该在 $\geq 5 \times 10^6$ cells/mL,才能在较短时间较充分地除去砷;

(2) 菌液中 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度不同,对脱砷效果影响较明显, Fe^{3+} 浓度一般需 7~8g/L,当在 7.3g/L 以上时,脱砷率达到 90% 以上;

(3) 精矿粒大小在一定程度上是决定脱砷程度的极关键因素. 精矿粒度细, 细菌或其代谢产物与精矿中的毒砂、黄铁矿接触密切, 易快速充分地氧化分解这些硫化矿物;

(4) 精矿含砷量的高低(可以矿浆浓度表示)也是细菌氧化除砷的一项重要条件. 矿浆浓度固定时, 精矿中含砷量高的, 脱砷率低一些, 反之, 脱砷率就较高;

(5) 浸出时间长短是影响细菌氧化除砷的另一个重要因素, 一般浸出处理时间需要5~6天.

3 结论

综上所述, 将细菌应用于浸出高砷硫化矿, 无论是从反应机理还是从反应的影响因素方面, 已经有了很多种说法, 而目前国内从事这项工作的主要有中科院化冶所、微生物研究所、中南大学等几家单位, 采用细菌浸出的主要是金矿中含量较高的砷, 但是对高砷硫化铜矿的除砷研究报道很少, 根据云南省的实际情况, 把我省出产的高砷硫化铜矿利用细菌浸出并将砷综合利用, 将会是一个切实可行的研究方向, 且有良好的经济及环保价值, 会有十分光明的发展前景.

参考文献:

- [1] 童雄, 钱鑫. 氧化铁硫杆菌的特征、培养基及强化氧化浸出的措施[J]. 云南冶金, 1996, (2): 24~27.
- [2] Berry V K, Murr L E, In: Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena[C], Edited by Murr L E and Torma A E, 1978, 104.
- [3] Arpad E. Torma. 生物湿法冶金现状和未来的挑战[J]. 国外金属矿选矿, 1990(19): 1~7.
- [4] 刘永寿. 浅谈浸出(细菌浸出)—萃取—电积提铜工艺[J]. 有色金属设计, 1995(4): 66~72.
- [5] 柳建设, 邱冠周等. 氧化亚铁硫杆菌生长过程中铁的行为[J]. 湿法冶金, 1998(6): 29~31.
- [6] 细菌浸出在采矿工业中的应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993, 98.
- [7] 李建设. 细菌在矿山酸性水形成和治理中的作用[J]. 矿冶, 1994(3): 32~35.
- [8] 斯塔尼尔 R. Y. 著, 微生物世界翻译组译, 微生物世界[M], 北京: 科学出版社, 1983, 143~147.
- [9] 柳建设, 邱冠周, 王淀佐. 湿法冶金, 1997(3): 1~3.
- [10] 张英杰, 杨显万. 硫化矿细菌浸出机理[J]. 有色金属, 1997(11): 39~43.
- [11] 童雄, 郭学君等. 从活化能角度探讨细菌氧化硫化矿的机理[J]. 有色金属, 1998(5): 77~80.
- [12] 毛在砂, 李希明等. 微生物脱砷预处理难冶金含砷金矿提金的研究[J]. 化工冶金, 1996(8): 200~204.
- [13] 裘荣庆. 银金混合精矿中砷的细菌脱除[J]. 黄金, 1991(6): 24~28.
- [14] 裘荣庆. 含砷金精矿细菌氧化预处理[J]. 有色金属, 1991(3): 72~77.

The Bioleaching of Arsenic - Bearing Sulfide

ZHOU E, LIU Zhong-hua, Chen Wen

(The Faculty of Materials and Metallurgical engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract Features, culture and oxide mechanism of the thiobacillus ferrooxidans are systemically introduced in this paper. The principle and affective factors in the processing of the arsenic - bearing sulfide are also discussed.

Key words: thiobacillus ferrooxidans; bioleaching; arsenic - bearing sulfide