

布氏酸菌浸出紫金山铜矿过程特性

李聪颖¹, 孟春¹, 林晖¹, 陈首卿¹, 孙洁¹, 郭养浩¹, 邹来昌²

(1. 福州大学生物工程系, 福建 福州 350002; 2. 福建紫金矿业股份有限公司, 福建 上杭 364200)

摘要:研究了布氏酸菌浸出紫金山铜矿过程的特性. 考察了初始 pH、接种量和矿浆浓度对浸出率的影响, 表明布氏酸菌浸出的最佳操作条件为 pH 2.0、接种量 10%、矿浆浓度 5%. 探讨了布氏酸菌的浸出机理, 紫金山铜矿的浸出是细菌直接氧化和 Fe^{3+} 化学氧化复合作用的结果. 布氏酸菌 (65°C) 对紫金山铜矿的浸出能力强, 是氧化亚铁硫杆菌(31) 的 1.7 倍, 具有良好的工业应用前景.

关键词:生物浸出; 布氏酸菌; 嗜酸嗜热菌; 紫金山铜矿

中图分类号: TF803.21; Q93 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2004)06-0519-06

1 前言

经过常年开采, 高品位矿石逐年枯竭, 开发针对低品位矿石和难浸出矿石的处理技术, 已成为综合利用矿产资源和环境保护的重要研究课题. 传统的冶矿工艺(如焙烧法和加压浸出法), 投资大、能耗高、金属回收率低且环境污染极严重, 难以应用于低品位和难浸出矿石. 而细菌浸矿技术因其投资省、浸出率高、污染少, 显示出重要的应用价值.

利用常温菌, 如氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*, 简称 T.F 菌), 从金属硫化矿中提取铜、金、铀等贵金属的研究工作已有较多的报道^[1,2]. 常温菌生物浸矿速率慢, 浸矿周期长^[3]. 由于硫化矿氧化是放热反应, 生物浸出过程会产生大量的热, 浸堆温度可达 50~80°C^[4], 此时常温菌活性受到很大抑制. 而近年来的研究^[5]表明, 嗜酸嗜热菌在较高温度条件下具有比常温菌更高的氧化金属硫化矿的能力, 不仅可以提高氧化速度, 大大缩短浸出周期, 还可节省常温菌反应系统的冷却需求. 嗜热菌的应用已成为湿法冶金领域的研究热点之一. 国内对嗜酸嗜热菌的研究起步较晚, 采用布氏酸菌浸出镍铜硫化矿^[6]和适度嗜热氧化硫及氧化亚铁细菌在难处理铜精矿浸出中的应用^[7]已有报道. 本工作研究嗜酸嗜热的布氏酸菌(*Acidianus brierleyi*, 简称 A.B 菌)对福建紫金山铜矿的生物浸出过程特性.

2 材料与方法

2.1 矿物

实验矿物为福建紫金山铜矿, 颗粒大小为 20~70 μm .

矿石中金属矿物主要为黄铁矿、兰辉铜矿、铜兰、辉铜矿、块硫砷铜矿, 其次为硫砷铜矿、黄铜矿、斑铜矿、方铅矿、闪锌矿等, 非金属矿物主要为石英、碎屑石英、地开石、明矾石, 伴有少量绢云母、长石、高岭土、绿泥石、绿帘石等.

金属矿物多呈脉状、细脉状、细脉浸染状、条带状、斑杂状构造产出, 大部分铜矿物嵌布粒度粗大. 原矿化学元素组成见表 1.

收稿日期: 2003-11-24, 修回日期: 2003-12-15

作者简介: 李聪颖(1978-), 男, 福建省厦门市人, 硕士研究生, 生物化学与分子生物学专业, 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.

