



混合细菌浸矿研究进展

王建伟, 汪模辉, 袁源

(成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

摘要:细菌浸矿反应温和、能耗低、流程简单、环境友好,在低品位矿物浸出中发挥着重要的作用。而混合细菌浸矿较单一细菌浸矿其效率有显著提高。本文对浸矿细菌研究现状、混合细菌浸矿的研究实践进行了评述,并对混合菌剂的开发前景进行了展望。

关键词:混合细菌; 矿物浸出; 有限元组合

中图分类号:TD925.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2007)05-0024-04

1 前 言

20世纪50年代, Colmer 和 Temple 等人的研究

证明,烟煤矿层中的硫化矿石在潮湿环境中,其所含细菌可将黄铁矿中的铜浸出,从此开创了微生物冶金的时代。细菌浸矿因其投资小、成本低、能耗少、

子的固定作用[J]. 矿产保护与利用,2000(4):21~26.

35.

[11]罗惠华,钟康年,刘羽. 羟基磷灰石吸附剂去除铬黄工业废水中铅离子的研究[J]. 岩石矿物学杂志,2001,20(4):587~589.

[14]罗惠华,石和彬,钟康年,等. 天然及改性碳氟磷灰石对水中 Pb^{2+} 的吸附性能研究[J]. 非金属矿,2000,23(6):43~49.

[12]刘羽,钟康年,胡文云. 用水热法羟基磷灰石去除溶液中铅离子的研究[J]. 武汉化工学院学报,1998,20(1):39~42.

[15]石和彬,刘羽,罗惠华,等. 磷矿石的吸附性能研究[J]. 武汉化工学院学报,1999,21(3):34~37.

[13]刘羽,钟康年,胡文云. 海口磷灰石的矿物学及 Pb^{2+} 吸附特性研究[J]. 武汉化工学院学报,1996,18(4):31~

[16]梁文懂,刘强. 用改性磷灰石去除废水中重金属离子的研究[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版),2000,23(6):43~49.

Preparation of Granular Adsorbent from Phosphorus Mineral Materials for Treating Wastewater Containing Heavy Metals

LUO Hui-hua¹, CHENG Jing², QIAN Gong-ming³, ZHONG Kang-nian¹

(1. Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan, Hubei, China;

2. Environmental Protection Bureau of Fancheng, Xiangfan, Hubei, China;

3. Central China University of Science and Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: The pelleting methods for preparing granular adsorbent for heavy metals by using modified natural apatite as raw material were explored. The factors influencing removal results of heavy metals were also researched. The test results indicated that the new wastewater treatment agent possesses 18.14kg/cm² compression strength, 3.25m²/g specific surface and removal efficiency of 112.28mg/g Pb^{2+} under the following optimal conditions: the fraction of -100mesh of the modified natural apatite accounts 75%, clay A1 is 6%, N-1 is 0.2%, moisture content is 10%, roasting temperature is 700°C and the retaining time is 20min.

Key words: Wastewater containing heavy metals; Modified natural apatite; Pelleting

收稿日期:2007-03-29; 改回日期:2007-04-18

基金项目:高等学校博士学科点专项科研基金项目资助(编号:20050616009)

作者简介:王建伟(1983-),男,硕士研究生。

工艺流程简单和对环境友好等特点,目前已发展成为资源处理的主要工艺技术。通过对天然矿坑水以及工业生物浸矿体系中的微生物群落进行研究发现,浸矿细菌普遍具有多样性^[1-3],异养的和自养的微生物将在共栖生长中生存。但大部分实验室研究也只是在所谓纯人工繁殖条件下进行,因此许多动力学研究与工业生产条件下细菌繁殖的可能性几乎无关^[4]。从而,就需要对混合细菌浸矿进行深入的研究。

2 浸矿细菌研究现状

目前已分离的浸矿菌种有二十多种,但真正有潜在开发价值的菌种不多。工业用浸矿菌种大致可分为以下3类:

(1)嗜中温细菌(Mesophile)。也是主要的浸矿细菌,最佳生长温度30~45℃,主要包括氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxi-Dans*),氧化硫硫杆菌(*Thiobacillus thiooxidans*),氧化亚铁微螺菌(*Leptospirillum ferrooxidans*)。

(2)中等嗜热细菌(Moderate thermophile)。最佳生长温度45~55℃,依赖黄铁矿、黄铜矿生长,绝大多数需要酵母提取液或某种有机物为营养物。通常,难以用于工业浸矿实践,除非采取某种促进生长的措施。

