第 17 卷第 10 期 中国有色金属学报 2007 年 10 月
Vol.17 No.10 The Chinese Journal of Nonferrous Metals Oct. 2007
文章编号：1004-0609(2007)10-1718-05

氧化亚铁硫杆菌浸出铁矿石脱磷技术

姜 涛，金勇士，李 骞，杨永斌，李光辉，邱冠周

(中南大学 资源加工与生物工程学院，长沙 410083)

摘 要：研究氧化亚铁硫杆菌(*A.f*菌)从含磷铁矿石中脱磷的可行性及工艺技术。结果表明：氧化亚铁硫杆菌可以浸出铁矿石中的磷，生物浸出脱磷应选择缺磷 9 K 培养基体系，添加黄铁矿可强化细菌浸出脱磷，矿浆初始 pH 对脱磷率有明显影响，合适的细菌接种量、亚铁初始含量及矿石粒度有利于生物浸出脱磷。对某含磷 1.12%的铁矿石，以缺磷 9 K 培养基为浸出体系，添加质量比为 20%的黄铁矿，在初始 pH 值为 1.7~2.0 的条件下，采用 *A.f* 菌进行生物浸出，获得的脱磷率为 86.6%。

关键词：铁矿石；脱磷；生物浸出；氧化亚铁硫杆菌
中图分类号：TF 111.31 **文献标识码**：A

Dephosphorization technology of iron ores by *Acidthiobacillus ferrooxidans*

JIANG Tao, JIN Yong-shi, LI Qian, YANG Yong-bin, LI Guang-hui, QIU Guan-zhou

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The feasibility and technology on dephosphorization from phosphorous iron ores by bio-leaching were investigated. The results show that *Acidthiobacillus ferrooxidans*(*A.f*) can remove phosphor from iron ores and nutrient medium without phosphorus is more effective for the removal than that with phosphorus. The addition of pyrite greatly improves the dephosphorization, and the lower initial pH of slurry and suitable concentrations of the bacterium as well as appropriate particle size of iron ores are favorable to the dephosphorization. For an iron ore bearing 1.12% P, a dephosphorization of 86.6% is attained under the conditions of the pyrite addition of 20%(mass ratio), initial pH of 1.7−2.0, and nutrient medium without phosphorus.

Key words: dephosphorization; iron ores; bio-leaching; *Acidthiobacillus ferrooxidans*(*A.f*)

随着钢铁工业的快速发展，我国有限的富矿及易选的铁矿资源已逐渐枯竭，可利用的铁矿资源日益趋向于贫、细、杂[1]。我国的湘、鄂地区及长江流域蕴藏大量含磷铁矿石，梅山铁矿含磷达 0.38%，“宁乡式”赤铁矿、乌石山矿区铁矿含磷均高于 0.5%[2]。国内对铁精矿含磷的要求不一，大致为 0.05%~0.30%[3]。研究铁矿石脱磷技术，对提高国内铁矿质量和促进我国钢铁工业的发展具有重要现实意义。

近年来，国内外根据不同的矿石性质，针对铁矿石脱磷展开了较多的研究，主要有物理分选[4]以及化学浸出[5−6]等。但物理分选法脱磷效果较差，而化学浸出法则存在浸出剂耗量大、成本高等问题使其应用受到限制[7]。

生物浸出法在处理硫化矿等矿物时具有金属回收率高、成本低、无环境污染等优点，已显示出极大的经济潜力和工业应用前景[8−9]。目前，国内外对含磷铁矿石微生物技术脱磷的报道较少。黄剑胷等[10]采用硫杆菌对铁矿石脱磷进行了研究。其脱磷的原理是利用

基金项目：国家重点基础研究发展计划资助项目(2004CB619204)；国家自然科学基金创新研究群体计划资助项目(50321402)
收稿日期：2007-02-02；**修订日期**：2007-06-20
通讯作者：姜 涛，教授；电话：0731-8836387; E-mail: jiangtao@mail.csu.edu.cn

矿石中含有的硫化物与硫杆菌作用产酸脱磷，但脱磷效率并不理想，在溶磷剂协同作用下脱磷率仅达到42%左右。何良菊等[11−13]研究了利用氧化亚铁硫杆菌预先氧化黄铁矿，利用其所产生的酸性废水(pH 值为0.8)来浸出高磷铁矿石，虽然获得了脱磷率 76.89%的优良结果，但从本质上说该法仍是酸浸脱磷，并非利用微生物直接从矿石中脱磷。另外，该法采用两段工艺，流程较长。

