

低品位黄铜矿生物氧化的研究

李雅芹 蔡文六 陈秀珠 钟慧芳

(中国科学院微生物研究所, 北京)

从黄铜矿矿床酸性矿水中分离得到的氧化亚铁硫杆菌 T-185, 类似于 *Thiobacillus ferrooxidans*, 用于直接溶浸低品位黄铜矿。

浸出液成分的变化 (Cu、Fe、pH) 与细菌的生长相关。用扫描电子显微镜 (配能谱分析) 直接观察了不同浸出时间细菌对矿石表面的附着作用, 细菌选择性地优先附着于硫化物相表面 (主要是黄铜矿 CuFeS_2 , 和黄铁矿 FeS_2); 附着的细菌量随时间而增加; 细菌生长速度及其对矿物的氧化速率与基质表面积有关, 并从数学上进行了讨论。

所得结果说明细菌能通过直接接触氧化作用从低品位黄铜矿中浸出铜, 但作用时间长, 作用机理尚待进一步研究。

黄铜矿 (CuFeS_2) 属于原生硫化铜矿物, 是主要的含铜矿物之一, 但又是较难溶浸的矿物。大量低品位铜矿石的开采和堆积, 使得生物方法处理矿石显得日趋重要, 对黄铜矿生物氧化的研究也就越来越引起重视^[1]。特别是近些年来, 已开始利用嗜热微生物浸出低品位黄铜矿的研究^[2-4]。国内至今未见这方面的报道。

我国江西某地是以黄铜矿为主的大型低品位铜矿, 本文初步报道了用氧化亚铁硫杆菌的菌株对低品位黄铜矿的直接生物氧化作用的结果。

材料和方法

(一) 菌种和培养基

细菌: 使用从该矿区采集的酸性矿水与所试矿样经富集培养后分离得到的 T-185 菌株, 类似于氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*)。

细胞悬液: 将一定菌龄的摇瓶培养物以 1—12,000 转/分离心 (日立 301 型离心机), 弃上清液, 用 pH2.0 酸化水洗 3 次, 得到菌体, 最后用无铁 (Fe^{2+}) 培养基稀释成一定细胞浓度。

分离、培养及浸矿用的培养基均为 pH2.0 的

Leathen 培养基^[5], 根据需要除铁或另加酸 (1:1 H_2SO_4)。

(二) 实验样品

本实验所用样品为某地大型低品位铜矿石, 成因上属于花岗斑岩铜矿 (简称样品 G) 和千枚岩铜矿 (简称样品 P)。主要金属矿物为黄铜矿、黄铁矿; 脉石矿物为长石、石英等。取自 A 矿区、B 矿区的样品分别称作 P-A、G-A、P-B、G-B。

样品的主要化学成分及铜矿物物相分析见表 1, 2 (系某铜矿分析资料)。

表 1 样品主要成分 (%)

Table 1 Main composition of the samples (%)

样 品 Samples	Cu	S	Fe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO
P-A	0.449	1.30	3.12	55.89	12.49	1.685	1.251
P-B	0.552	3.09	4.51	55.38	12.09	0.691	1.191
G-A	0.435	1.03	3.49	51.04	11.34	2.762	1.728
G-B	0.551	4.09	4.29	57.02	14.39	0.608	1.321

(三) 抛光片制备

将矿石样品切成近圆柱形, 直径约 0.6cm, 高为 0.5cm, 一面抛光, 超声波洗涤, 室温干燥备用。

本文于 1981 年 6 月 9 日收到。

表 2 含铜矿物物相分析

Table 2 Mineral phase analysis of the copper-bearing minerals(%)

样品 Samples	原生硫化铜 Primary copper sulphide	次生硫化铜 Secondary copper sulphide	氧化铜 Copper oxide	结合氧化铜 Combined copper oxide
P-A	0.424	0.0145	0.010	0.0045
P-B	0.462	0.0500	0.040	0.0050
G-A	0.409	0.0150	0.011	0.0010
G-B	0.498	0.0285	0.025	0.0035