(3)高温嗜热菌(Extreme thermophile)。最佳生长温度60~85℃,可快速代谢硫铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿,基本自养。对pH耐性与氧化亚铁硫杆菌类似。这类细菌可潜在地用于顽固硫化物的快速、高温浸矿,但细菌壁较脆弱,限制了其发展。近年来从酸性温泉分离得到的嗜酸热硫化叶菌(*Sulfolobus acidocaldarius*),已逐渐成为研究的热点。

由于认识水平的局限性,以及菌种分离的困难,目前的研究大多还停留在单一菌种浸出,特别是氧化亚铁硫杆菌浸出,其工艺已经较为成熟。而对混合细菌的研究还处于认识阶段,无论是浸矿机理,还是生物化学分子机制,都还远没有单一菌种那么深入。

生物往往是相互依赖、相辅相成的,构成浸矿体系的微生物也并非单一的,同样是由不同的微生物组成的群落。随着对细菌浸矿体系研究的深入,大量实验^[5-9]表明混合细菌对矿物的浸出率明显高于单一菌种。这就为混合菌浸矿的应用提供了理论支

持,也引起了人们对开发混合浸矿菌剂的重视。

3 混合细菌浸矿研究现状

迄今为止,微生物浸矿工艺的工业应用受到局限的原因主要是浸矿微生物生长速度缓慢,新陈代谢周期长,从而使得微生物浸矿工艺所耗时间比其他工艺长。因此,除了从自然界中发现、采集、筛选优良菌种外,利用生物学、遗传学方法培育出活性高、适应性强、选择性好混合菌的研究就变得非常重要了^[10,11]。目前所采取的育种方法主要有:接合育种(也称细菌杂交)、驯化育种、细胞融合育种、诱变育种和基因工程育种^[10]。

随着对微生物研究的深入,人们发现在低于40℃时起主导作用的是氧化硫硫杆菌和氧化亚铁微螺菌,并不是研究最多的氧化亚铁硫杆菌。Falco和Pogliani^[5]研究了纯的氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌,以及氧化硫硫杆菌和氧化亚铁微螺菌混合菌浸出铜矿的效果,结果说明混合菌浸出铜矿效果更好,但浸出铜的活性和优势菌种之间的相互关系却不是很清楚。Donati和Curutchet^[12]也比较了纯的氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌以及两者混合浸出铜蓝的效果,结果混合菌浸出效果比单一菌高30%。Okibe和Johnson^[13]研究了纯的和混合中度嗜热嗜酸的微生物在pH恒定的生物反应器中浸出黄铁矿的效果,试验中使用荧光原位杂交技术检测了混合浸矿菌群中微生物的组成,并且得到了浸出该黄铁矿的最佳菌剂的组成。张在海^[14]等分别用银离子和三价砷驯化氧化亚铁硫杆菌混合菌株后,再培养到既含银又含砷的亚铁液体培养基中,发现将二者混合培养比单独培养氧化亚铁的速度要快,并且在这样的固体培养基上会产生更多菌落。

Brunet和Hugues^[6]用氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌、氧化亚铁微螺菌混合菌来浸出含钴的黄铁矿,结果表明,混合菌的浸出效果较单一菌种有明显提高。在浸出中,如果亚铁离子浓度或pH较低,氧化亚铁微螺菌比氧化亚铁硫杆菌生长要好,为优势菌。反之,如果亚铁离子浓度或pH较高,则氧化亚铁硫杆菌生长较好。这说明培养基浓度和菌群间有密切关系,有待我们去研究探讨。石绍渊和方兆衍^[7]比较了纯的氧化亚铁硫杆菌、氧化亚铁微螺菌以及两种菌混合浸出闪锌矿的效果,发现混合菌浸出效果明显高于两种单一菌。Norris等和Dopson

等^[15,16]在研究中指出, *A. caldus* 单独使用不能促进硫化矿的生物浸出, 但是如果与铁氧化细菌混合培养却能很好的促进金属的浸出率。Hector M. 等^[17]报道, 同时用氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌浸出铜锌硫化矿, 可明显提高铜锌浸出率; 氧化亚铁微螺菌与嗜酸硫杆菌 (*T. organoparus*) 或嗜高温氧化硫化物硫杆菌与嗜高温氧化亚铁微螺菌 (*L. thermoferrooxidans*) 混合时, 明显提高了脱硫率和金属浸出率。