有研究表明，氧化亚铁硫杆菌可从有色金属硫化物中浸出提取有价金属，并已成功应用于实际[14−15]。本文作者主要研究采用氧化亚铁硫杆菌进行铁矿石脱磷的可行性。

1　实验

1.1　实验原料

实验所用含铁原料有含磷铁矿石和黄铁矿矿物。黄铁矿经元素分析含铁(质量分数)41.66%。含磷铁矿石的主要化学成分及磷在各物相中的分布分别见表 1 和表 2。

表 1　含磷铁矿石的主要化学成分

Table 1　Main chemical composition of iron ore bearing phosphorous(mass fraction, %)

TFe	FeO	P	Al_2O_3	SiO_2
47.79	3.08	1.12	6.33	17.32
CaO	MgO	As	S	
4.78	0.29	0.002	0.028	

表 2　含磷铁矿石中磷在各物相中的分布

Table 2　Occurrence of phosphorous in iron ore (mass fraction, %)

Apatite	Iron minerals	Silicate	Total phosphorous
22.32	67.86	9.82	100

从表 1 可知，该铁矿石中含磷较高，达 1.12%，远超过入炼铁原料对含磷量的要求。表 2 中的物相分析结果表明：磷主要分布在铁矿物中，占总磷量的67.86%，由于这部分磷被铁矿物所包裹，物理选矿方法难以脱除；其次 22.32%的磷以独立的磷灰石形态存在，其余 9.82%分布于硅酸盐矿物中。

本研究所用的浸出细菌为氧化亚铁硫杆菌(简称 *A.f* 菌)，采用 9 K 培养基培养至指数生长期(细菌浓度约 10^8 个/mL)后立即接种进行浸出实验。实验体系分别采用 9 K 培养基、缺磷 9 K 培养基、缺磷缺铁 9 K 培养基溶液，3 种培养基溶液组分见表 3。

本实验用到的硫酸等主要药剂，均为分析纯试剂。

表 3　培养基溶液成分

Table 3　Composition of nutrient medium($g \cdot L^{-1}$)

Composition	9 K nutrient medium	9 K nutrient medium without P	9 K nutrient medium without P and Fe
$(NH_4)_2SO_4$	3.00	3.00	3.00
KCl	0.10	0.10	0.10
KH_2PO_4	0.50	0	0
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.50	0.50	0.50
$Ca(NO_3)_2$	0.01	0.01	0.01
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	44.2	44.2	0

1.2　研究方法

向 250 mL 锥形瓶中加入 95 mL 培养基，再按一定质量比称取含磷铁矿及黄铁矿加入到锥形瓶内，接种 5 mL 驯化后的菌液，用硫酸溶液调节浸出矿浆初始 pH 到实验要求值。将锥形瓶置于摇床振荡培养，定期用微量移液器移取 1 mL 上层清液至 10 mL 容量瓶，为防止稀释后溶液中的磷沉淀并附于容量瓶底部，在容量瓶中滴加适量硫酸溶液降低 pH，然后用蒸馏水稀释到刻度后分析磷的含量，计算脱磷率。实验过程中取样减少的培养液用缺磷缺铁的 9 K 溶液补充，蒸发的水分用蒸馏水补充。

实验条件为：在没有特别说明的情况下，细菌那接种量为 5%，矿浆浓度为 10%，粒度小于 0.074 mm 占 100%，在空气浴振荡器振荡，转速 160 r/min，矿浆初始 pH 为 2.20，温度为 30 ℃。

2　结果与讨论

2.1　培养基种类的影响

分别研究了在常规的 9 K 培养基体系、缺磷的 9 K 培养基体系、缺磷缺铁的 9 K 培养基体系中 *A.f* 菌浸出时间与铁矿石脱磷率的关系。

图 1 所示为不同培养基浸出体系下脱磷率随时间变化的曲线。由图可以看出，在含亚铁和磷的常规 9 K 培养基溶液中，虽然浸出 720 h 后仅获得约 20%的脱磷率，但却显示出 *A.f* 菌具有从铁矿石脱磷的能力；在含亚铁但缺磷的 9 K 培养基溶液中，在同样的浸出

