



知识水坝论文®
docin.com/pologoogle

精英

精彩内容将为您展开...

知 识 水 坝 论 文



这里有你所需...



for more downloads
please logon docin.com/pologoogle



四川 大 学

硕 士 学 位 论 文

题 目 氧化亚铁硫杆菌分解难处理金矿的研究

作 者 姚英杰 完成日期 2005 年 5 月 15 日

培 养 单 位 四 川 大 学

指 导 教 师 张永奎 教 授

专 业 生 物 化 工

研 究 方 向 生化反应工程

授予学位日期 年 月 日

氧化亚铁硫杆菌分解难处理金矿的研究

生物化工专业

研究生：姚美杰

指导教师：张永奎 教授

随着金矿的大规模开采，易选冶的金矿资源日趋减少，难处理矿石已经成为黄金工业的主要资源。金粒出于被砷黄铁矿或是黄铁矿等伴生矿物包裹从而不能用传统工艺直接提取，众所周知，细菌在分解硫化矿物过程中起了重要作用，嗜酸化能自养菌，氧化亚铁硫杆菌，是分解硫化矿物的重要细菌，能够以多种硫化矿物为底物进行生长。

本论文研究了氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus. ferrooxidans*)对三种难处理金矿：东北寨金矿、西南冶金局金矿、广西金矿的氧化预处理研究，首先对三种矿物进行了矿物分析，然后从实验室现有的 6 个氧化亚铁硫杆菌菌种中选出每种矿样的最佳菌种，在摇床培养，温度 34℃，转速 180r/min 条件下确定 GerY 菌种对西南冶金局矿样效果较好，并对广西和东北寨矿样进行了工艺条件的研究，东北寨矿样在 GerD 菌种作用下 pH=2.0 和接种量 100% V/V 时浸出效果较好。在自行设计的间歇搅拌式反应器中，温度 34℃，转速 650r/min 条件下确定了广西矿样在 GerD 菌种作用下 pH=2.0，通气量在 0.1L 空气/min.L 矿浆，接矿量 50kg/m³ 时浸出效果较好。并对每个工艺条件的实验结果进行了理论分析，给出了合理解释。

广西矿的动力学研究是论文的核心部分，研究了在均匀混合的间歇式反应器中氧化亚铁硫杆菌分解 3 中不同粒度的广西矿物的动力学，包括细菌对广西矿粒的吸附实验和对该矿物动力学的验证实验。细菌吸附符合兰格穆尔等温吸附式，等温吸附常数 $K_A = 2.37 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{cells}$ 不受粒度大小的影响，而单位质量矿粒的最大吸收能力 K_{Am} 随着矿粒的增大而减小。实验在 pH=2.0、通气量 0.1L/min.L、搅拌转速 650r/min、接矿量 50g/L 和温度 34℃ 固定的情况下掌握

了体系 Eh、铁的浸出率、液相细胞的生长随时间变化的规律，根据实验数据确定了与动力学方程有关的参数：以 Fe^{2+} 为底物的细胞得率 $Y_L = 3.51 \times 10^{14}$ cells/kg，以矿粒为底物的细胞得率 $Y_A = 1.04 \times 10^{14}$ cells/kg-ore 和固体表面细胞的比生长速率 $\mu_A = 1.79 \text{d}^{-1}$ ，这些参数是通过对 3 种不同初始粒度所得的实验数据做图得到的，推导出与表面最大吸附细菌个数相关的参数 $\psi X_{am} / \rho = 4.32 \times 10^8$ cells m/kg，这些参数与矿粒的初始粒度没有关系。通过实验确定了细菌生长速率系数 $K = 0.18 \times 10^6 D_0$ 。

确定了等温吸附式：
$$\frac{1}{X_A} = \frac{D_0(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}{1.02 \times 10^{-6} X_L} + \frac{D_0(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}{4.32 \times 10^8}。$$

通过氧化亚铁硫杆菌氧化难处理金矿的理论和氧化广西难处理金矿的实验数据得到的动力学方程：

$$X_L = f_1(X_T, D_0, \alpha) = \sqrt{\{[1 - 2.37 \times 10^{-15} X_T + 1.02 \times 10^{-9} \frac{W_0}{V} \times \frac{1}{D_0} (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}]^2 + 9.48 \times 10^{-15} X_T - [1 - 2.37 \times 10^{-15} X_T + 1.02 \times 10^{-9} \frac{W_0}{V} \times \frac{1}{D_0} (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}]\} / [4.74 \times 10^{-15}]}$$

$$\frac{dX_T}{dt} = \frac{1.423 (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} X_L}{(1 + 2.37 \times 10^{-15} X_L)^2}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = f_2(X_L, \alpha) = -3.28 \times 10^{-16} (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} \frac{X_L}{(1 + 2.37 \times 10^{-15} X_L)^2}$$

