

doi:10.3969/j.issn.1005-3026.2016.06.021

Triton X-100 对氧化亚铁硫杆菌氧化活性及浸出黄铜矿的影响

张瑞洋,魏德洲,刘文刚,高淑玲

(东北大学资源与土木工程学院,辽宁沈阳 110819)

摘 要: 为提高黄铜矿的微生物浸出效果,研究了非离子表面活性剂 Triton X-100 对氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*)氧化 Fe^{2+} 和 S^0 的活性以及浸出黄铜矿的影响,并采用 XRD 对浸出后的产物进行了表征.结果表明,Triton X-100 对氧化亚铁硫杆菌氧化 Fe^{2+} 有一定的抑制作用,而对氧化 S^0 则显现出促进作用;Triton X-100 可显著改善黄铜矿的微生物浸出效果,当其质量浓度为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,黄铜矿中铜的浸出率提高了 52.15%. Triton X-100 的加入提高了氧化亚铁硫杆菌对黄铜矿浸出过程中间产物硫的生物利用性和消解作用,从而提高了浸出体系中细菌浓度和 Fe^{3+} 浓度,进而促进了黄铜矿的溶解.

关键词: 黄铜矿;Triton X-100;氧化亚铁硫杆菌;生物浸出;单质硫

中图分类号:TF 18 文献标志码:A 文章编号:1005-3026(2016)06-0861-05

Effects of Triton X-100 on Oxidative Activity of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and on Chalcopyrite Bioleaching

ZHANG Rui-yang, WEI De-zhou, LIU Wen-gang, GAO Shu-ling

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: WEI De-zhou, E-mail: dzwei@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Triton X-100 was used to improve the bioleaching of chalcopyrite with *Acidithiobacillus ferrooxidans*, and its effects on ferrous and sulfur oxidative activities of *At. ferrooxidans* and bioleaching of chalcopyrite were investigated. Chalcopyrite after bioleaching was characterized by XRD. Results showed that the addition of Triton X-100 has little negative effect on ferrous-oxidizing activity of *At. ferrooxidans*, but it is favorable for that of sulfur. The copper extraction yield of chalcopyrite with $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Triton X-100 increases by 52.15% compared with the bioleaching without Triton X-100. The elemental sulfur produced during bioleaching of chalcopyrite is efficiently bio-oxidized and dissolved by *At. ferrooxidans* in the presence of Triton X-100, consequently increasing concentrations of the bacteria and ferric ion in bioleaching system, thus enhancing the oxidation and dissolution of chalcopyrite.

Key words: chalcopyrite; Triton X-100; *Acidithiobacillus ferrooxidans*; bioleaching; element sulfur

黄铜矿($CuFeS_2$)是铜矿资源中重要回收利用矿物,也是最难微生物浸出的金属硫化物矿物^[1].黄铜矿难于微生物浸出的主要原因是:黄铜矿的高晶格能使微生物氧化难以进行,黄铜矿微生物浸出过程中形成的多硫化物、单质硫、黄钾铁矾或黄铵铁矾等钝化物覆盖在黄铜矿表面,阻

碍了其进一步氧化腐蚀^[2-4].

近年来,研究者发现表面活性剂可调节微生物细胞外膜和矿物表面性质,改善黄铜矿的浸出效果,这类研究主要集中在对微生物毒性较低的吐温类表面活性剂上^[5-6].彭安安等^[7]添加 0.01 g/L Tween-80 使黄铜矿中铜的生物浸出

收稿日期:2015-06-30

基金项目:国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAB01B03).

作者简介:张瑞洋(1988-),男,河南开封人,东北大学博士研究生;魏德洲(1956-),男,河南南阳人,东北大学教授,博士生导师.

率提高了约 16%。蒋金龙等^[8]通过添加 0.05 g/L Tween-20 使某地硫化铜矿中铜的生物浸出率由 30.27% 提高至 37.26%。但吐温类表面活性剂改善黄铜矿微生物浸出率的幅度比较有限。因此,深入研究黄铜矿微生物浸出过程中表面活性剂的作用具有重要的理论和实际意义。