时间下获得了更高的脱磷率(约 34%)，这一结果不仅表明 *A.f* 菌可以从含磷铁矿石中获得自身生长所需的磷，同时也支持了 *A.f* 菌吸收矿石中的磷实现直接脱磷的机理；然而，在既不含磷又不含铁的 9 K 培养基溶液中，所获得的最大脱磷率不到 3%，这说明由于缺乏亚铁营养源，*A.f* 菌难以存活，小量的脱磷率仅由于溶液中酸的作用。以上结果表明，虽然 *A.f* 菌可以吸收矿石中的磷作为稳定的磷源，但由于矿石中缺乏维持细菌生长的稳定的亚铁源，浸出脱磷率仍然很低；考虑到培养基中的亚铁离子在浸出初期很快消耗完毕，若进一步提高脱磷率，浸出体系中必须有稳定的亚铁来源。

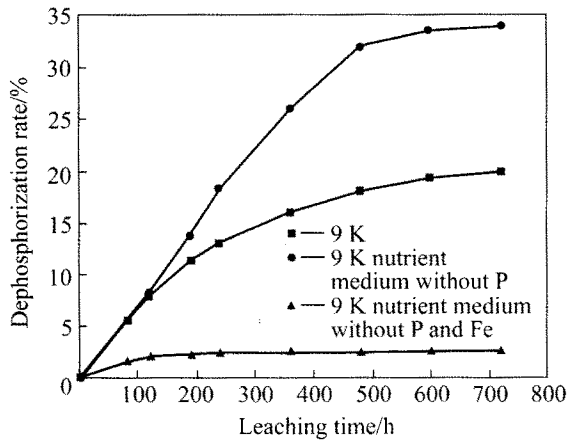


图 1 不同培养基浸出对脱磷率的影响

Fig.1 Effects of nutrient mediums on dephosphorization

2.2 添加黄铁矿对脱磷的影响

从上面的研究可知，虽然氧化亚铁硫杆菌在浸出脱磷上有明显的效果，但总的脱磷率仍比较低，因此要对细菌脱磷过程进行强化。黄铁矿中含有大量的亚铁和还原态硫，而它们均为氧化亚铁硫杆菌生命必需的营养源。

添加黄铁矿与未添加黄铁矿时脱磷率随时间的变化如图 2 所示。可以看出，在相同浸出时间条件下，添加黄铁矿浸出的脱磷率明显高于未添加黄铁矿浸出的脱磷率。不添加黄铁矿时，在浸出 600 h 后脱磷率几乎不再增加，最大脱磷率为 34 %，而添加黄铁矿时，脱磷率在 984 h 后达到 78%后才趋于稳定。由于含磷铁矿石自身亚铁和硫的含量均比较低，当浸出一定时间后，培养基中的亚铁浓度降至很低，细菌由于缺乏营养活性降低，所以不添加黄铁矿时，浸出一定时间后脱磷率不再提高；黄铁矿可以提供细菌所需的营养物亚铁和硫，浸出过程中细菌的活性好、存活时间延长，所以添加黄铁矿后脱磷过程在较长的时间内一直以较大的速率进行，最终获得比不加黄铁矿大得多的脱磷率。

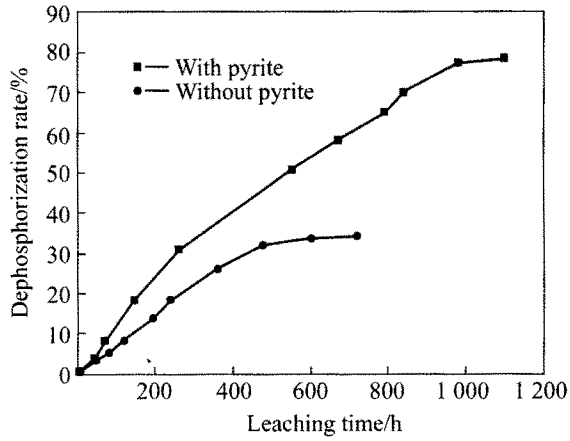


图 2 添加黄铁矿对矿石脱磷率的影响

Fig.2 Effect of adding pyrite on dephosphorization

在浸出时间为 1 104 h，其它条件不变的情况下，研究了黄铁矿配比对细菌浸出脱磷的影响，实验结果见图 3。由图 3 可知，随着黄铁矿配比的增加，铁矿石的脱磷率明显增加。当黄铁矿配比分别为 0、5%、10%和 20%时，其脱磷率分别为 34.01%、49.88%、68.81%和 78.84%。很明显，增大黄铁矿的配比，为氧化亚铁硫杆菌的生长提供了更多的亚铁和还原态硫营养源，且黄铁矿的配比增加，细菌氧化后所产生的硫酸以及亚铁氧化后的水解产生的酸都增加，从而提高了脱磷率。