表1 紫金山铜矿主要元素组成
Table 1 Composition of Zijin copper ore

Components	Cu	Au	Ag	S	As	Fe	Pb	Zn	SO ₃
Content(%)	0.49	0.18g/t	6.50g/t	2.58	0.035	3.86	0.01	0.02	3.74
Components	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	TiO	Mo	Co
Content(%)	73.62	0.074	8.74	1.03	0.0084	0.0055	0.18	0.002	0.0024

2.2 菌种和培养基

嗜热布氏酸菌(A.B 菌)为本所保存菌种. 保存菌株经多次转接至含 1%紫金山铜矿粉为唯一能源的培养基中进行筛选和驯化后, 作为浸矿菌株. 预培养 7 d 后, 用于后续浸矿实验.

A.B 菌培养基组成为(g/L)^[4]: (NH₄)₂SO₄ 3.0, KCl 0.1, K₂HPO₄ 0.5, MgSO₄·7H₂O 0.5, Ca(NO₃)₂ 0.01, 酵母膏 0.2, 矿粉 2.0, 蒸馏水 1000 mL.

2.3 生物浸矿实验

称取 2 g 铜矿粉加入 90 mL 浸矿培养基中, 待 pH 稳定后进行生物浸矿实验. 取在含 1%矿粉的培养基中预培养 7 d 的菌液, 按 10%(φ)接种. A.B 菌生物浸矿条件为 pH 2.0, 65°C, 摇床转速 120 r/min. T.F 菌浸矿温度为 31°C, 采用 9 K 培养基, 其余培养条件同 A.B 菌.

配制培养基, 灭菌后移至 250 mL 摇瓶. 实验前记录液面位置, 置于摇床恒温培养. 用蒸馏水补充蒸发的水分, 用稀硫酸和 NaOH 调节 pH, 定期取样分析 Cu²⁺浓度和细菌浓度.

2.4 分析方法

pH 和 *Eh* 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. 溶液中 Cu²⁺浓度用 Cu-EDTA 分光光度法和原子吸收光谱法(ABS)测定(WFX-110, 北京瑞利). 矿渣表面铜相对含量用 X 射线荧光光谱法测定(Magix PW2424, PHILIPS), 以 Cu, Fe, S, Al, As, K, Pb, Si, Sr, Ti 的相对含量表示. 矿石表面形态用扫描电镜观察(XL30 ESEM-TMP, PHILIPS-FEI).

3 结果与讨论

3.1 A.B 菌生长特性和生物氧化特性

A.B 菌为兼性嗜热自养菌, 能氧化亚铁离子、元素硫和还原态硫, 并可利用一些简单的有机基质为能源^[3]. 其生长最适温度 65~70°C, 最适 pH 1.5~2.0.

在本实验的接种量条件下, A.B 菌生长的延迟期较短. 在紫金山铜矿液中游离细菌浓度可达 (4.5~6.0)×10⁷ mL⁻¹(图 1). 随着 A.B 菌菌体浓度的增加, 2 d 左右浸出液中的 Cu²⁺浓度可达最高值, 之后基本稳定.

在 A.B 菌浸矿过程的前 5 d, pH 和 *Eh* 均比较稳定(在 pH 2.0, *Eh*=320 mV 左右小幅振荡), 至第 5 d 后随着黄钾铁矾沉淀的生成(产酸过程), pH 略有下降(pH 1.81, *Eh*=317 mV). A.B 菌浸出过程 pH 和 *Eh* 基本稳定, 可有效地降低生物浸出过程中的酸耗量, 具有良好的工业应用前景.

实验结果表明(图 1), T.F 菌对紫金山铜矿的浸出率低, 浸出周期长, 在 7 d 内铜离子浸出量仅为 0.059 g/L; 而 A.B 菌浸出率则相当高, 浸出周期仅为 2~3 d, 第 2~3 d 浸出液中铜离子可达 0.1 g/L(接近理论完全浸出量 0.098 g/L), 是同期 T.F 菌浸出量的 1.7 倍.