非离子型表面活性剂 Triton X-100($C_{34}H_{62}O_{11}$)具有良好的溶解性、稳定性、润湿性以及低毒性,被广泛应用在医药、橡胶工业等领域,但此类表面活性剂用于金属硫化矿微生物浸出过程的研究尚未见报道。为此,本文以黄铜矿纯矿物和 *Acidithiobacillus ferrooxidans* strain XZ11 单菌株为研究对象,考察了 Triton X-100 对氧化亚铁硫杆菌氧化 Fe^{2+} 和 S^0 的活性以及对黄铜矿生物浸出过程的影响,探讨了 Triton X-100 对氧化亚铁硫杆菌浸出黄铜矿的促进机制。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

从云南某斑岩型铜矿石中挑选结晶度较高的黄铜矿矿块,经摇床去除脉石矿物后,研磨至 -0.045 mm 粒级作为实验用黄铜矿矿样。黄铜矿矿样的主要化学成分: Cu 32.84%, Fe 29.62%, S 33.10%, 其 XRD 衍射图谱见图 1。

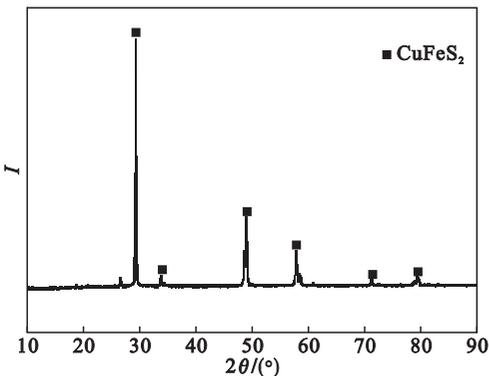


图 1 黄铜矿矿样的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of chalcopyrite

实验所用氧化亚铁硫杆菌是从西藏某地酸性矿坑水中筛选和分离的单菌株,代号为 *Acidithiobacillus ferrooxidans* strain XZ11 (GenBank 登录号 KJ573102)。实验所用 9 K 培养基组成为: $(NH_4)_2SO_4$ 3.0 g·L⁻¹, KCl 0.1 g·L⁻¹, K_2HPO_4 0.5 g·L⁻¹, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5 g·L⁻¹, $Ca(NO_3)_2$ 0.01 g·L⁻¹, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 44.2 g·L⁻¹。

1.2 实验方法

实验在 250 mL 锥形瓶中,于温度 30 °C 转速 160 r/min 的气浴恒温振荡器中进行。取 95 mL 9 K 培养基,加入不同用量的 Triton X-100(化学纯),接种 5 mL 生长至对数期的 *Acidithiobacillus ferrooxidans* strain XZ11(以下简称细菌)后振荡培养,定期取样检测培养液中 Fe^{2+} 浓度。 Fe^{2+} 浓度用重铬酸钾滴定法测定, Fe^{2+} 氧化率按式(1)进行计算。取 95 mL 无铁 9 K 培养基,加入 1 g 升华硫(分析纯),添加不同用量的 Triton X-100,接种 5 mL 生长至对数期的细菌后振荡培养,定期检测培养液的 pH 值(PB-10 Sartorius)。

$$\eta = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 η 为 Fe^{2+} 氧化率%; c_0 为初始 Fe^{2+} 质量浓度 g/L; c 为培养液的 Fe^{2+} 质量浓度 g/L。

取 100 mL 无铁 9 K 培养基,加入 1 g 黄铜矿矿样,在细菌浓度为 1.0×10^7 个·mL⁻¹ 的条件下,添加不同用量 Triton X-100 与不添加时进行浸出对比试验。定期取样检测浸出液中细菌浓度、 Fe^{2+} 浓度、全铁浓度和 Cu^{2+} 浓度。细菌浓度用血球计数板法测定, Cu^{2+} 浓度和全铁浓度用全谱直读等离子发射光谱仪测定;浸出液中全铁浓度与 Fe^{2+} 浓度之差即为 Fe^{3+} 浓度。浸出 21 d 后将产物过滤、真空干燥后进行 X 射线衍射分析。

2 结果与讨论

2.1 Triton X-100 对细菌 Fe^{2+} 氧化活性的影响

Triton X-100 对 *Acidithiobacillus ferrooxidans* Fe^{2+} 氧化活性的影响如图 2 所示。由图 2 可见, Triton X-100 对氧化亚铁硫杆菌 Fe^{2+} 氧化活性有一定的抑制作用。随着 Triton X-100 浓度的增高,细菌完全氧化 9 K 培养基中 Fe^{2+} 所需时间变长;当 Triton X-100 质量浓度为 10 mg·L⁻¹ 时对细菌 Fe^{2+} 氧化活性基本没有影响,当 Triton X-100 质量浓度提高至 120 mg·L⁻¹ 时,细菌完全氧化 Fe^{2+} 所需时间由不添加时的 63 h 延长至 102 h。这是因为 Triton X-100 延长了细菌在 9 K 培养基中生长的停滞期,也是细菌对所添加有机物的适应期。