应用龙格-库塔方法通过计算机模拟实验数据，该方程能够很好的预测氧化亚铁硫杆菌对广西矿样分解率。

关键词：难处理金矿；氧化亚铁硫杆菌；动力学；兰格穆尔等温吸附式；
龙格-库塔

Experimental Research on decomposing refractory gold ore by *Thiobacillus ferrooxidans*

Major: Bio-Chemical Engineering

Graduate Student: YAO Yingjie **Supervisor:** ZHANG Yongkui

With the development of exploitation for gold ore, the ore which is ease to distill is dring up. Refractory gold ore is the main resource of gold industry at present. Being enwrapped by the arsenopyrite (FeAsS) or pyrite, gold is difficult to be distilled directly by using traditional technology. It is widely accepted that certain bacteria play a mayor role in most leaching operations for metal sulfides. One of the most important bacteria in the sulfide leaching is an acidophilic chemoautotrophic bacterium, *Thiobacillus ferrooxidans*, which can multiply with mineral sulfide.

Three refractory gold-ore which are the refractory mineral of Dongbeizhai, the refractory mineral of metallurgy bureau Xinan and the refractory mineral of Guangxi.were studied. The main element iron, sulfur and arsenic were analyzed for each refractory mineral. Six kinds of *Thiobacillus ferrooxindans* in lab were used to decompose each refractory gold-ore. GerY was the optimal *T. ferrooxindans* for refractory mineral of metallurgy bureau Xinan. The inoculated ratio 100% V/V and pH = 2.0 were the optimal parameters for the dissolution of Dongbeizhai refractory gold-ore under the conditions of temperature 34°C and shaking rate 180r/min. The reactor which was an air sparged and stirrer agitated vessel of 6L was designed. The reactor was operated batchwise with respect to the liquid. Technologic parameters which were the stirring rate 650r/min , air flow 0.1L/min.L ,pH = 2.0 , solid—liquid ratio W_0/V 50g/L were confirmed and the liquid temperature 34°C. Each experimental results were analyzed theoretically and reasonable explanation were

given.

The most important part of this paper is the study for the kinetics of Guangxi refractory gold-ore. The kinetics of the bacterial dissolution of Guangxi refractory gold-ore particles by *Thiobacillus ferrooxidans* was studied at different particles sizes in a well-mixed batch reactor. Experiment studies were made on the adsorption of bacteria on Guangxi refractory gold-ore particles as well as the bacterial dissolution of the ore. the adsorption data was well fit the Langmuir isotherm equation . The equilibrium constant $K_A = 2.37 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{cells}$ in the Langmuir equation was independent of the particle size, whereas the maximum adsorption capacity per unit weight of the ore K_{Am} increased with derived, taking into account the effect of initial particle size. Eh, the rate of iron extraction and the growth of *T.ferrooxidans* in the liquid phase were studied in the fixed condition of pH=2.0, air flow 0.1L/min.L, rotate speed of stirrer 650r/min , solid—liquid ratio W_0/V 50g/L and temperature 34°C The kinetic parameters appearing in the rate equation, the growth yield of Fe^{2+} $Y_L = 3.51 \times 10^{14} \text{ cells/kg}$,the growth yield of ore $Y_A = 1.04 \times 10^{14} \text{ cells/kg-ore}$ and specific growth rate $u_A = 1.79 \text{ d}^{-1}$ of adsorption bacteria, were evaluated by curve-matching, using the experimental data obtained at different initial particle sizes. The constant about the maximum adsorption capacity per unit surface of the ore $\psi X_{am} / \rho = 4.32 \times 10^8 \text{ cells m/kg}$ was acquired. The coefficient of growth $K = 0.18 \times 10^6 D_0$ is pertinent to the initial particle size. The evaluated kinetic parameters were found to be independent to the particle size.

Langmuir equation applying Guangxi refractory gold ore:

$$\frac{1}{X_A} = \frac{D_0(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}{1.02 \times 10^{-6} X_L} + \frac{D_0(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}{4.32 \times 10^8}$$

The kinetic equation was set up by the theory of *T. ferrooxidans* oxidation for refractory gold ore and experimental datum :

$$X_L = f_1(X_T, D_0, \alpha) = \sqrt{\{1 - 2.37 \times 10^{-15} X_T + 1.02 \times 10^{-9} \frac{W_0}{V} \times \frac{1}{D_0} (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}\}^2 + 9.48 \times 10^{-15} X_T} \\ - \{1 - 2.37 \times 10^{-15} X_T + 1.02 \times 10^{-9} \frac{W_0}{V} \times \frac{1}{D_0} (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}\} / \{4.74 \times 10^{-15}\}$$

$$\frac{dX_L}{dt} = \frac{1.423(1-\alpha)^{\frac{2}{3}} X_L}{(1 + 2.37 \times 10^{-15} X_L)^2}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = f_2(X_L, \alpha) = -3.28 \times 10^{-16} (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} \frac{X_L}{(1 + 2.37 \times 10^{-15} X_L)^2}$$

The kinetic model was successfully used to predict the bacterial dissolution behavior for the dissolution rate by using the method of Runge-Kutta..

