气升式反应器中细菌氧化预处理难浸金精矿的浸出参数优化①

柳建设[1,2]，王铧泰[2]，闫 颖[2]，王秀美[2]，贺治国[2]，邱冠周[2]
（1. 东华大学 环境科学与工程学院，上海 201620；2. 中南大学 资源加工与生物工程学院，湖南 长沙，410083）

摘 要：依据三相内循环流化床结构模型，设计了实验室规模的气升式生物反应器，用于高砷难处理金精矿的细菌氧化预处理。从酸性矿坑水中筛选到一种中度嗜热混合菌，驯化后可在 45 ℃，pH 值 1.2，As（As^{3+} 和 As^{5+}）浓度 15 g/L 条件下良好生长，并且对难浸金精矿具有较好的氧化浸出能力。在气升式反应器中采用驯化后的混合菌氧化浸出高砷难浸金精矿，设计正交实验研究矿物粒度、矿浆浓度、反应器充气量和初始 pH 值对浸出的影响，结果得出矿物粒度 -37 μm，矿浆浓度 5%，充气量 4 L/min，初始 pH 值 1.2 为该反应器最佳浸出参数组合，在此条件下高砷金精矿砷脱除率可达到 95%。

关键词：气升式反应器；细菌氧化预处理；难处理金精矿；中度嗜热菌；驯化
中图分类号：TF18　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：0253 - 6099(2008)05 - 0035 - 05

Optimum Parameters for Bacterial Pre-oxidation of Refractory Gold Concentrate in an Airlift Reactor

LIU Jian-she[1,2], WANG Hua-tai[2], YAN Ying[2], WANG Xiu-mei[2], HE Zhi-guo[2], QIU Guan-zhou[2]
(1. *School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai* 201620, *China*; 2. *School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha* 410083, *Hunan*, *China*)

Abstract: Structural model of gas-liquid-solid three-phase internal circulating fluidized bed was adopted to design a laboratory-scale airlift bio-reactor used for bacterial pre-oxidation of refractory gold concentrate. A mixed culture of moderately thermophilic was collected from acid mine drainage, and, after adaptation, it showed good capability to oxidize refractory gold concentrates at 45 ℃ in a pulp with a pH value of 1.2 and an arsenic content of 15 g/L (As^{3+} and As^{5+}). The adapted culture was used for pre-oxidation of refractory gold concentrate, and an orthogonal experiment was performed to investigate the influence of particle size, pulp density, aeration rate and initial pH on leaching effect. The results show that, by adopting optimum parameters such as particle size of -37 μm, pulp density of 5%, aeration rate of 4 L/min and initial pH value of 1.2, the arsenic leaching rate can achieve 95%.

Key words: airlift reactor; bacterial pre-oxidation; refractory gold concentrate; moderately thermophilic bacteria; adaptation

细菌氧化预处理难浸金矿是利用化能自养的嗜酸微生物氧化硫化矿的能力，将包裹细微金颗粒的硫化矿物氧化分解，致使金颗粒暴露出来，从而更高效的进行氰化提金操作，也避免了其它预处理步骤产生有害废气和能耗高等缺点[1]。自从 1986 年南非建成世界上第一个利用 BIOX®槽浸工艺的细菌氧化预处理提金工厂 Fairview 开始，难浸金矿的细菌氧化预处理技术得到了广泛的应用[2]。2008 年中国黄金产量将超过南非，成为世界第一大黄金生产国，但随着富矿不断减少，难处理、低品位金矿将成为我国黄金生产的主要原料。但在细菌氧化预处理低品位、难处理金矿的研究领域中我国还没有形成成熟的工艺技术[3]。这就需要传统的矿物加工行业和微生物学科的交叉，深入研究细菌与硫化矿物复杂的作用机理，一方面进行菌种的选育、改良，另一方面也要加快优良工艺的研发和高效生物反应器的研制。

目前中高温菌在生物冶金领域的应用越来越受到重视，因为在较高温度条件下中高温菌不仅可以显著地提高浸出反应动力学，加快反应速度，缩短浸出周期，而且可以防止硫化矿的过度钝化而阻碍浸出反

① 收稿日期：2008-04-12
基金项目：国家创新研究群体科学基金资助项目（50621063）；国家重点基础研究发展计划资助项目（973 计划）（2004CB619204）；全国优秀博士论文作者专项资金资助项目（200549）
作者简介：柳建设（1958 - ），湖南人，教授，博士，博导，主要研究方向为生物冶金及生化工程。