2.2 Triton X-100 对细菌 S^0 氧化活性的影响

Acidithiobacillus ferrooxidans 可通过氧化元素硫获取生长所需能源,最终产物为硫酸,反应如式(2)所示。Triton X-100 对氧化亚铁硫杆菌 S^0

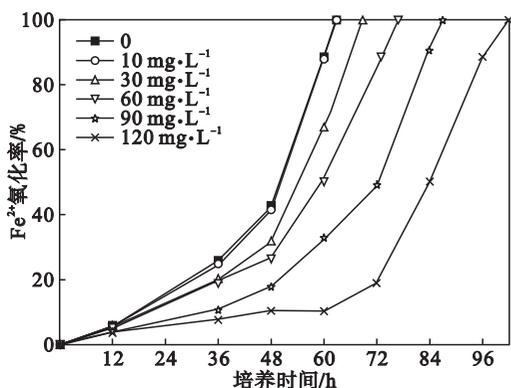


图 2 Triton X-100 对 *Acidithiobacillus ferrooxidans* Fe²⁺ 氧化活性的影响

Fig. 2 The effect of Triton X-100 on Fe²⁺ oxidation of *Acidithiobacillus ferrooxidans*

氧化活性(以培养基 pH 值的变化表征)的影响情况如图 3 所示。由图 3 可知,添加与不添加 Triton X-100 条件下,培养基 pH 值均随着培养时间的延长呈下降趋势,因此培养基 pH 值的下降幅度反映了细菌 S⁰ 氧化活性。添加适量的 Triton X-100 可显著提高细菌 S⁰ 氧化活性,当 Triton X-100 质量浓度为 60 mg·L⁻¹ 时,细菌 S⁰ 氧化活性最高,20 d 后培养基的 pH 值由初始值 2.14 降低至 1.34,而不加时仅为 1.50。Triton X-100 可促进氧化亚铁硫杆菌对 S⁰ 的氧化作用,这是由于 Triton X-100 中醚基氧可与硫原子产生非键相互作用,提高了硫的亲水性,从而增加了亲水性氧化亚铁硫杆菌与 S⁰ 的接触机会^[9-10]。实验过程也发现,在细菌作用下,添加 Triton X-100 一段时间后硫粉呈现完全的亲水状态,而未添加 Triton X-100 时仍有部分硫粉漂浮在液体表面。

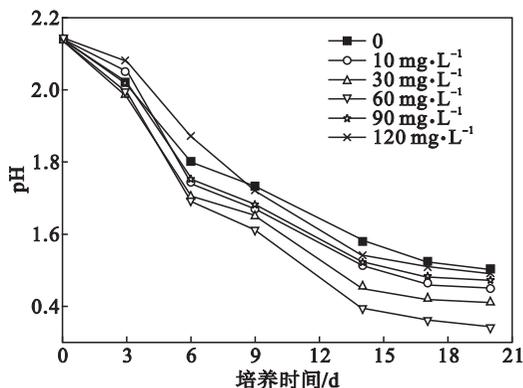
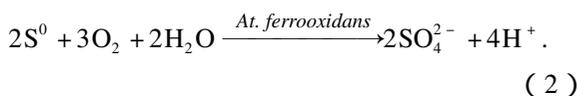


图 3 Triton X-100 对 *Acidithiobacillus ferrooxidans* S⁰ 氧化活性的影响

Fig. 3 The effect of Triton X-100 on S⁰ oxidation of *Acidithiobacillus ferrooxidans*

2.3 Triton X-100 浓度对黄铜矿生物浸出效果的影响

图 4 为 Triton X-100 浓度对黄铜矿生物浸出效果的影响。由图 4 可知,当 Triton X-100 质量浓度为 10、30、60 和 90 mg·L⁻¹ 时,黄铜矿中铜的浸出率比不加 Triton X-100 时均有所提高。其中,当 Triton X-100 质量浓度为 30 mg·L⁻¹ 时浸出效果最佳,浸出 21 d 后,黄铜矿中铜浸出量达 285.06 mg·L⁻¹,较不加时的 187.35 mg·L⁻¹ 提高了 52.15%;当 Triton X-100 质量浓度提高至 120 mg·L⁻¹ 时,对黄铜矿的生物浸出产生了不利影响,浸出 21 d 后,铜浸出量较不加时降低了 7.93%,这主要是因为高浓度的 Triton X-100 对细菌 Fe²⁺ 氧化活性产生了抑制作用。