光学显微镜下检查抛光片，选择含一定量金属矿物的光片。

(四) 浸出试验

浸出矿粉试验是将一定粒度(-200目,-325目)的样品 10—20g 加入 250ml 三角瓶中,并加无

铁 Leathen 培养基 90ml, 接种细胞悬液 10ml, 根据需要加 1:1H₂SO₄, 无菌对照瓶加 HgSO₄ (0.2%)。置于 28—30℃, 旋转式摇床 (210 转/分) 振荡浸出或温箱中静置浸出。定期取样, 计数菌量, 测定溶液中铜、铁含量。

矿石抛光片浸出是将 8—10 颗抛光的样品放入 250ml 三角瓶中, 同时加入 90ml 无铁 Leathen 培养基 (pH2.0), 接种细胞悬液 10ml, 无菌对照瓶另外加 HgSO₄ (0.2%), 置于 28—30℃ 温箱静置浸出, 每周取样观察。

浸出过程中浸出液蒸发的水份用蒸馏水补充。

(五) 测试方法

细菌细胞计数的测定用血球计数器在显微镜下直接计数。

浸出液中铜浓度用极谱法测定 (国产 JP-1A

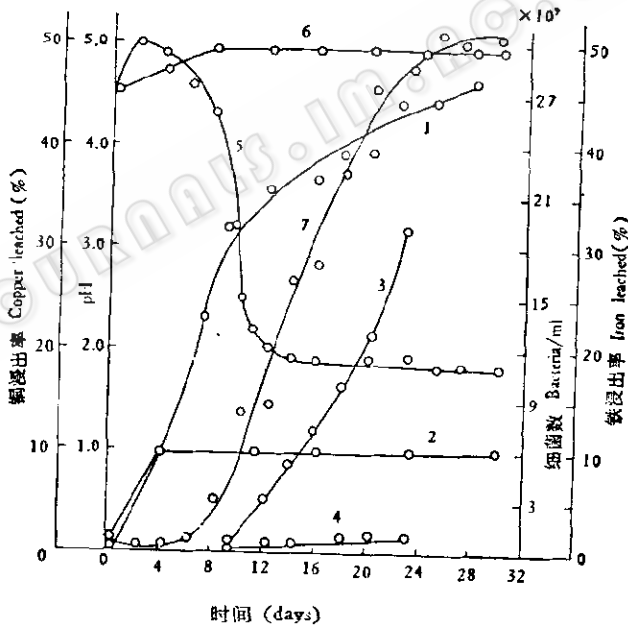


图 1 浸出液中菌量、铜、铁及 pH 变化 (P-B, -200 目, 振荡)

Fig. 1 Changes of bacteria, copper, iron and pH in leaching solution (P-B, -200 mesh, shaking)

1. 浸出的铜, T-185
Copper leached, T-185
2. 浸出的铜, 对照
Copper leached, control
3. 浸出的铁, T-185
Iron leached, T-185
4. 浸出的铁, 对照
Iron leached, control
5. pH, T-185
6. pH, 对照
pH, control
7. 细菌数
Bacteria counts

示波极谱仪)。铁浓度用重铬酸钾滴定法测定。酸度用国产精密 pH 试纸测定。

矿石光片表面观察和成分分析用扫描电子显微镜(日本, JSM-35, 配能谱装置)。

结果和讨论

(一) 细菌浸出过程溶液中的细菌数、铜、铁浓度及 pH 变化

样品 P-B, -200 目, 固液比 10%, 接种量 10%, 无铁培养基 100ml, pH 2.0, 加入矿粉后 pH 立刻升到 4.5, 浸出过程中不加酸, 振荡方式浸出。结果如图 1。由图可见, 细菌浸出液中 pH 的陡然下降及铜铁的大量释放与细菌的迅速繁殖是一致的。八天左右, 细菌生长进入对数期(细胞计数最后增加到 $3.0 \times 10^8/\text{ml}$), pH 值也开始明显降低, 并且迅速稳定在 2.0 左右, 而无菌对照瓶稳定在 4.9。经过四周时间, 无菌样品铜的浸出率为 9.8% 有菌样品为 46%, 为无菌对照的 4.7 倍。同样, 铁的浸出率也是八天左右开始随时间延长而增加。经过二十三天, 有菌样品铁的浸出率达 32%, 无菌对照仅 1.5%。从这些变化可以看到细菌在浸出金属过程中的直接作用。