应[4]。生长在高于60 ℃环境下的高度嗜热菌多为古细菌,大部分缺少细胞壁,难以耐受高矿浆浓度造成的较强剪切力,在工业中应用较为困难。而最佳生长温度在45~55 ℃的中度嗜热菌则较之具有较高矿浆浓度耐受能力,在硫化矿生物浸出工业应用中极具优势[5]。典型的金矿细菌氧化预处理工艺 BIOX® 和 BacTech 采用的菌种多为具有较高砷耐受能力的中度嗜热菌,如 Acidithiobacillus cadus 和 Leptospirillum ferriphilum。

国外发表的生物浸矿的论文中,有关反应器的论文不足6%,国内也鲜有这方面的论文发表[6]。高效反应器的构建是提高生物冶金生产效率的关键,目前最常用的反应器有搅拌槽式反应器(STR)、泡沫柱反应器(BCR)和气升式反应器(ALR),此外还有巴秋卡槽、低能耗反应器、转筒式生物反应器等针对生物浸出过程设计的新型反应器。ALR 反应器具有高效的气相分散、传热速率高、混合迅速、构造简单等优点[7]。STR 和 BCR 中液体达到均匀流动状态耗能较高,并在搅拌桨或喷淋头处产生不同的剪切力场,相反 ALR 则能量耗散均匀,产生的剪切力小,适合微生物生长,也利于微生物在矿物颗粒表面的吸附[8-9]。相比于 STR,ALR 达到相同气液传质速率耗能低,并且投资费用也远低于 STR[10]。相比于 BCR,ALR 的内循环回路增加了热质传递能力,也减小了混合所需的能量消耗,在固体颗粒的悬浮方面优于 BCR[11-12]。

本研究培养驯化了较高砷耐受性的中度嗜热菌群,针对细菌浸矿特点设计了气升式生物反应器,研究了该气升式反应器用于金精矿细菌氧化预处理浸出条件的最佳参数。

1 实 验

1.1 矿 样

矿样来自广西贵港某金矿浮选金精矿,通过 X 射线衍射分析(XRD),该矿的主要矿物组成为:砷黄铁矿(FeAsS),黄铁矿(FeS),二氧化硅(SiO_2)及白云母($KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$)。砷、硫、铁的质量分数分别为:As 13.69%,S 21.08%,Fe 18.54%。根据实验要求将矿样球磨至74~110 μm,37~74 μm 和 -37 μm 3个粒度级别。

1.2 菌 种

所用菌种采自山东某酸性矿坑水的混合菌群,采用 pH 值为1.2的9 K 培养基:$FeSO_4 \cdot 7H_2O$(43.2 g/L),$(NH_4)_2SO_4$(3 g/L),$MgSO_4 \cdot 7H_2O$(0.5 g/L),K_2HPO_4(0.5 g/L),KCl(0.1 g/L),$Ca(NO_3)_2$(0.01 g/L),添加一定量硫粉,在45 ℃摇床中摇瓶富集培养,通过不断的增加菌液中三氧化二砷的浓度进行耐砷驯化,同时采用高砷高硫金精矿进行实际浸出驯化。

1.3 实验设备

高品位硫化矿生物氧化浸出的工业应用高效反应器的设计中,良好的氧传质速率、有效而柔和的混合是生物氧化浸矿反应器最重要的性能要求,此外还要求较低的停留时间和较低的单位能耗。根据这些性能要求设计了适合细菌浸矿的气升式生物反应器,该反应器采用三相内循环生物流化床结构模型,主要结构分为4个部分:升流区、降流区、底基和气体离析区,如图1。在升流区,气体、液体和悬浮的固体颗粒一起向上运动,在离析区,气体部分或全部脱离液相排出,在降流区,液相及固体颗粒向下流到反应器底部,升、降流区不同的气相含率产生的压差迫使降流区液相和固体颗粒流入升流区,由此形成反应器内气、液、固三相的循环流动,产生流态化效果,达到紊流状态[13-15]。反应器有效容积设计为2 L,高 H_r = 0.6 m,外径 D_r = 0.08 m,内导流筒高 H_d = 0.4 m,直径 D_d = 0.055 m,高径比 H_r/D_r = 7.5,升流区与降流区横截面积比 A_r/A_d = 0.6。反应器采用厚度0.005 m 的透明有机玻璃制造,耐腐蚀,易加工,也便于观察器内反应情况。充气泵泵出的气体经转子流量计调节流速,再通过砂芯曝气头制成的空气分布器泵入反应器底部。加装保温夹套,使用恒温水槽以6 L/min 的速度向夹套内泵入恒温水,恒定反应器内温度。在气体离析区设计溢流槽用于取样[16]。