Keywords: refractory gold ore; Thiobacillus ferrooxidans; kinetics; Langmuir isotherm equation; Runge-Kutta

1 前言

1.1 难处理金矿现状

随着易处理金矿资源的日趋减少,难处理金矿资源的合理、高效、环保地开发已成为世界各产金国当前主要面对的技术问题^[1]。国外先进国家对难处理金矿资源的开发利用已占相当大的比例而我国则与之相距较大^[2]。其重要原因之一在于对难处理金矿石选冶技术的开发和工业化应用程度较低。据统计目前世界黄金总产量的 1/3 左右^[3,4]是产自难处理金矿,这一比例今后必将进一步增高。在我国已探明的黄金储量中,有 33%为难处理金矿^[5]。难处理金矿石是指那些富含砷、碳等杂质成份,在常规浸出条件下,金回收率不高的金矿石。一般以氰化搅拌浸出率 80%作为界限,低于此值者即为难处理金矿石,典型的难处理矿石直接浸出率仅为 10%~30%。目前难处理金矿石基本上分为三类^[6]: (1)金被含非硫化矿物(硅石或碳酸盐)包裹的金矿石; (2)金被包裹在硫化矿物(黄铁矿和砷黄铁矿)中; (3)碳质金矿石。难处理金矿石难浸的主要原因:(1)包裹: 物理的机械包裹、化学的晶体固熔体和化学覆盖膜,从而造成氰化物不能与金矿物接触; (2)耗氰耗氧物质: 砷、铜、铋、铁、锰、镍、钴等金属硫化物和氧化物在溶液中有较高的溶解度,并且大量消耗溶液中的氰化物和溶解氧(3)劫金物的存在: 如碳质物、粘土等劫金物在浸取金时可吸附金的络合物,金被“劫持”; (4)导电矿物的存在: 金与碲、铋、锑等导电矿物形成的某些化合物,使金的阴极溶解被钝化。因此,在浸出之前一般都需要进行预处理。

难处理金矿石在美国、南非、澳大利亚、加拿大等国分布广泛^[6]。已开发应用的预处理工艺技术使这些国家大部分已探明的难处理矿石资源在开发利用方面做到了经济合理与安全环保的统一。除极微细的碳质难浸金矿石仍缺乏有效的处理方法外,目前,国外发达国家黄金的总产量已有近一半左右是产自于难处理金矿石^[7]。

我国难处理金矿资源比较丰富,在已探明的地质储量中,约有 1000 t 左右属于难处理金矿资源^[9]。这类资源分布广泛,在各个产金省中均有分布。其中贵州、云南、四川、甘肃、青海、内蒙、广西、陕西等西部省份占有较大比例,辽宁、

江西、广东、湖南等省区也有较大的储量。主要的资源矿区有广西的金牙金矿区,贵州烂泥沟矿区和丫他矿区以及紫木函矿区,云南镇源冬瓜林矿区,甘肃舟曲坪定矿区和岷县鹿儿坝矿区以及文县的阳山矿区,辽宁凤城矿区,广东长坑矿区,安徽马山矿区,江西金山金矿区等^[10]。

1.2 处理难处理金矿技术现状

国外难处理金矿石选冶技术应用现状:从国外对难选冶矿石黄金生产技术的思路和应用效果可以看出,难选冶金矿石生产技术的关键在于矿石的预氧化或预选除去碳质矿物的“劫金”性,因此在现阶段所谓的难选冶技术主要指矿石的预处理技术。目前已经开发应用或正在研究的预处理技术有焙烧工艺、加压氧化工艺、细菌氧化工艺等。从对国外预处理工艺应用的发展趋势和程度分析能看出,焙烧氧化、加压氧化和细菌氧化这3种预处理工艺已成为难处理金矿石的基本工艺技术^[11]。