D. Johnson^[18]研究表明, 浸矿细菌的一些自身代谢产物对细菌生长有抑制作用。所以加入以有机底物作为能源的异养菌混合培养会有助于这些微生物生长。在随后的实验中, Johnson 发现用分离到的异养菌混合氧化硫硫杆菌浸出黄铁矿, 异养菌对其有明显促进效果。Fournier^[19]等采用氧化亚铁硫杆菌浸出下水道活性污泥中金属离子, 结果表明浸出效果有明显增加。下水道中存在大量有机物和异养菌, 也能说明氧化亚铁硫杆菌是以这些有机物和异养菌为能源生长的。

由于不同的微生物具有不同的功能, 因此可选用具有不同功能的微生物组合成具有多功能的高效菌剂。如可将有吸附作用的菌种和高效降解菌种组合在一起配制成治理菌剂。最近美国、俄罗斯、芬兰联合开发处理原油泄漏的复合生物吸附剂, 通过生物吸附作用迅速将原油污染物吸附在吸附剂上, 再利用吸附剂中营养物质供给营养, 通过耐高浓度污染物的高效微生物将石油污染物降解为水和二氧化碳, 有望用于工业生产^[10]。

实际浸矿环境中的微生物体系是微生物群落。这些微生物间存在竞争、吞噬、共生和协同关系, 同时微生物与浸出环境之间同样存在物质和能量的交换。从以上研究来看, 人们虽然注意到了微生物在生物浸出过程中的协同作用, 并且可以得到明显优良的混合浸矿菌剂, 但到目前为止, 研究得比较透彻的仍然是单一菌浸矿机理尤其是氧化亚铁硫杆菌的浸出机理。在混合菌浸矿机理研究方面尽管做了一些探索性的工作, 但还远不能明确地阐明混合菌剂浸矿的生物化学分子机制^[20]。

4 开发混合细菌浸矿技术前景展望

21 世纪是分子生物学、遗传学飞速发展的世纪, 高效菌剂的开发必然也需要生物学和遗传学的相关技术。首先, 微生物是多样的, 要寻找更多的潜

在浸矿微生物, 进行有限元混合, 发现更好的浸矿菌落。其次, 将生化技术引入菌落混合, 改良现有的性状或增加新的性状, 或将浸矿菌的特有基因导入生长速度快、耐高温的菌落都将是未来浸矿细菌研究的发展方向。再者, 应比较混合前后菌落的生长活性和浸出性质等表征规律, 混合菌剂中各细菌的生态功能和生态位、细菌细胞胞外层显微形态和成分, 以及浸出液中主要代谢物, 同时研究混合菌剂的亚铁或硫氧化关键酶活性及表达, 真正揭示混合细菌浸矿的机理。

混合微生物浸出已经展现了蓬勃发展的前景, 国外已经具有一定的实践经验。根据我国矿产资源贫细杂的特点, 为了缓解矿物加工业目前受到的“经济—能源—环境”三角的严酷扼制, 有必要加大中间试验的力度, 加快具体矿石的微生物浸出技术工程化进程, 提高我国难选矿产资源的利用水平^[21]。

参考文献:

- [1] S. Foucher, F. Battaglia-Brunet, et al. Evolution of the bacterial population during the batch bioleaching of a cobaltiferous pyrite in a suspended-solids bubble column and comparison with a mechanically agitated reactor [J]. Hydrometallurg, 2003, 71: 5 ~ 12.
- [2] D. B. Johnson. Importance of microbial ecology in the development of new mineral technologies [J]. Hydrometallurgy, 2001, 59: 147 ~ 157.
- [3] S. A. Léveillé, L. G. Leduc, et. al. Monitoring of bacteria in acid mine environments by reverse sample genome probing [J]. Appl Microbiol and Biotechnol, 2002, 60: 206 ~ 211.
- [4] Arpad, E. torma. 生物湿法冶金的现状和未来的挑战 [J]. 国外金属矿选矿, 1990(10): 1 ~ 7.
- [5] L. Falco, C. Pogliani. A comparison of bioleaching of covellite using pure cultures of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* or a mixed culture of *Leptospirillum ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* [J]. Hydrometallurgy, 2003, 71: 31 ~ 36.
- [6] F. Battaglia-Brunet, P. d' Hugues, The mutual effect of mixed *Thiobacillus* and *Leptospirillum* populations on pyrite bioleaching [J]. Min Eng, 1998, 11(2): 195 ~ 205.
- [7] Shi Shao Yuan, Fang Zhao Xing. Bioleaching of marmatite flotation concentrate by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans* [J]. Trans Nonferrous Metal Soc China, 2004, 14(3): 569 ~ 575.
- [8] P. R. Norris. Acidophilic bacteria and their activity in miner-