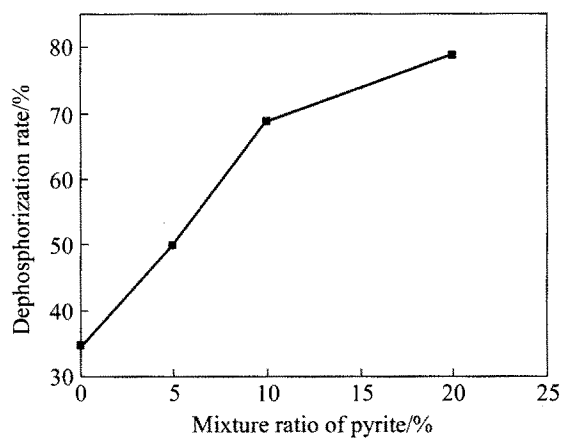


图 3 不同黄铁矿配比对脱磷的影响

Fig.3 Effect of pyrite dosage on dephosphorization

2.3 细菌接种量对脱磷的影响

不同细菌接种量下浸出 1 104 h(黄铁矿配比分别为 20%时)后的脱磷率的结果见图 4。从图 4 可以看出，

当体系中不含细菌时，磷几乎没有脱除，微小的脱磷率完全由于体系中酸的作用；添加细菌后，脱磷率显著提高，但当细菌接种量由 5%(占浸出液的体积比)提高到 10%时，脱磷率提高不明显，矿石脱磷率仅从 78.84%增大到 79.95%，表明体积比为 5%的细菌接种量是合适的。

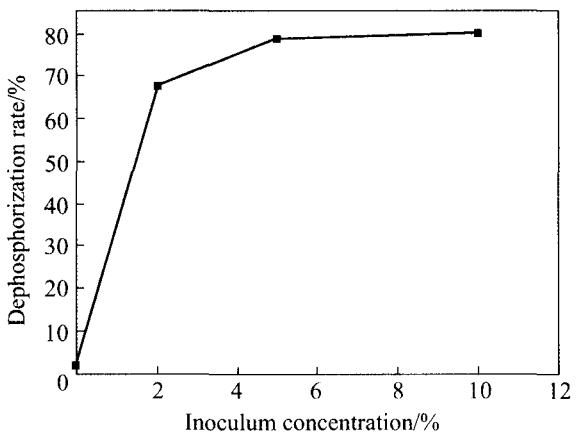


图 4　不同细菌接种量下的脱磷率

Fig.4　Effect of bacteria concentration on dephosphorization

2.4　黄铁矿存在条件下培养基中初始亚铁含量对脱磷的影响

研究了黄铁矿存在条件下培养基中亚铁初始含量对脱磷的影响。每 100 mL 缺磷培养基中的初始亚铁含量分别为 4.42、3、2、1 和 0 g ，其中 4.42 g/100 mL 即为常规 9 K 培养基中的亚铁含量，而初始亚铁含量为 0 的培养基即为缺铁培养基，黄铁矿配比为 20%，浸出时间为 1 104 h，实验结果如图 5 所示。