焙烧是难处理金矿石的最古老而传统的预处理方法。随着技术的进步和市场需求,近十几年来开发出的两段沸腾焙烧和原矿循环沸腾炉焙烧给这一传统工艺的工业应用带来了新的生机。近十年中,世界各地新建焙烧氧化厂10多座。较为有代表性的应用矿山有美国的Jerritt Canyon和BigSpring以及南非的NewConsort等^[12]。焙烧工艺的优点是适应性相对较强,操作费用相对较低,综合回收效果好。该工艺的缺点是对操作参数和给料成分变化比较敏感,容易造成过烧或欠烧。欠烧时矿石中的含硫和含砷矿物分解不充分;过烧时焙砂出现局部烧结使焙砂的孔隙被封闭形成二次包裹,从而导致金的浸出率下降;另外,焙烧时会产生二氧化硫和三氧化二砷,综合回收不利时,会严重污染环境。从目前来看随着环保要求越来越严格^[13]与工艺相配套的烟气治理成本将会大幅度提高,因此,该工艺受到湿法预处理工艺的挑战。

热压氧化法在拉美国家应用较多,分为酸性热压氧化和碱性热压氧化两种。碱性热压氧化由于仅适用于碳酸盐含量高、硫化物含量低(<20%)的难处理金矿石,因而相比而言酸性热压氧化工艺的应用较为广泛。热压氧化工艺的的优点在于黄铁矿和毒砂的氧化产物都是可溶的^[14],因此,无论金颗粒多么细都会被解离,因而金的回收率较高,许多难处理金精矿经加压浸出后,浸出率高达98%以上

^[15]。该工艺也可以直接处理原矿,这对于不易于浮选富集的金矿石而言更加有效。由于是湿法工艺流程,无烟气污染问题。该工艺缺点是设备的设计和材质要求很高,由于压力操作及设备的防腐问题会有一定的危险,与生物氧化法相比,操作和维护水平的要求较高,再者由于技术要求基建投资费用较高,因此普遍认为只有建设大规模处理厂,经济上才比较合理。

细菌氧化技术是继热压氧化和焙烧氧化之后又一个具有强大生命力的预处理工艺,目前应用于槽浸氧化和堆浸氧化两个方面,后者主要用于从低品位的难处理金矿石中回收金^[16]。该预处理技术有 BIOX 法和 BacTech 法两种^[17]。

BIOX 法是南非 Gencor 公司 1975 年开始研究开发的技术,从 1986 年首先在南非 Fairview 金矿建成 10t/d 规模的细菌氧化预处理厂以来,Gencor 公司开始陆续地向国外金矿转让该项技术,并从 1991 年起,世界陆续建成 5 座处理难选冶精矿的细菌氧化厂。它们分别是南非的 Fairview(40t/d),巴西的 SaoBento(150t/d),澳大利亚的 Harbour Light(40t/d)和 Wiltuna(157t/d),加纳的 Ashanti(960t/d),其中加纳的 Ashanti 的规模最大^[18],它处理的矿石是含碳质的硫化物金矿石,直接氰化金浸出率仅 5%~40%,细菌氧化预处理后的氰化金浸出率可提高到 94%以上。乌兹别克斯坦的 Novoi 公司也已购买了该技术,拟处理 Kokpntas 金矿的难处理金矿石,即将投产。

BacTech 法是澳大利亚 BacTech 公司开发的技术,巴克泰克公司第一个将嗜热菌成功地用于生产实践,在澳大利亚的 Yonanmi(尤安密)金矿成功地生产了 2 年以上,处理能力为 120 t/d。从国外的生产实践分析,细菌氧化工艺具有很多的优点。与热压和焙烧工艺相比,基建投资较低,生产成本也较低,同时生产操作的复杂程度相对不高。砷最后生成砷酸铁化合物,比生成气体化合物再回收利用要安全和更加环保。细菌可以有选择地氧化砷黄铁矿,当矿石中金主要与砷黄铁矿共生时,在砷黄铁矿和黄铁矿混合的矿石中,只氧化砷黄铁矿就能使金解离,不需要氧化全部硫化物。但是,该工艺也存在一定的缺点:氧化时间长,矿浆浓度低,需要大容积搅拌槽;因在酸性介层中完成氧化过程,要防腐材料或外包材料。作为一种比较新的工艺,与其它的预处理工艺相比,已充分显示了非常好的发展前景。

我国难选冶金矿石处理技术的现状^[19]:国内难选冶金矿石处理技术的开发研究起始于 20 世纪 90 年代初,“八五”期间国内的科研机构针对国内陆续发现的难处理金矿资源开展了许多很有成效的试验研究工作。但大都停留在实验室

所获得的成果水平上,工业上的应用几乎为空白。贵州丹寨的精矿焙烧提金厂曾进行过工业化的尝试,因为种种原因仅运行了几年。较为系统的研究起始于“九五”国家科技攻关项目。长春黄金研究院、北京有色金属研究院等科研院所对氧化焙烧工艺、碱性热压氧化工艺和细菌氧化工艺这 3 大预处理工艺借助国家“九五”科技攻关计划进行了较为系统的研究,并取得了阶段性成果,为我国难处理金矿资源的开发利用奠定了坚实的技术基础。