- al sulfide oxidation [J]. In *Microbial Mineral Recovery*, 1990, 3 ~ 27.
- [9] M. Dopson, E. B. Lindstrom. Potential role of *Thiobacillus caldus* in arsenopyrite bioleaching [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1999, 65: 36 ~ 40.
- [10] 朱永光, 杨柳, 等. 微生物菌剂的研究与开发现状 [J]. *四川环境*, 2004 (3): 5 ~ 12.
- [11] 廖梦霞, 邓天龙. 难处理硫化矿生物湿法冶金研究进展 I: 微生物氧化工艺技术研究 [J]. *稀有金属*, 2004, 28 (4): 767 ~ 770.
- [12] E. Donati, G. Curutchet, et al. Bioleaching of covellite using pure and mixed cultures of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans* [J]. *Process Biochem*, 1996, 31 (2): 129 ~ 134.
- [13] N. Okibe, D. B. Johnson. Biooxidation of pyrite by defined mixed cultures of moderately thermophilic acidophiles in pH-controlled bioreactors; Significance of Microbial Interactions [J]. Published online 5 August 2004 in Wiley Inter Science.
- [14] 张在海, 王淀佐, 等. 硫化矿细菌浸出的菌种选育研究进展 [J]. *有色金属*, 2001 (5): 35 ~ 40.
- [15] P. R. Norris. Acidophilic bacteria and their activity in mineral sulfide oxidation [J]. In *Microbial Mineral Recovery*, 1990, 3 ~ 27.
- [16] M. Dopson, E. B. Lindstrom. Potential role of *Thiobacillus caldus* in arsenopyrite bioleaching [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1999, 65: 36 ~ 40.
- [17] Hector M, Lizama, Isamu Suzuki. Bacterial Leaching of a Sulfide Ore By *Thiobacillus Ferrooxidans* and *Thiobacillus Thiooxidans*, Part II: Column leaching studies [J]. *hydro-metallurgy*, 1989, 22: 301 ~ 310.
- [18] D. Barrie Johnson. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms [J]. *FEMS Microbiol Ecol*, 1998, 27: 307 ~ 317.
- [19] D. Fournier, R. Lemieux, et al. Essential Interaction between *Thiobacillus ferrooxidans* and heterotrophic microorganisms during a wastewater sludge bioleaching process [J]. *Environ Pollution*, 1998, 101: 303 ~ 309.
- [20] 夏金兰, 何环, 彭安安, 等. 混合细菌生物浸出研究与实践 [J]. *中国科技论文在线*, 2006 (3).
- [21] 刘升明, 等. 微生物浸金的研究现状与展望 [J]. *矿产综合利用*, 2004 (6): 24 ~ 27.

The Research Situation on Leaching of Ores Using Mixed Bacteria

WANG Jian-wei, WANG Mo-hui, YUAN Yuan

(Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: Bacterial leaching of ores has many advantages, such as moderate reaction, low energy consumption, simple technological flowsheet, environment-friendly, etc. It already plays an important role in leaching of low-grade ores. Compared with leaching of ores using single bacteria, the leaching efficiency of the mixed bacteria is obviously increased. The research situation of the bacteria that can be used in leaching of ores, the practice of bacterial leaching of ores using mixed bacteria are commented. And the development prospects of mixed bacteria leaching of ores are outlooked.

Key words: Mixed bacteria; leaching of ores; Combination of finite elements

《非金属矿》2008 年度征订启事

《非金属矿》杂志(国际标准大 16 开), 是 1978 年创刊的、国内外公开发行的全国性建材技术期刊之一。主要报道国内外非金属矿以及建材原料矿产等开发利用、制品、选矿深加工、采矿以及当前行业管理、设备研制、市场等方面的有关论文、科技成果、生产经验、综合评述等; 辟有试验研究、开发应用、选矿与深加工、采矿、各地非金属矿、环保工程、设备仪表、摩擦阻材料、国内外信息及动态等专栏。

本刊为双月刊, 邮发代号 28-84。凡单位或个人均可直接向当地邮局订阅, 亦可向本刊编辑部订购。每册 10.00 元(含邮资 2.00 元), 全年订价 60.00 元(含邮资 12.00 元)。本刊已出版各期尚有部分余额, 需要者可速函本部联系。

编辑部地址: 苏州市三香路 999 号, 苏州非金属矿工业设计研究院内。邮编: 215004。电话: (0512) 68272696 68701080。传真: (0512) 68272696。开户银行: 江苏省苏州市交通银行彩虹支行; 帐号: 325604000010149001601; 开户名称: 苏州非金属矿工业设计研究院。亦可信汇函购。汇款时请注明期刊用款。