(二) 耗酸试验及不同酸度下细菌浸铜效果比较

用粒度为 -200 目的矿粉, 振荡方式进行耗酸试验, 用 $1:1\text{H}_2\text{SO}_4$ 调节 pH 值, 使 pH 稳定在 2.0。以单位重量矿粉耗硫酸量的百分数表示耗酸量, 结果如表 3。由表可见 A 矿区样品比 B 矿区样品耗酸量大, 同一矿区的样品 G 型比 P 型耗酸量大, 耗酸量大的样品铜浸出率都较低。

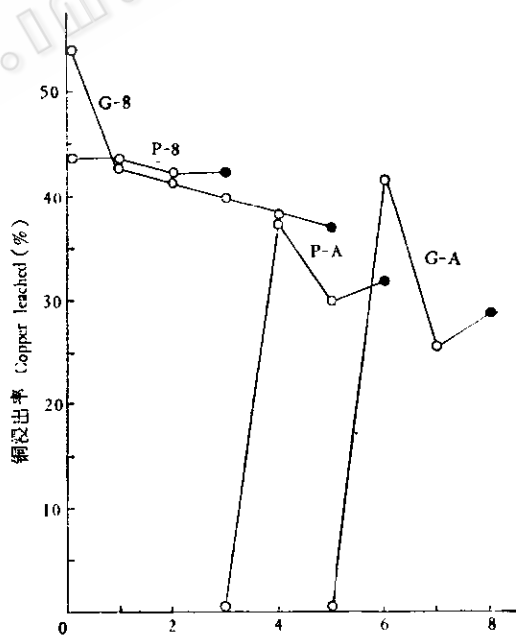
根据耗酸试验, 各样品中加入不同量的硫酸进行细菌浸出。样品粒度均为 -200 目, 每瓶中加 20g 矿粉, 100ml 无铁培养基, 振荡方式浸出。结果如图 2。由图可

表 3 样品耗酸结果

Table 3 Sulphuric acid consumption of the samples

样 品 Samples	耗硫酸量(%) Sulphuric acid consumption (%)	铜浸出率(%) Copper leached (%)
P-A	6	10.7
P-B	3	21.3
G-A	8	7.3
G-B	5	19.3

知加酸量大的样品, 铜的浸出率并不太高。对于 A 区样品, 加酸量为耗酸量的 2/3 时就得到最高浸出: 三周时间, P-A 为 37.6%, G-A 为 41.9%。对于 B 区样品, 不加酸就得到最高浸出率: 三周时间 P-B 为 44%, G-B 为 55.6%。两个矿区样品用细菌方法浸铜可以省酸 30—100%, 铜的浸出率可增加 50%。



硫酸 Sulphuric acid(%)

图 2 酸度对细菌浸铜的影响

Fig. 2 Effect of acidity on bacterial leaching of copper

● 各样品耗硫酸量(%)

Sulphuric acid consumption of samples (%)

这些结果表明，铜浸出率的高低并不取决于所加硫酸的量，而取决于细菌的存在与否，这也证实了细菌对矿石中金属硫化物的直接氧化作用。

(三) 样品粒度及浸出方式对细菌浸铜效果的影响

分别用粒度为 -200 目及 -325 目的矿粉 20g，固液比 20%，接种量 10%，振荡和静置两种方式浸出。实验结果是细粒度 (-325 目) 比粗粒度 (-200 目) 样品易于浸出，振荡方式比静置方式浸出效果好。例如样品 P-B，振荡方式浸出时，经过四周时间，粒度 -325 目的样品铜浸出率为 57%，而粒度为 -200 目的样品浸出率为 44.0%；八周时间，-325 目样品铜浸出率为 72%，-200 目样品铜浸出率才 56%。对于粒度相同的样品，例如 -200 目，静置方式，四周时间，铜的浸出率为 35%，八周时间为 40%，比振荡方式低 30% 左右(图 3、4)。