焙烧工艺经过北京有色金属研究院依托湖南黄金洞金矿完成了系统的小试、中试和工业试验。该项研究课题针对黄金洞金矿的高砷难处理金精矿,通过系统的试验研究重点解决了工艺的技术条件和参数,并完成了 20t/d 规模两段的焙烧—氰化工业试验。在试验室条件下,氰化浸出率由一段焙烧前的 60%~70% 提高到 93% 左右。烟气中的砷以白砷形式得到回收,综合回收率达 99.9%,烟气中的 SO_2 达 6%~10%,符合制酸条件,采用吸收方法治理,吸收率达到 90% 以上。

热压氧化工艺经过国内多家科研院所的系统化研究,已完成了大量的小型试验和扩大连续性试验研究。长春黄金研究院与核工业北京化工冶金研究院合作,针对吉林浑江金矿的难处理矿石,通过采用碱性热压氧化—釜内快速氰化提金工艺技术,使金浸出率从直接氰化的低于 47% 提高到 92% 以上,并且完成了 800~1000kg/d 的扩大性试验。

细菌氧化工艺在国内是发展最迅速的工艺。目前在我国的工业化应用程度和受青睐程度已远远地超过了前两种工艺。目前正在从事细菌氧化工艺研究的科研单位不低于 10 家,如长春黄金研究院、东北大学、吉林冶金研究院等。其中,长春黄金研究院已形成了较为完善的工艺研究系统,从菌种的选育、培养、驯化到 1kg/d、5kg/d、100kg/d 的连续试验,已基本达到了扩大性工业试验的研究规模。2000 年 12 月,烟台黄金冶炼厂采用长春黄金研究院的工艺技术,成功地建成了国内第一家 50 t/d 规模的细菌氧化—氰化炭浆工艺提金示范厂。我国含硫、砷难选浸金矿储量丰富,目前至少有 40 个以上储量为 1~100 t 的难选金矿因环保问题而未能开发。

1.3 处理难处理金矿技术发展趋势

目前,各国仍在研究开发各种更加有效、易于工业实施的预处理技术,如硝酸

作为催化剂的硝酸催化氧化法,同步完成预处理和浸金过程的 HMC 工艺,硫酸、碳酸、氢氧化钠、氯化盐介质中电化学氧化法工艺等。这些化学氧化法在试验室研究和半工业试验研究中均获得了良好的效果,但尚需解决许多工程化的技术问题。我国应针对难处理金矿资源类型各异的特点,来选择合适的处理工艺技术。在选择难选冶技术时,要做到工艺技术指标的先进性、经济指标的合理性和环保的安全性三者的统一。在自主开发新技术、新工艺的同时,要加大科研投入,并不断借鉴国外的先进技术,充分利用国外成功的技术经验。细菌氧化工艺、热压氧化工艺和焙烧工艺将成为 21 世纪难处理金矿资源的基本预处理工艺,因为它们均已被工业化应用实践所检验和具有较好的技术研究基础。从国内外难选冶技术的发展趋势看,研究开发操作条件比较温和,反应速度快,工艺投资费用和生产费用合适,环境污染小的预处理技术是主要的发展方向。

1.4 本课题的理论依据与思路

1.4.1 氧化亚铁硫杆菌对矿物的氧化机理

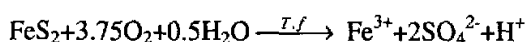
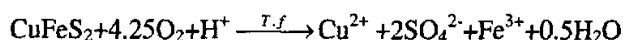
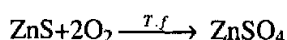
氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus.ferrooxidans* 简称 T.f)属革兰氏阴性无机化能自养细菌中的代谢硫磺的细菌硫杆菌属^[20]。T.f 菌被认为是酸性环境中浸矿的主导菌种,早在 70 年代, Tuovinen、Kelly、Lewis、Miller、Murr、Eccleston 等^[21,22,23]研究指出,它的主要代谢是氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} 而获得能量;研究认为,它亦可氧化硫化矿物、元素硫及可溶硫化物,如硫代硫酸盐,甚至可氧化溶液中的一价铜离子^[24]及二价锡离子,并对溶液中的 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ag^+ 、 Au^+ 等金属离子具有一定的耐受力^[25,26],同时固定二氧化碳以生长。这类细菌的形状呈圆端短柄状,长 1.0~1.5 μm ,宽 0.5~0.8 μm ,端极生鞭毛。每个细胞表面都有一粘液层,能运动。最佳生长温度为 303K,最佳生长 pH 范围是 2.0~3.0,它氧化二价铁的速度比同样条件下空气中的氧的纯化学氧化速度快 2×10^5 倍.,氧化黄铁矿速度增加 1000 倍,氧化其它硫化物的速度可增加数十到数百倍^[27]。

氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus.ferrooxidans*)对硫化矿的生物浸出是一个复杂的过程,化学氧化、生物氧化与原电池反应同时发生。人们对微生物在细菌浸出中的特殊作用的解释各不相同。一般认为可分为两大类^[28]: 1 直接的生物反应机理:

该机理认为浸出过程是 T.f 直接与矿物接触发生氧化作用。2 间接的生物反应机理：在间接的生物反应体制中，T.f 使亚铁离子重新氧化为铁离子，此时铁离子为氧化物，使金属硫化物氧化为硫酸盐。在直接的生物反应机理中有人认为还有初级次级反应机理：关于 T.f 如何直接氧化分解硫化矿物，Kelly(1979)等提出初级次级反应机理，他认为砷黄铁矿和黄铁矿的 T.f 菌氧化是分阶段进行的。

直接氧化机理^[20]：直接作用是指矿石的浸出主要是靠细胞吸附于金属硫化矿颗粒表面，通过细胞特有的酶氧化金属硫化物使其溶解，与此同时，微生物获得生长繁殖所需要的能量如图 1-1。

举例如下：



在这类反应中氧化亚铁硫杆菌起催化作用，电子受体是氧气。例如黄铁矿：在反应中细菌既不是反应物，也不是产物，而是起催化剂的作用。其催化作用可以理解成一种“生物电池反应”。细胞紧紧附着在硫化物的表面，从而形成了一对原电池，如图 1-2 所示。

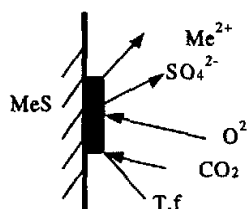


图 1-1 直接作用机理示意图

Fig.1-1 Model chart of T.ferrooxidans direct mechanism for sulfid oxidantion

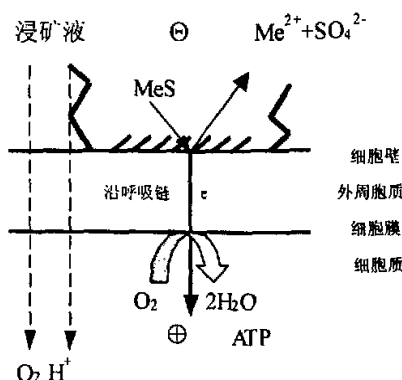
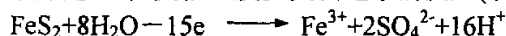


图 1-2 硫化物氧化机理示意图

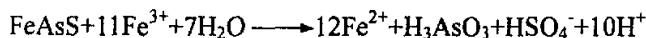
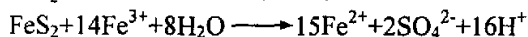
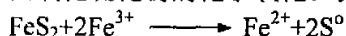
Fig.1-2 Model chart of T.ferrooxidans oxidizing sulphured-ore mechanism

浸没在浸出液中的硫化物为负极，细胞膜与细胞质为正极。发生电子由负极向正极的转移，在负极上发生失去电子的反应(氧化)。例如：

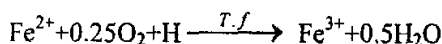


在正极上发生还原反应 $3.75 \times [\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}]$ 在这种电子的传递过程中伴随细胞内的腺昔三磷酸分子(ATP)的生成。

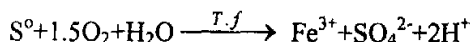
间接氧化机理：由以上直接反应所生成的 Fe^{3+} 以及被 T.f 氧化 Fe^{2+} 得到的 Fe^{3+} 共同氧化硫化物的化学氧化。例如：



Fe^{2+} 经 T.f 氧化为 Fe^{3+}



元素硫氧化为 SO_4^{2-}



Fe^{3+} 氧化(化学)硫化物，所产生的 Fe^{2+} 又在 T.f 的参与下被 T.f 氧化为 Fe^{3+} ，如图 1-3 所示。氧化铁硫杆菌在氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} 的过程中取得能量的途径如下：
 Fe^{2+} 经过细胞壁膜进入外周胞质，在那里把电子给予含铜蛋白质 R(rusticuanin)(电

子传输途径如图 1-4 含铜蛋白质在 pH 为 2.0 的条件下稳定, 与 Fe^{2+} 作用是电子的第一个受体^[29], 继而电子沿呼吸链传给细胞质中的氧, 氧的还原发生在细胞质膜的里侧。