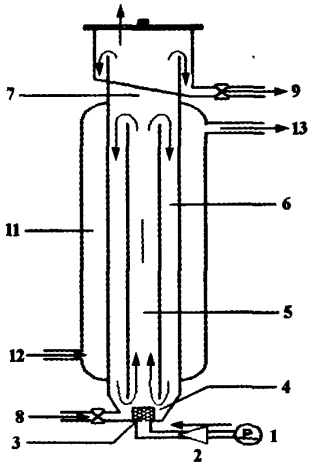


图1 气升式反应器原理示意

1——空气泵;2——转子流量计;3——空气分布器;4——底基;5——升流区;6——降流区;7——气体离析区;8——新鲜矿浆流入口;9——溢流取样口;10——气体出口;11——循环水保温夹套;12——保温循环水入口;13——保温循环水出口

气升式反应器总气相含率 ε_T 采用体积膨胀法测定：$\varepsilon_T = V_F/V_R$（式中 V_F 为充气后排出体积；V_R 为未充气时有效体积）。降流区气相含率 ε_D 采用压差法测定，在反应器壁合适高度处开小孔采用 U 型压力计测反应器该区域不同高度的压力差，通过计算得到降流区气相含率[17~18]。

1.4 实验方法

经驯化后的混合菌群接种到气升式反应器中对金精矿进行细菌氧化预处理，采用无铁的 9 K 培养基进行培养。控制恒温水槽温度，使得反应器内温度恒定在 45 ℃，保证细菌生长的适宜温度。接种时为避免接种液内各种离子接入后对实验结果的影响，取浸矿后的清菌液于8 000 r/min 下离心 20 min，然后取菌体沉淀物用无铁 9 K 稀释至细菌浓度为 1.0×10^8 个/mL 用于接种，接种量为 10%。反应器内接入矿浆总体积为 2 L，每次取样分析前添加蒸馏水补偿水份蒸发损失。每 12 h 定时取样测定细菌浓度、电位、pH 值和 Fe^{2+} 浓度，分析细菌生长及浸出过程。细菌氧化预处理含砷难浸金精矿，砷脱除率越高，之后的氰化浸金浸出率就越高，工业生产中也采用脱砷率大小检验氧化预处理效果[19]。于浸出 10 d 后取样测试溶液中的 As 浓度，计算脱砷率，以此评定浸出效果。

为研究气升式反应器内细菌氧化预处理金精矿各操作参数：矿物颗粒粒度、矿浆浓度、充气量和初始 PH 值的最优组合条件，采用正交设计法，选定 $L_9(3^4)$ 实验表进行正交实验，在摇瓶实验得到各操作参数最佳单因素条件的基础上选择各参数的 3 个水平条件。表 1 为实验中各因素及对应水平。

表 1　因素水平表

水平	A 矿物粒度 /μm	B 矿浆浓度 /%	C 充气量 /(L·min^{-1})	D 初始 pH 值
1	74~110	5	2	1.2
2	37~74	10	4	1.6
3	-37	15	6	2.0

2 结果与讨论

2.1 驯化结果

经 1 年驯化该混合菌群可以在 45 ℃温度条件下良好生长，能够在 45 ℃，pH 值 1.2，As（As^{3+} 和 As^{5+}）浓度 15 g/L 条件下对含砷难浸金精矿仍有较好的氧化浸出能力。图 2 是经过驯化后的混合菌群在被氧化矿物表面吸附的扫描电镜照片，可以看到该菌群菌株的菌体多呈杆状和钩端螺旋状。提取该菌群 DNA，PCR 扩增之后进行限制性片段长度多态性分析（RFLP），测序比对后得出该菌群由 Acidithiobacillus cadus 以及 Leptospirillum ferriphilum 组成，此两种菌株皆为嗜酸的中度嗜热菌，对 As 都有较高的耐受性[20~21]，Acidithiobacillus cadus 氧化 S^0，而 Leptospirillum ferriphilum 氧化 Fe^{2+}，这两种菌的组合可以较好的氧化浸出含砷难浸金精矿。