3.2 A.B 菌对紫金山铜矿的浸出机理

浸矿菌株对矿物浸出主要有直接作用和间接作用两种途径. 直接作用是指细菌与矿物表面接触, 侵蚀破坏矿物的晶格, 将金属硫化物氧化为金属离子和高价态硫. 间接作用是指矿石在细菌代谢过程中所产生的硫酸高铁在硫酸作用下发生化学溶解作用. 不同矿物、不同菌种和不同浸矿条

件, 哪种作用起主导作用尚无定论。

为研究 A.B 菌在 pH 2.0 及 65°C 条件下直接作用和间接作用的权重比例, 设计了 4 组对照实验: (1) 无菌空气酸浸体系; (2) A.B 菌浸出体系; (3) A.B 菌和 0.15% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 复合浸出体系; (4) 0.15% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浸出体系。

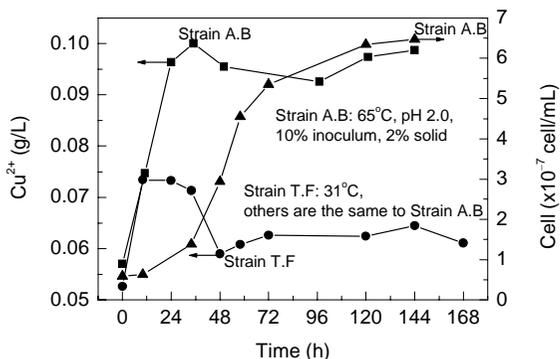


图 1 A.B 菌和 T.F 菌对紫金山铜矿浸出速率的比较
Fig.1 The comparison of bioleaching rate of Zijin copper ore by strain A.B and strain T.F

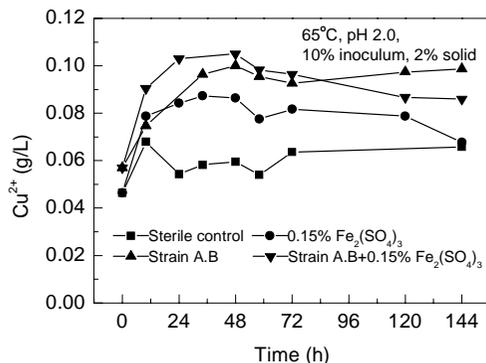


图 2 不同浸出体系下铜浸出量随时间的变化
Fig.2 Leached copper conc. as a function of time in different leaching systems

图 2 表明无菌空气酸浸情况下, 铜离子浓度基本不变. A.B 菌单独浸出体系, 在浸出 2 d 时铜浸出量达到理论完全浸出量 0.098 g/L; 复合浸出体系的浸出速度略高于单独 A.B 菌体系, 24 h 时浸出量即达理论完全浸出量; 单独 0.15% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浸出体系具有一定程度的浸出效果; 复合浸出体系和单独 0.15% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浸出体系的后期都观察到 Cu^{2+} 浓度下降的现象, 可能是外加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 致使铁离子浓度过大, 形成铁矾复合物沉淀影响所致. 本系列实验表明, 紫金山铜矿的 A.B 菌浸矿过程, Cu^{2+} 的浸出是细菌直接氧化作用和 Fe^{3+} 间接作用复合作用的结果, 在处理 10 h 时, 细菌直接氧化速率与 Fe^{3+} 化学氧化速率之比约为 5:9.

Fe^{3+} 化学氧化作用与微生物氧化作用的权重在很大程度上取决于处理矿石的化学组成与结构及处理条件. 本实验中, Fe^{3+} 化学氧化作用所占比例较大, 可能是因为紫金山铜矿中的铜主要以兰辉铜矿、铜兰形式存在, 属易浸出的铜矿. 而在难浸出矿石的处理中, A.B 菌浸矿的优势得到凸显, 生物直接氧化速率明显高于 Fe^{3+} 氧化速率. Konishi 等^[8]用 A.B 菌浸出黄铜矿时, 发现浸出过程 A.B 菌的直接作用占优势, 而 Fe^{3+} 化学作用可忽略; 作者在用 A.B 菌处理难浸出的梅州黄铜矿时, 观察到单独 Fe^{3+} 氧化作用的浸出量仅占总铜浸出量的 16% (另文发表).