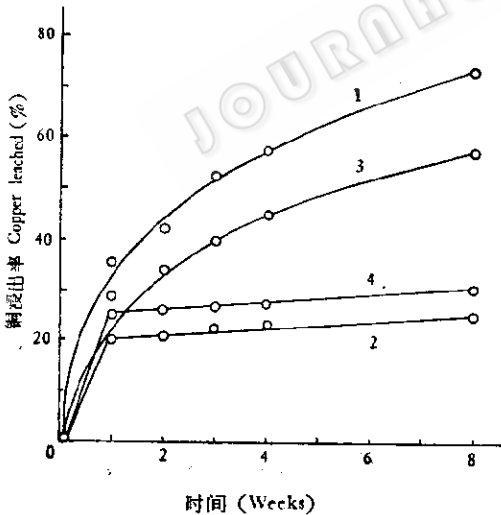


图3 粒度大小对细菌浸铜的影响

Fig. 3 Effect of particle size on bacterial leaching of copper

- 1. -325, T-185
- 2. -325, 对照 Control
- 3. -200, T-185
- 4. -200, 对照 Control

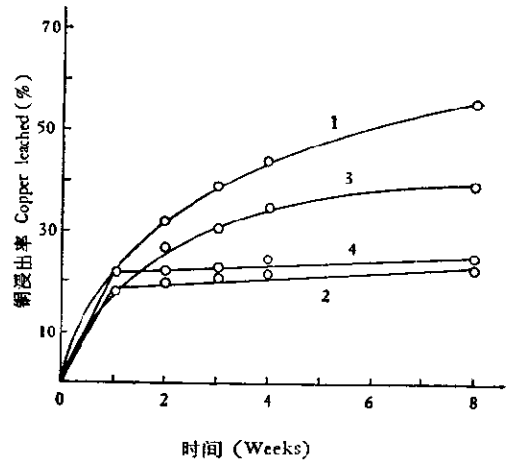


图4 不同浸出方式细菌浸铜效果比较 (P-B, -200 目)

Fig. 4 Comparison of efficiency of bacterial leaching of copper with different methods (P-B, -200 mesh)

- 1. 振荡 T-185 Shaking, T-185
- 2. 振荡, 对照 Shaking, control
- 3. 静置, T-185 Static, T-185
- 4. 静置, 对照 Static, control

一般说来，作用基质的粒度小，比表面积大，则有利于细菌与基质表面的接触，而且振荡方式又为细菌接触基质颗粒提供了更多的机会。因此，细粒度及振荡浸出方式都有利于细菌的作用，浸铜效果较好，这也可进一步证实细菌的直接作用。

(四) 细菌作用矿石光片的扫描电镜研究

用扫描电镜(配能谱分析)观察了细菌浸出过的矿石光片。发现细菌选择性附着在硫化物相上。如图 5，细菌密集的部位是黄铜矿(CuFeS₂)，而细菌分布稀疏的部位是长石类矿物(主要含 Si、Al、K)。并且细菌较集中在矿石的裂缝处(图 6)。还观察到随着浸出时间的延长附着在矿石表面上的细菌量也相应增加(图 7)，可是浸出液中细菌浓度随着时间延长而降低(图 8)，这种情况与矿粉(-200 目)浸出不一样(图 1)，与文献^[3]报道结果也不同。

据 Berry 等人报道，在细菌浸出抛光片

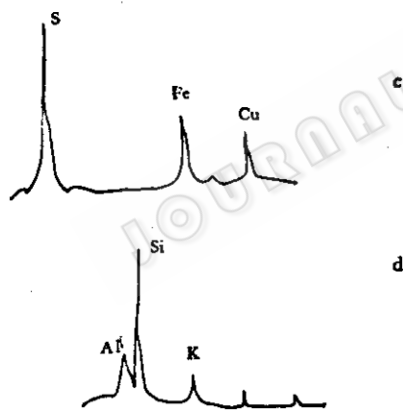
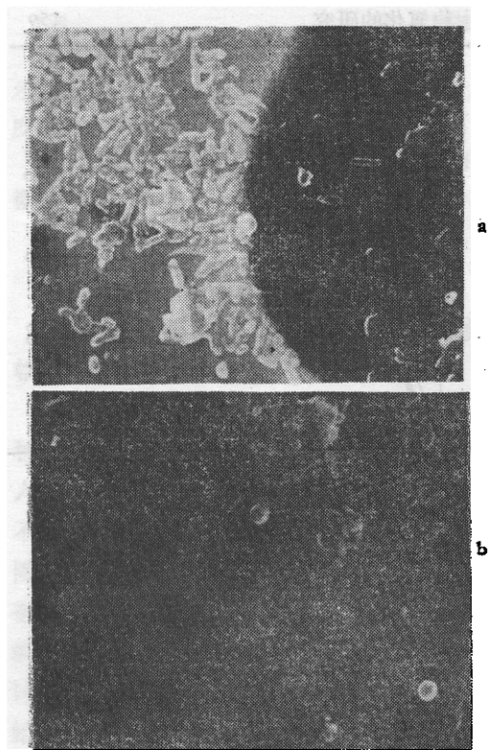