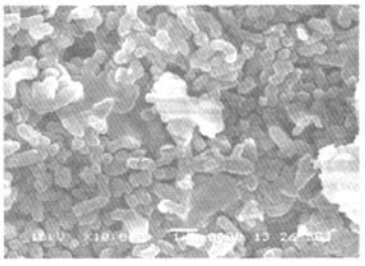


图 2　吸附在矿物表面的细菌

2.2 气升式反应器气相含率

气相含率是气升式反应器最重要的操作参数之一，总气含率及降流区气相含率大小能够反映出反应器结构参数设计的合理性，是反应器具有较高氧传递系数的重要前提条件，能够体现反应器设计的优劣。气相含率随充气量变化曲线见图 3。从图 3 可以看出该反应器总气相含率 ε_T 随着充气量的加大而升高，在 5% 矿浆浓度下 ε_T 接近 30%，降流区气相含率则随充气量增大而降低，加入固体矿物颗粒后 ε_D 比只有气液

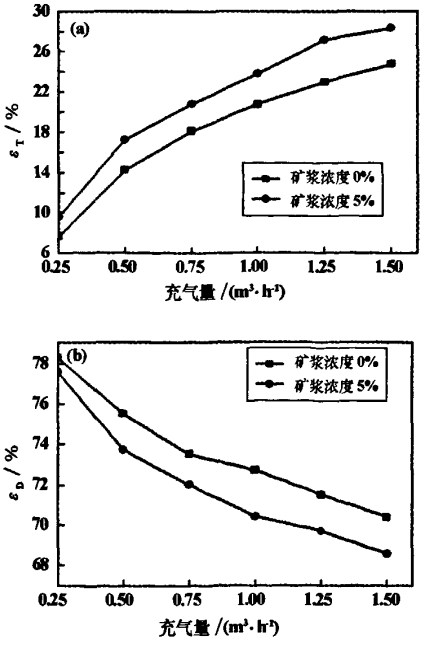


图 3　气相含率随充气量变化曲线

(a) 总气相含率 ε_T；(b) 降流区气相含率 ε_D

两相时略有降低，在 0.25 m^3/h 即 4 L/min 充气量条件下 ε_D 接近80%。该反应器采用 4 L/min 左右的充气量可达到较高的气相含率、较好的固体悬浮以及较柔和的混合。

2.3 正交实验

表2为正交实验结果的直观分析，表中 K_{1j}，K_{2j}，K_{3j}值分别对应因素第一，二，三水平的实验结果（脱砷率）的平均值，$R = \max(K_{ij}) - \min(K_{ij})$，$K_{ij}$ 值越大，其对应的因素及水平越好，R 值越大，对应的因素对实验结果的影响越大。分析比较表2中的 K_{ij}值可得，该反应器用于细菌氧化预处理金精矿过程中，矿物粒度、矿浆浓度、充气量和初始 pH 值4个操作参数的最佳组合为 $A_3B_1C_2D_1$，即矿物粒度 -37 μm，矿浆浓度5%，充气量4 L/min，初始 pH 值1.2。比较表2中的 R 值，各因素对脱砷率的影响为：A > D > C > B，即矿物颗粒粒度对脱砷率的影响最显著，其次为初始 pH 值。

表2 正交设计数据及结果

试验	A 矿物粒度/μm	B 矿浆浓度/%	C 充气量/(L·min⁻¹)	D 初始 pH 值	脱砷率/%
1	74~110	5	2	1.2	30.68
2	74~110	10	4	1.6	16.8
3	74~110	15	6	2	11.95
4	37~74	5	4	2	47.48
5	37~74	10	6	1.2	25.57
6	37~74	15	2	1.6	23.13
7	-37	5	6	1.6	51.13
8	-37	10	2	2	43.83
9	-37	15	4	1.2	85.22
K_{1j}	16.477	43.097	32.547	47.157	
K_{2j}	32.060	28.733	49.833	30.353	
K_{3j}	60.060	36.767	26.217	31.087	
R	45.583	14.364	23.616	16.804	