3.3 影响紫金山铜矿浸出速率的因素

3.3.1 pH 的影响

在 pH 1.0~2.5 范围内考察了 pH 对铜浸出率的影响, 结果见图 3. A.B 菌在 pH 2.0 时对铜矿的浸出效果最好, pH 1.5 时浸出效果接近 pH 2.0 时, pH 1.0 时较差, pH 2.5 时的浸出效果最差. 镜检结果表明, 在 pH 2.0 和 1.5 的条件下, A.B 菌培养 2 d 后, 细菌浓度可达 $4.5 \times 10^7 \text{ mL}^{-1}$, 而 pH 1.0 和 2.5 的条件不利于菌体生长, 在 3~4 d 后才可观察到少量菌. 在生物浸矿过程中, 浸矿微生物的良好生长是获得高浸出速率的关键因素.

3.3.2 接种量的影响

在 5%~20% 范围内研究了接种量对浸出率的影响. 实验表明, 采用适当的接种量, 可有效加

快 A.B 菌的生长速率. 随着接种量的增大, 前期 A.B 浸矿速率也增大; 接种量超过 15% 后, 增大的效果不明显. 考虑到种子液培养成本, 10% 为较优的接种量(图 4).

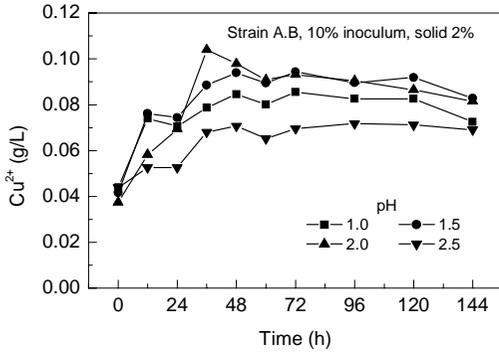


图3 pH对铜浸出量的影响
Fig.3 Effect of pH on leached copper concentration

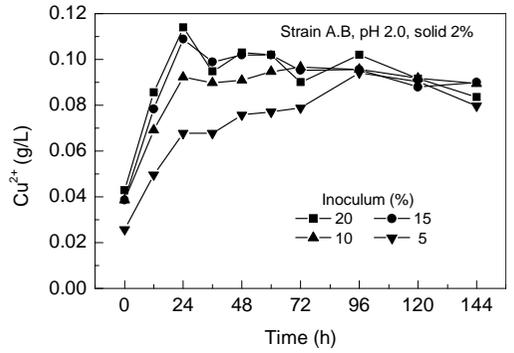


图4 接种量对铜浸出量的影响
Fig.4 Effect of inoculum on leached copper concentration

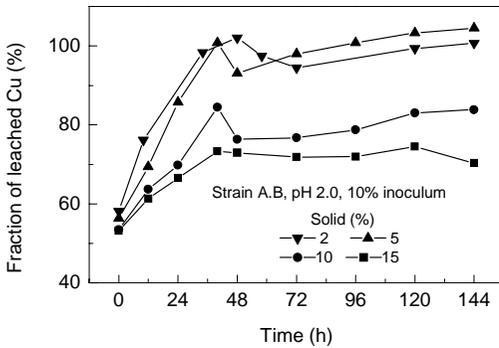


图5 矿浆浓度对铜浸出率的影响
Fig.5 Effect of solid conc. on fraction of leached Cu

3.3.3 矿浆浓度的影响

不同矿浆浓度对浸出率的影响结果见图 5. 在较高矿浆浓度下, 振荡培养产生的对细菌的剪切力较大, 不仅使细菌难以吸附至矿物表面, 也易使细菌的细胞壁受到损伤^[9]. 实验表明, 在保持高浸出率的前提下, A.B 菌处理紫金山铜矿的最佳矿浆浓度为 5%.