从图 5 可知，在黄铁矿存在的条件下，虽然随着

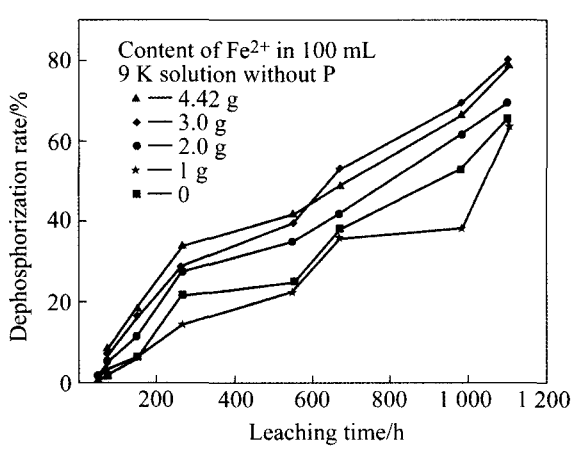


图 5　培养基中不同亚铁初始含量对浸出脱磷率的影响

Fig.5　Effect of initial ferrous concentration on dephosphorization

培养基中初始亚铁含量增加，脱磷率有增加趋势，但总的来说影响并不显著。值得注意的是，即使在培养基中初始亚铁含量为 0 也可获得较高的脱磷率，这一现象再次支持前面所获得的结论，即 *A.f* 菌可以从添加的黄铁矿中获取自身生长所需的营养物亚铁和硫。但由于在动力学上 *A.f* 菌从黄铁矿中获取亚铁和硫的速率较慢，脱磷速率因此较低，这一现象在前期脱磷过程中(前 22 d)尤为明显。培养基中适量的初始亚铁含量对保证较高的脱磷速率是必要的。

2.5　浸出初始 pH 对脱磷的影响

不同矿浆初始 pH 对矿石脱磷率影响的结果见图 6。

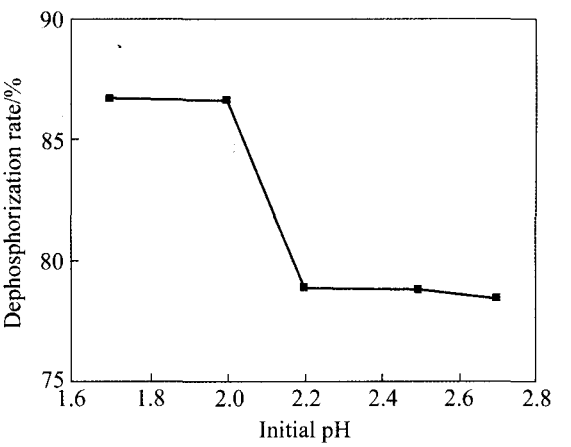


图 6　不同矿浆初始 pH 对矿石脱磷率的影响

Fig.6　Effect of initial slurry pH on dephosphorization

从图 6 可以看出，pH 低于 2.0 时，脱磷率较高，当矿浆初始 pH 为 1.7 和 2.0 时，脱磷率分别为 86.68% 和 86.63%；pH 高于 2.0 时，脱磷率下降。考虑到 *A.f* 菌生长的最佳 pH 为 2.5 左右，随矿浆初始 pH 降低，脱磷率的提高主要是由于强化了酸浸脱磷的作用；调节 pH 所加的酸在细菌代谢产酸之前就破坏了磷在其他矿物中的包裹状态，对后续的生物浸出脱磷过程较为有利。

2.6　矿石粒度对脱磷的影响

矿石粒度对脱磷效果的影响实验结果列于表 4。

由表 4 可知，当矿石粒度大于 75 μm 时，随着矿石粒度的减小，脱磷率增加，但当矿石粒度减小到小于 75 μm 时，脱磷率反而下降。减小矿石粒度，可以增加微生物及其代谢酸与含磷矿物相接触的比表面积，从而提高脱磷率，但是当矿石粒度减小到小于 75 μm 时脱磷率下降，可能是由于矿浆粘度增大，不利

表4 矿石粒度对脱磷率的影响

Table 4 Effect of particle size of iron ores on dephosphorization rate

Grade/μm	Dephosphorization rate/%
>150	72.15
75−150	82.18
<75	78.84

于氧在矿浆中的扩散，恶化了微生物生长所需的条件，微生物活性下降。

3 结论

1) 采用氧化亚铁硫杆菌(*A.f* 菌)可以有效浸出含磷铁矿石中的磷；*A.f*菌可以从含磷铁矿石中获得自身生长所需的磷；添加黄铁矿可以显著强化细菌浸出脱磷过程；在较低的矿浆初始pH1.7~2.0下脱磷率较高；合适的细菌接种量、培养基亚铁初始含量及矿石粒度都有利于生物浸出脱磷。

2) 对某含磷1.12%的铁矿石，以缺磷9 K培养基为浸出体系，添加质量比为20%的黄铁矿，在初始pH为1.7~2.0的条件下，采用*A.f*菌进行生物浸出，获得的脱磷率为86.6%。

REFERENCES

[1] 陈 宏. 世界铁矿石资源和生产概况[J]. 钢铁, 2001, 36(11): 69−73.
CHEN Hong. World iron resources and its production situation[J]. Iron and Steel, 2001, 36(11): 69−73.