采用最佳操作参数组合，即矿物粒度 -37 μm，矿浆浓度5%，充气量4 L/min，初始 pH 值1.2，在反应器内接入总体积2 L 的矿浆，接种方法同上，恒温45 ℃条件下验证最优化结果。浸出过程中，前3 d 由于矿物耗酸 pH 值略有升高，之后细菌氧化矿物产酸，pH 值降低至1.07，电位则在初始两天内降低，细菌生长繁殖较好后加速氧化溶液中 Fe^{2+} 为 Fe^{3+}，使矿浆电位升高，最终达604 mV，如图4。接种3 d 后细菌进入对数生长期，细菌浓度最终达到 2.7×10^9 个/mL，由于细菌初始氧化能力较弱，Fe^{2+} 浓度先升高至1.0 g/L，在细菌生长进入对数生长期后迅速降低，浸出7 d 溶液中检测不出 Fe^{2+}，如图5。在最优条件下浸出10 d，脱砷率达到93.5%。可能由于采用的接种方法在离心时对细菌有损伤，加之所取浸矿清菌液中细菌对矿物的吸附和氧化不如吸附在矿渣上的细菌，使得接种后细菌生长繁殖速率较低，浸出时间加长，但确保了实验不受外来离子的影响，得到准确的实验结果。

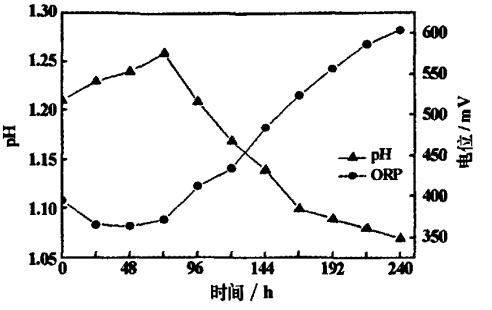


图4 最优操作参数实验下 pH 值和电位的变化

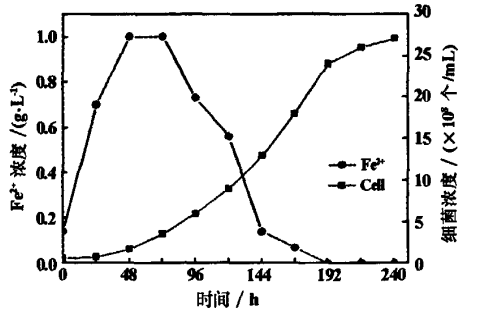


图5 最优操作参数下 Fe^{2+} 浓度和细菌浓度的变化

2.4 摇瓶对照实验

为比照气升式反应器用于细菌氧化预处理难浸金精矿的效果优劣，进行摇瓶对照实验：在2个250 mL 锥形瓶内分别加入初始 pH 值1.2，矿浆浓度5%，矿物粒度 -37 μm 的新鲜矿浆100 mL，其中一个采用上述接种方法接种，另一个不接种作为无菌空白对照，都置于温度45 ℃、转速180 r/min 的摇床，浸出10 d，无菌空白砷脱除率为25.3%，摇瓶接种的砷脱除率为56.7%。而在气升式反应器中采用最佳操作参数浸出10 d，脱砷率可达93.5%，说明细菌氧化是难浸金精矿浸出达到较高脱砷率的主要原因，气升式反应器用于细菌氧化预处理金精矿浸出效果明显优于摇瓶浸出。

2.5 存在的问题

虽然 ALR 反应器具有传热、传质速率高，混合均匀，剪切力小等诸多优点，非常适用于生物冶金领域，但目前 ALR 在生物冶金中的研究还比较少，因为 ALR 存在一经定型难以适应生产变化而更改、处理粘度较高矿浆能力差、没有合适的流体力学模型描述、放大困难等缺点，在工业生产中的应用受到限制[8,22~23]。因此就需要加大在 ALR 反应器流体力学模型建立和放大方面的

研究，使其在生物冶金领域发挥它突出的优势。

3 结　语

1）驯化后的混合菌群能够在45 ℃，pH值1.2，As（As^{3+}和As^{5+}）浓度15 g/L条件下对含砷难浸金精矿仍具有较好的氧化浸出能力，经生态学分析，该菌群组成为Acidithiobacillus cadus和Leptospirillum ferriphilum。

2）设计了实验室规模的气升式生物反应器，在4 L/min充气量条件下该反应器可达到较高的气相含率，矿浆中矿物颗粒可达到较好的悬浮状态，实现有效而柔和的搅拌。

3）通过正交实验设计，对该气升式反应器用于难浸金精矿细菌氧化预处理的浸出操作参数进行了优化，得出矿物粒度－37 μm，矿浆浓度5%，充气量4 L/min，初始pH值1.2为最优操作参数组合，在该条件下，用气升式反应器进行难浸金精矿的细菌氧化预处理脱砷率可达到93.5%。

参考文献：

[1] Climo M, Watling H R, Bronswijk W V. Biooxidation as pre－treatment for a telluride－rich refractory gold concentrate[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(12): 1219－1229.