取生物浸矿 10 d 的培养液, 分别用 EDTA 显色法和原子吸收光谱法(ABS)测定上清液中 Cu^{2+} 浓度. 两种测定方法所得的浸出率(表 2)基本一致. 在接种量 10%, pH 2.0, 65°C, 矿浆浓度 2%~5% 的条件下, A.B 菌的浸出率高达约 90%.

表 2 不同矿浆浓度时的铜浸出率

Table 2 Fraction of leached copper after bioleaching with different solid concentrations (%)

Fraction (%)	Method of measurement	
	EDTA	ABS
2	88.27	91.84
5	99.49	91.84
10	82.24	73.67
15	62.72	57.14

Note: Leaching condition was similar to that of Fig.5, leaching time was 10 d.

3.4 浸出前后矿石表面形态和组成的变化

采用扫描电镜观察矿物表面形态, 生物浸矿处理后矿石表面受到严重侵蚀, 原矿粉结构被大量破坏, 粒度变小(图 6), 浸矿前后矿粉质量从 2 g(2%矿浆)减少至 1.54 g.

根据浸矿前后矿粉质量和矿渣中不同元素含量(表 3)进行计算, 发现生物浸矿处理紫金山铜矿

的过程主要是矿粉中的铜被 A.B 菌大量浸出,而 Fe 浸出量相对较少(浸出量 0.18 g/L),Cu 和 Fe 的浸出特性与原矿矿石结构和组成有关.在矿浆浓度 2%和 5%的条件下,铜浸出率高达 90%以上.以基本无浸出的 Si 为基准,随着矿浆浓度的增大,矿渣中残留的 Cu 量也越大,矿渣表层元素分析结果(表 3)与浸矿液中 Cu^{2+} 浸出率的分析结果(图 5)一致.

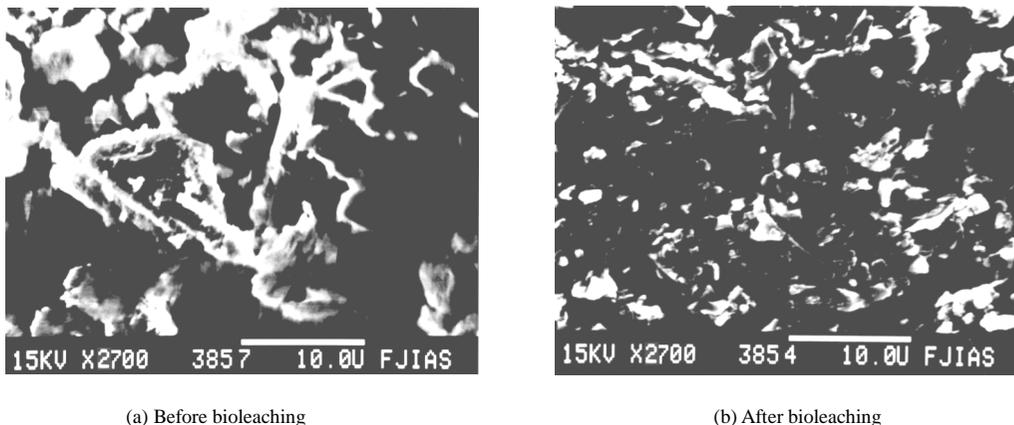


图 6 浸出前后矿石表面形态的变化

Fig.6 Difference of concentrate surface states before and after bioleaching

表 3 X 射线测定矿粉表面组分的相对含量

Table 3 Respective percentages of composition of concentrate surface by XRD (%)

Element	Before bioleaching	After 10 d bioleaching		
		2%	5%	10%
Cu	3.38	0.305	0.38	0.609
Fe	11.9	14.3	14.041	13.172
S	11.3	11.1	10.748	11.663
Al	11.5	10.1	8.364	9.4
As	0.195	0.104	0.199	0.214
K	4.00	5.95	5.304	4.668
Pb	0.239	0.198	0.19	0.186
Si	56.7	57.3	59.778	59.29
Sr	0.0824	0.0597	0.093	0.093
Ti	0.701	0.625	0.903	0.705

4 结论

(1) 布氏酸菌(*Acidianus brierleyi*)对紫金山铜矿的浸出是细菌直接氧化和 Fe^{3+} 化学氧化复合作用的过程.