图5 矿石表面的扫描电子(二次电子)图象

Fig. 5 Scanning electron (secondary electron) micrograph of ore surface ($\times 3960$)

- (a) 细菌对黄铜矿 (CuFeS_2) (在左侧) 的选择性附着
Selective attachment of bacteria to chalcopyrite (CuFeS_2) (left)
- (b) (a) 区域中 FeK_α 特征X射线面扫描图象
 Fe K_α characteristic X-ray map of area in (a)
- (c) (a) 中左侧的X射线能谱, 示出富含 S-Fe-Cu
X-ray energy in the left part of (a) showing rich in S-Fe-Cu
- (d) (a) 中右侧的X射线能谱, 示出富含 Si-Al-K
X-ray energy in the right part of (a) showing rich in Si-Al-K



图6 矿石表面的扫描电子图象

Fig. 6 Scanning electron micrograph of ore surface

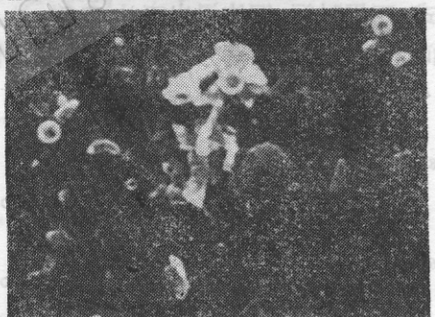
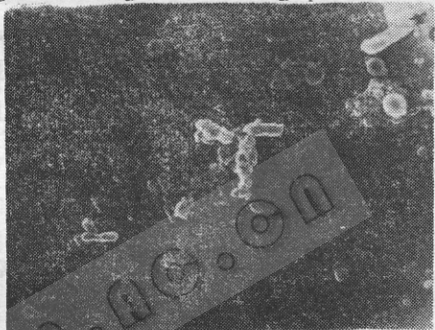


图7 不同时间细菌在黄铜矿相表面附着的扫描电子图象

Fig. 7 Scanning electron micrograph of attachment of bacteria to chalcopyrite phase during different periods

- a: 二周 2 weeks b: 五周 5 weeks
c: 六周 6 weeks

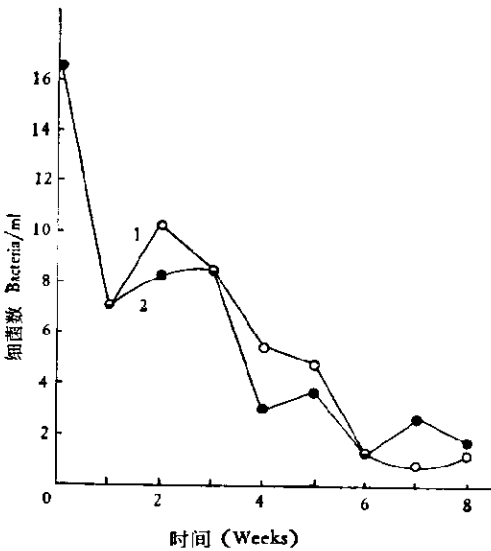


图8 抛光片浸出液中细菌计数的变化(静置)

Fig. 8 Change of bacterial counts in leaching solution of polished section (static)