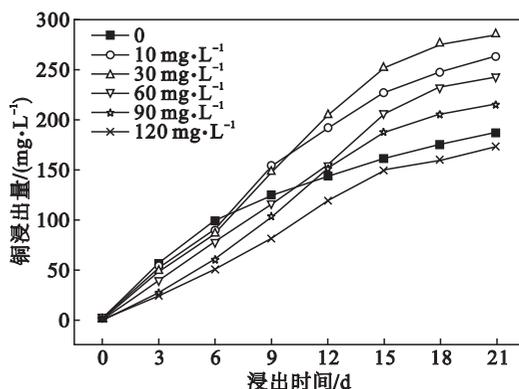
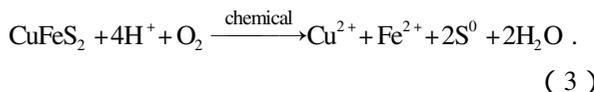


图 4 Triton X-100 质量浓度对黄铜矿浸出效果的影响
Fig. 4 Cu extraction from chalcopyrite with time at various Triton X-100 concentrations

2.4 Triton X-100 对黄铜矿生物浸出过程的影响

添加 30 mg·L⁻¹ Triton X-100 对黄铜矿生物浸出过程中 Fe²⁺ 浓度、Fe³⁺ 浓度、细菌浓度和铜浸出量的影响如图 5 所示。由图 5 可知,浸出 0~3 d 添加与不加 Triton X-100 浸出液中细菌浓度均较低,浸出液中 Fe³⁺ 浓度几乎为零,浸出液中 Fe²⁺ 浓度与 Cu²⁺ 浓度相近;可见,黄铜矿以化学浸出为主,黄铜矿中的铁在 H⁺ 作用下以 Fe²⁺ 的形式优先溶解出来,如反应(3)所示。



浸出 3~6 d, Triton X-100 的加入对黄铜矿的生物浸出表现出较弱的抑制作用,6 d 后添加 Triton X-100 与不添加时浸出液中的铜质量浓度分别为 85.48、98.54 mg·L⁻¹ (见图 5a)。这同样是由于 Triton X-100 对细菌 Fe²⁺ 氧化活性有一定的抑制作用所致。

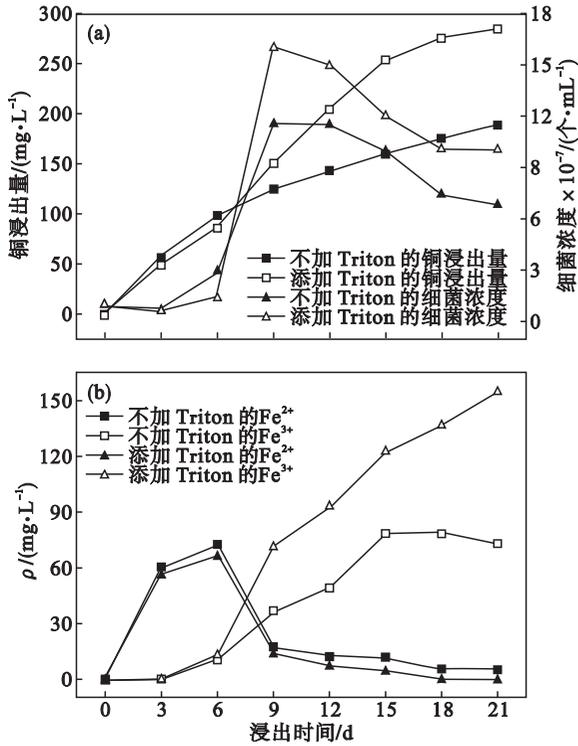
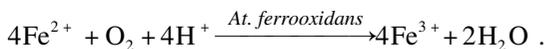