(2) A.B 菌生物浸矿的最佳条件为 pH 2.0, 65°C, 接种量 10%, 矿浆浓度 5%. 在该条件下, 经过 2 d 浸矿处理, 铜浸出率可达 90%以上.

(3) A.B 菌在 65~70°C 条件下浸矿能力强. A.B 菌对紫金山铜矿的铜浸出量是常温 T.F 菌的 1.7 倍, 显示了良好的工业应用前景.

参考文献:

- [1] 张广积, 方兆珩. 氧化亚铁硫杆菌浸出镍黄铁矿机理的初步分析 [J]. 过程工程学报, 2001, 1(4): 374-377.
- [2] Bevilacqua D, Leite A L L C, Garcia O, et al. Oxidation of Chalcopyrite by *Acidithiobacillus Ferrooxidans* and *Acidithiobacillus*

- Thiooxidans in Shake Flasks [J]. *Process Bio.*, 2002, 38: 587–592.
- [3] 张在海, 王淀佐, 胡岳华. 硫化矿细菌浸出的菌种选育研究进展 [J]. 有色金属(选矿部分), 2001, (5): 35–40.
- [4] Yasuhiro Konishi, Hirotugu Nishimura, Satoru Asai. Bioleaching of Sphalerite by the Acidophilic Thermophile *Acidianus brierleyi* [J]. *Hydrometall.*, 1998, 47: 339–352.
- [5] Gomez E, Ballester A, Gonzalez F, et al. Leaching Capacity of a New Extremely Thermophilic Microorganism, *Sulfolobus rivotincti* [J]. *Hydrometall.*, 1999, 52: 349–366.
- [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] 骆海朋, 杨秀山. 中度嗜热氧化硫细菌及中度嗜热氧化亚铁细菌在难处理铜精矿浸出中的应用 [J]. 湿法冶金, 2003, 22(2): 79–81.
- [8] Yasuhiro Konishi, Masahiko Tokushige, Satoru Asai, et al. Copper Recovery from Chalcopyrite Concentrate by Acidophilic Thermophile *Acidianus brierleyi* in Batch and Continuous-flow Stirred Tank Reactors [J]. *Hydrometall.*, 2001, 59: 271–282.
- [9] 姜成林, 徐丽华. 微生物资源开发利用 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001. 158.

Characteristics of Bioleaching of Zijin Copper Ore by *Acidianus brierleyi*

LI Cong-ying¹, MENG Chun¹, LIN Hui¹, CHEN Shou-qing¹, SUN Jie¹, GUO Yang-hao¹, ZOU Lai-chang²

(1. College of Biotechnology, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350002, China;

2. Fujian Zijin Mining Industry Co., Ltd., Shanghang, Fujian 364200, China)

Abstract: Characteristics of Zijin copper ore bioleaching by *Acidianus brierleyi* were studied. Experiments estimated the effects of initial pH, inoculum and solid concentration on fraction of leached copper, experimental data showed that the optimal operating conditions were pH 2.0, 10% inoculum and 5% solid concentrations. The mechanism of bioleaching of Zijin copper ore by *Acidianus brierleyi* was discussed, the bioleaching of Zijin copper ore by *Acidianus brierleyi* was the result of a complex process of direct microbial attack and chemical oxidation by the ferric iron. The bioleaching capability of *Acidianus brierleyi*(65°C) with the Zijin copper ore was strong, 1.7 times as high as that of *Thiobacillus ferrooxidans* (31%). *Acidianus brierleyi* has a promising perspective of industrial application.

Key words: bioleaching; *Acidianus brierleyi*; acidophilic thermophile; Zijin copper ore