[2] 崔吉让, 方启学, 黄国志, 卢寿慈. 高磷铁矿石脱磷工艺研究现状及发展方向[J]. 矿产综合利用, 1998, 6: 20−24.
CUI Ji-rang, FANG Qi-xue, HUANG Guo-zhi, LU Shou-ci. The present status and trends of de-phosphorising of high phosphorus iron ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral resources, 1998, 6: 20−24.

[3] 纪 军. 高磷铁矿石脱磷技术研究[J]. 矿冶工程, 2003, 12(2): 33−38.
JI Jun. Study on dephosphorization technology for high-phosphorus iron ore[J]. Mining and Metallurgy, 2003, 12(2): 33−38.

[4] 吴敏娟. 梅山铁精矿降磷工艺的应用及探讨[J]. 金属矿山, 2000, 293(11): 34−36.
WU Min-juan. The application of phosphorus reduction technology of Meishan iron concentrates and its discussion[J]. Metal mine, 2000, 293(11): 34−36.

[5] 罗绍尧, 周淑珊, 许孝元. 高浓度硫酸选择性浸出法降低钛铁矿精矿中磷的研究[J]. 湿法冶金, 1994, 1: 31−36.
LUO Shao-rao, ZHOU Shu-shan, XU Xiao-yuan. Study on reducing the phosphorous of titanium iron concentrates by high concentrate sulfuric acid[J]. Hydrometallurgy, 1994, 1: 31−36.

[6] Peixoto G. Improvement of the reduction process in P content and other gangues in iron ore and its agglomerates[P]. WO1993010271 A2, 1993−05−27.

[7] Feld I L, Franklin T W, Lampkin W M. Process for removing phosphorus from iron ores[P]. US 3402041, 1966.

[8] 魏以和, 钟康年, 王 军. 生物技术在矿物加工中的应用[J]. 国外金属矿选矿, 1996(1): 1−13.
WEI Yi-he, ZHONG Kang-nian, WANG Jun. Bioleaching and its application in mineral engineering[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1996(1): 1−13.

[9] Torma A E. 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.
Torma A E. Progress and prospect on biohydromentallurgy[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1990(10): 1−7.

[10] 黄剑胷, 杨云妹. 溶磷剂与硫杆菌协同对铁矿石脱磷的研究[J]. 南京林业大学学报, 1994, 18(2): 25−29.
HUANG Jian-ling, YANG Yun-mei. A study on the dephosphorization of iron ore by phosphorus dissolving agent accompanied with thiobacillus[J]. Journal of Nanjing Forestry University, 1994, 18(2): 25−29.

[11] 何良菊, 张维庆. 高磷贫碳酸锰矿石微生物的脱磷机理[J]. 中国锰业, 1999, 17(4): 29−32.
HE Liang-ju, ZHANG Wei-qing. The mechanism of biodephosphorization of phosphorous rich rhodochrosite- poor[J]. China's Manganese Industry, 1999, 17(4): 29−32.

[12] 何良菊, 周建民. 梅山高磷铁矿石矿石性质及微生物脱磷的可行性[J]. 黄金学报, 2000, 2(1): 26−29.
HE Liang-ju, ZHOU Jian-min. characteristics of Meishan iron ore with high phosphorus bearing and feasibility of biodephosphorization[J].Gold Journal, 2000, 2(1): 26−29.

[13] 何良菊, 胡芳仁. 梅山高磷铁矿石微生物脱磷研究[J]. 矿冶, 2000, 9(1): 33−35.
HE Liang-ju, HU Fang-ren. Research on biodephosphorization of Meishan high phosphorus iron ore[J]. Mining and Metallurgy, 2000, 9(1): 33−35.

[14] 柳建设. 硫化矿物生物提取及腐蚀电化学研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002.
LIU Jian-she. Bioextraction and corrosion electrochemistry of sulfide minerals[D]. Changsha: Central South University, 2002.

[15] 石绍渊, 方兆珩. 金属离子强化铁闪锌矿浮选精矿的生物浸出[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(10): 1623−1628.
SHI Shao-yuan, FANG Zhao-heng. Enhancement of bioleaching of marmatite flotation concentrate by metallic irons[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(10): 1623−1628.

(编辑 何学锋)