[2] Morin D, Lips A, Pinches A. BioMine-integrated project for the development of biotechnology for metal-bearing materials in Europe[C]. Petersen J. Proceedings of the 16th International Biohydrometallurgy Symposium. Cape Town: 2005. 25－29.

[3] 姚国成，阮仁满，温建康. 难处理金矿的生物预氧化技术及工业应用[J]. 矿产综合利用，2003(1)：33－39.

[4] Sandstorm A, Petersson S. Bioleaching of a complex sulphide ore with moderate thermophilic and extreme thermophilic microorganism[J]. Hydrometallurgy, 1997, 46:181－190.

[5] Henry L E. Past, present and future of biohydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy, 2001,59(2):127－134.

[6] 方兆珩. 生物氧化浸矿反应器的研究进展[J]. 黄金科学技术，2002, 10(6)：1－7.

[7] Merchuk J, Siegel M. Air-lift reactors in chemical and biological technology[J]. Chem Technol Biotechnol, 1988, 41: 105－120.

[8] Chisti M Y. Pneumatically agitated bioreactors in industrial and environmental bioprocessing: Hydrodynamics, hydraulics and transport phenomena[J]. Appl Mechanics Rev, 1998, 51: 33－112.

[9] Contreras A, Garcia F, Molina E. Influence of sparger on energy dissipation, shear rate, and mass transfer to sea water in a concentric-tube airlift bioreactor[J]. Enzyme Microb Technol, 1999, 25: 820－830.

[10] Ruitenberg R, Schultz C, Buisman C. Bio-oxidation of minerals in air-lift loop bioreactors[J]. Min Proces, 2001, 62: 271－278.

[11] Siegel M, Robinson C. Applications of airlift gas-liquid-solid reactors in biotechnology[J]. Chem Eng Sci, 1992, 47: 3215－3229.

[12] Chisti M Y. Mass transfer. In: Othmer K. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology[M]. New York: Wiley, 2005.

[13] Chisti M Y. Airlift Bioreactors[M]. New York: Elsevier Applied Science. 1989.

[14] Giaveno A, Lavalle L, Patricia C, *et al*. Airlift Reactors: Characterization And Applications In Biohydrometallurgy. In: Microbial Processing of Metal Sulfides[M]. Netherlands: Springer, 2007. 169－191.

[15] Acevedo F, Gentina J C. Bioreactor Design Fundamentals And Their Application To Gold Mining. In: Microbial Processing of Metal Sulfides[M]. Netherlands: Springer, 2007.

[16] SHI Shao-yuan, FANG Zhao-heng. Bioleaching of marmatite flotation concentrate by adapted mixed mesoacidophilic cultures in an airlift reactor[J]. Mineral Processing, 2005, 76: 3－12.

[17] Gouveial E R, Hokkal C O, Badino A C. The effects of geometry and operational conditions on gas holdup, liquid circulation and mass transfer in an airlift reactor[J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2003, 20(4): 363－374.

[18] 王雅琼，许文林. 化工原理实验[M]. 北京：化学工业出版社，2004.

[19] MIN Xiao-bo, CHAI Li-yuan, CHEN Wei-liang, *et al*. Bioleaching of refractory gold ore (Ⅲ) [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(2):334－339.

[20] Tuffin I M, Deane S M, Rawlings D E, *et al*. An unusual Tn21-like transposon containing an ars operon is present in highly arsenic-resistant strains of the biomining bacterium Acidithiobacillus caldus [J]. Microbiology, 2005, 151: 3027－3039.

[21] Tuffin I M, Hector S B, Deane S M, *et al*. Resistance Determinants of a Highly Arsenic Resistant Strain of Leptospirillum ferriphilum Isolated from a Commercial Biooxidation Tank[J]. Appl Environ Microbiol, 2006, 72(3): 2247－2253.

[22] Merchuk J C. Hydrodynamics and hold-up in air-lift reactors. In: Cheremisinoff NP. Encyclopedia of Fluid Mechanics[M]. Houston: NP Gulf Publishing Company, 1986.

[23] Znada H, Bales V, Markos J. Modeling and simulation of airlift bioreactors[J]. Biochem Eng, 2004, 21: 73－81.