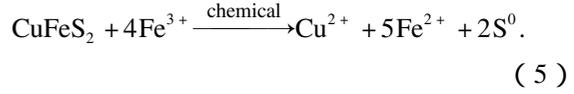
图5 Triton X-100对黄铜矿物生物浸出过程的影响
Fig. 5 The effect of Triton X-100 on bioleaching of chalcopyrite

(a)—Triton X-100对铜浸出量和细菌浓度的影响；
(b)—Triton X-100对Fe²⁺和Fe³⁺浓度的影响。

浸出6~21 d, Triton X-100的加入显著提高了黄铜矿的生物浸出率, 浸出21 d后, 浸出液中铜的质量浓度达285.06 mg·L⁻¹, 较不加时的187.35 mg·L⁻¹提高了52.15% (见图5a)。这主要是因为, Triton X-100的加入提高了黄铜矿浸出中间产物S⁰的生物利用性, 为细菌的生长提供了更多的能源物质, 从而提高了浸出液中细菌浓度, 使其由不加时的1.16 × 10⁸ 个·mL⁻¹提高到1.60 × 10⁸ 个·mL⁻¹, 提高幅度达37.93% (见图5a)。浸出液中细菌浓度的提高, 促进了Fe²⁺的生物氧化(见反应(4)), 进而提高了浸出体系中Fe³⁺浓度, 促进了对黄铜矿的间接氧化作用(见反应(5))。21 d后添加Triton X-100的浸出液中Fe³⁺质量浓度为154.47 mg·L⁻¹, 而不加时仅有73.03 mg·L⁻¹ (见图5b)。与此同时, 黄铜矿的溶解可为*Acidithiobacillus ferrooxidans*提供更多的能源物质Fe²⁺和S⁰(见反应(3)和(5)), 促进了细菌的生长与繁殖。因此, Triton X-100在*Acidithiobacillus ferrooxidans*, Fe³⁺和黄铜矿溶解三者形成的良性循环中扮演着“催化剂”的角色。



(4)



2.5 浸出残渣的XRD分析

图6为添加与不加Triton X-100条件下, 黄铜矿物生物浸出21 d后, 浸出残渣的X射线衍射分析结果。由图6可知, 添加与不加Triton X-100条件下, 黄铜矿物生物浸出过程中均生成了黄钾铁矾, 浸出6~21 d, 浸出液中全铁浓度均低于铜离子浓度也说明浸出过程中部分Fe³⁺水解生成了沉淀(见图5); 不加Triton X-100时, 黄铜矿浸出残渣中含有少量的S⁰, 而添加Triton X-100时未检测出S⁰, 这说明Triton X-100的加入促进了*Acidithiobacillus ferrooxidans*对黄铜矿浸出中间产物S⁰的消解作用。

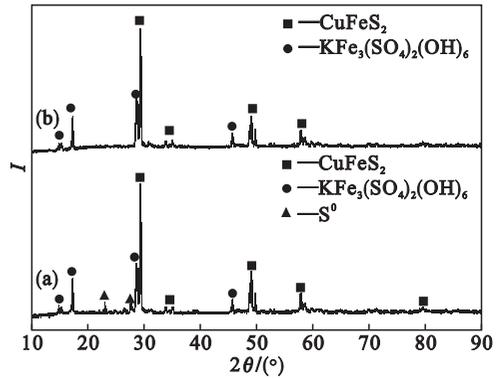


图6 黄铜矿物生物浸出残渣的X射线衍射结果
Fig. 6 XRD results of chalcopyrite after bioleaching
(a)—不加Triton X-100; (b)—添加Triton X-100。

3 结 论

1) Triton X-100对*Acidithiobacillus ferrooxidans* Fe²⁺氧化活性有一定的抑制作用, 其浓度越高抑制作用越明显。添加适量的Triton X-100可显著提高*Acidithiobacillus ferrooxidans* S⁰氧化活性, 当Triton X-100质量浓度为60 mg·L⁻¹时, 细菌S⁰氧化活性最高。

2) 加入Triton X-100可提高黄铜矿的生物浸出率, 其最佳质量浓度为30 mg·L⁻¹, 在此浓度下黄铜矿中铜的生物浸出率提高了52.15%。Triton X-100的加入提高了*Acidithiobacillus ferrooxidans*对浸出过程中间产物S⁰的生物利用性和消解作用, 从而提高了浸出体系中细菌浓度和Fe³⁺浓度, 促进了黄铜矿的“直接氧化”和“间接氧化”作用。

(下转第879页)