1. P-B 2. G-B

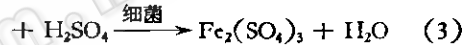
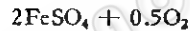
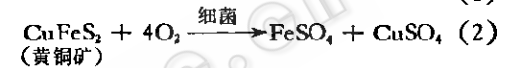
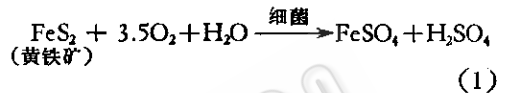
实验中, 浸出液中细菌计数随时间延长而增加, 而本实验结果却是减少。这就有必要进行理论分析。根据数学原理^[6], 在资源有限的系统中, 生物繁殖应按公式 $N = N_0 e^{\alpha(\sigma - \sigma_0)t}$ 进行。对于细菌溶浸矿石的体系, 则此公式的意义应是: N 为细菌繁殖总数, N_0 为零时细菌总数 (接入细菌数), α 为细菌增长率, σ 为资源量, 即矿石表面为细菌所提供的资源量, σ_0 为细菌生存所需最低资源量, t 为时间。显然, 细菌与矿石的有效接触面积直接影响细菌生长繁殖。本试验中矿石抛光片比表面积比矿粉的要小得多。当 $t=0$ 时, 接入细菌量 (N_0) 相同的情况下, 抛光片单位面积上附着的细菌数要比矿粉的多得多, 因此抛光片浸出系统中的每个细菌所得到的资源量 (σ) 远远小于矿粉浸出系统中的所得到的资源量 (σ)。由公式 $N = N_0 e^{\alpha(\sigma - \sigma_0)t}$ 可知, 当 $\sigma < \sigma_0$ 时, N 随时间延长而变小, 即由于资源缺乏造成繁殖率下降。在本实验抛光片浸出液中, 细菌计数随时间延长而降低的

趋势与这一分析是一致的。反之, $\sigma > \sigma_0$ 时, N 随时间延长而变大。在矿粉浸出系统中, $\sigma \gg \sigma_0$, 因此在有限的时间里, N 随时间延长而变大, 即细菌计数随时间延长而增加。

上述分析表明, 为细菌提供足够的接触面积 (确保 $\sigma > \sigma_0$) 才有利于细菌生长繁殖。

以上实验结果证实了:

细菌能直接并首先通过直接接触氧化作用从低品位黄铜矿矿石中浸出金属, 从而省酸。其反应过程可以表示如下:



其中式 (1)、(2) 为细菌对矿石的直接氧化作用, 式 (3) 为细菌对浸出液中 FeSO_4 的直接氧化作用。

细菌浸出过程中溶液成分的变化与细菌生长相关; 细菌作用矿石时优先附着于硫化物矿物相; 细菌与基质的接触面积直接影响细菌繁殖, 从而影响细菌的直接氧化作用。

由上述结果也可看出, 氧化亚铁硫杆菌虽能直接浸出矿石中的铜, 但作用时间过长。

此外, 细菌氧化作用引起的矿物晶体结构、成分的变化等问题都有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Yukawa, T. ed al.: *J. Ferment.*, 56(1): 45—52, 1978.
- [2] Brierley, C L.: *Dev. Ind. Microbiol.*, 18: 273—284, 1977.
- [3] Berry, V. K. and Murr, L. E.: "Scanning

- Electron Microscope*”, 10(1): 137—146, 1977.
- [4] Murr, L. E.: *Hydrometallurgy*, (5): 337—354, 1980.
- [5] Leathen, W. W. ed al.: *Science*, 114: 280—281, 1951.
- [6] 张景炎: “常微分方程几何理论与分支问题”, 北京大学出版社, 1981, 148。

THE BIOLOGICAL OXIDATION OF LOW GRADE CHALCOPYRITE ORE

Li Yaqin Cai Wenliu Chen Xiuzhu Zhong Huifang

(*Institute of Microbiology, Academia Sinica, Beijing*)

A strain T-185, which is similar to *Thiobacillus ferrooxidans*, was isolated from acidic mine water. It was used to study the oxidation of low grade chalcopyrite by direct leaching method.

The change of composition of the leaching solution was related to the concentration of bacteria. The attachment of bacteria in different leaching period were observed by scanning electron microscope (and energy dispersive X-ray analysis). Bacteria attached to ore surface selectively, especially to the

sulphide phase. The number of bacteria on ore surfaces increases with leaching time. The growth rate of bacteria and the rate of ore oxidation are correlated to the surface area of substrates. The mathematical relationship between the growth rate and the surface area of ores was discussed.

Our investigation demonstrated that bacteria can leach copper directly from low grade chalcopyrite ore by direct contact oxidation.