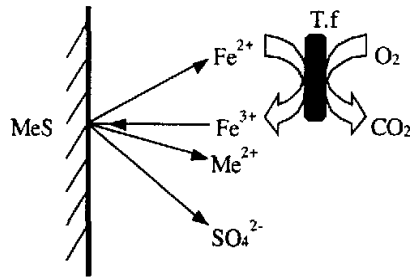


图 1-3 间接氧化机理的浸出示意图
Fig.1-3 Model chart of T.ferrooxidans indirect mechanism for sulfid oxidation

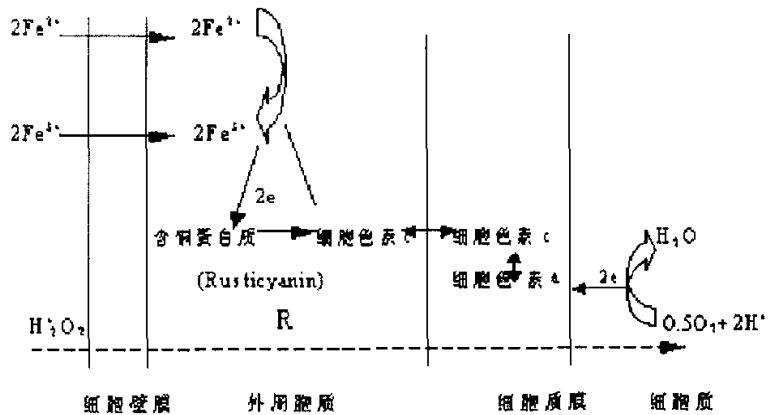


图 1-4 氧化亚铁硫杆菌氧化 Fe^{2+} 时电子传递途径
Fig.1-4 The way which transfer electron from Fe^{2+} to T.ferrooxidans

电子转移后所生成的 Fe^{3+} 借助于与它形成螯合物的有机化合物如蛋白质等渗出细胞壁。两个电子传给膜时产生 120mv 的电位。而传输两个质子产生 210mv。合计产生 330mv 电位, 确保 ADP 和 P_i 按图 1-5 所示的方向合成一个腺苷三磷酸分

子, 以取得能量。J.C.柯克斯(COX), 等证实了纯的含铜蛋白质(rustcyanin)确能被 Fe^{2+} 还原, 这可作为它经呼吸链传递电子的过程中作为第一个电子受体的佐证。然而 A. G. 拉宾(Lappin)^[22]等则发现含铜蛋白质与 Fe^{2+} 之间反应速度十分缓慢。所以, 图 1-4 所示 T.f 氧化 Fe^{2+} 时电子沿呼吸链传递的顺序尚有不同看法^[30,31]

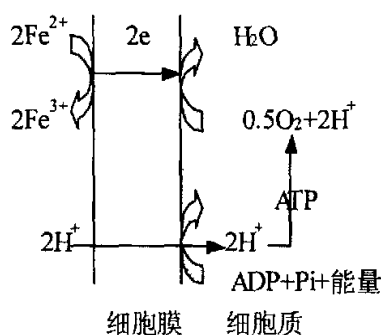


图 1-5 氧化亚铁硫杆菌氧化 Fe^{2+} 合成 ATP 示意图

Fig.1-5 Model chart of T.ferrooxidans oxidanting Fe^{2+} to synthesize ATP

生成的 Fe^{3+} 和 T.f 共同对硫化物的浸出:

有两种情况:

第一种: Fe^{3+} 将硫化物氧化生成元素硫和 Fe^{2+} 接着在 T.f 参与下 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , 元素硫被氧化为 SO_4^{2-} (如图 1-6)。

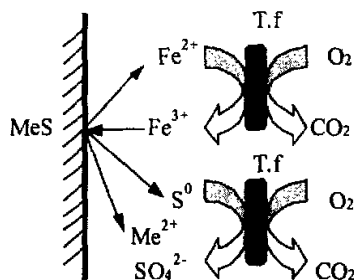


图 1-6 生成的 Fe^{3+} 和 T.f 共同对硫化物的浸出示意图

Fig.1-6 Model chart of T.ferrooxidans and Fe^{3+} oxidizing sulphide

克拉瓦伊科认^[20]为元素硫被 T.f 析出的脂类溶解并以胶体的形式进入细胞的外周胞质(如图 1-7)硫的氧化酶作用机理可用以下面的反应式表示:

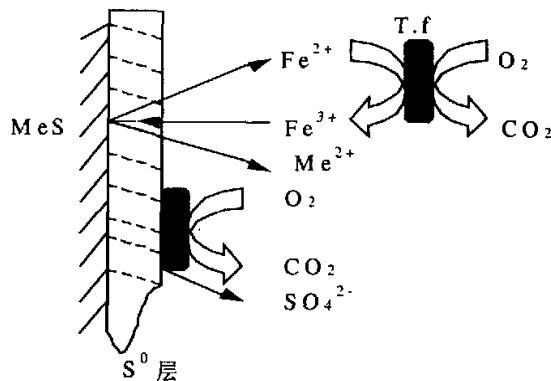


图 1-7 氧化亚铁硫杆菌氧化元素硫示意图
Fig.1-7 Model chart of T.ferrooxidans oxidizing sulphur

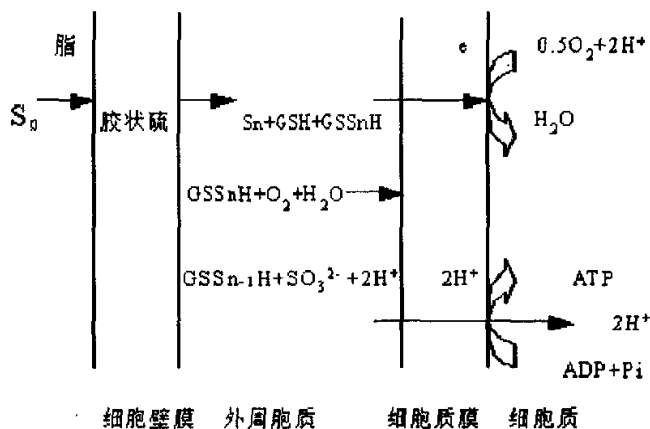
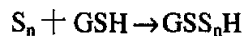


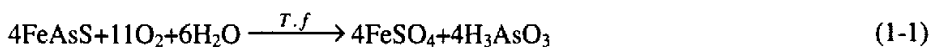
图 1-8 固体 S⁰ 层存在下联合氧化示意图
Fig.1-8 Model chart of T.ferrooxidans oxidizing solid sulphur layer at the present of T.ferrooxidans and Fe³⁺



式中 GSH——还原性谷胱苷肽；

第二种：反应生成元素硫的固体产物层， Fe^{3+} 扩散穿过此固体产物层进达到未反应的硫化物面 T.f 直接作用在硫层(见图 1-8)。

初级次级反应机理：在直接氧化分解硫化矿物中，Kelly(1979)等提出了初级次级反应机理^[1]，他认为，砷黄铁矿(FeAsS)和黄铁矿(FeS_2)的 T.f 氧化是分阶段进行的。首先是砷黄铁矿和黄铁矿被氧化成硫酸亚铁和亚砷酸，此反应发生于 T.f 细胞壁与矿物接触界面(初级反应)



接着是初级反应的 Fe^{2+} 和 AsO^{3-} 被氧化(次级反应)，如反应式(1-1,1-2)，此反应于溶液中，但部分 Fe^{2+} 可以再回到附着 T.f 的 T.f 周质区被氧化：

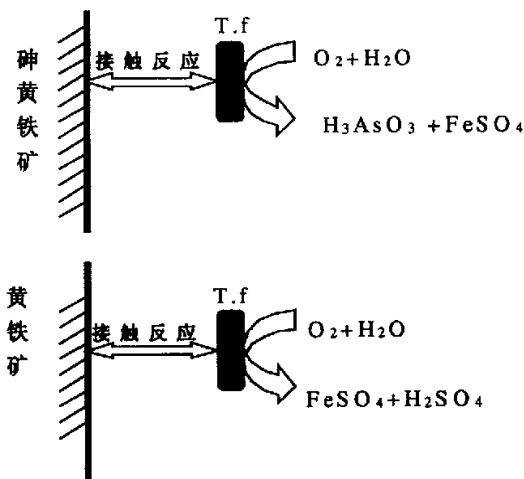
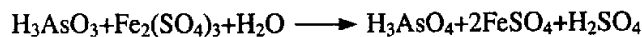


图 1-9 初级反应机理示意图

Fig.1-9 Model chart of T.ferrooxidans premery mechanism of oxidizing sulphide



因此，矿物的分解在初级反应时就已发生，次级反应则只决定分解产物的去向和进一步氧化分解产物。

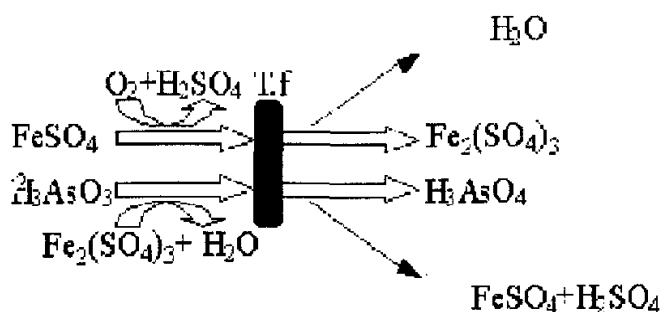


图 1-10 次级反应机理图

Fig.1-9 Model chart of T-ferrooxidans sub-mechanism oxidation sulphide

目前 T.f 菌氧化硫化物的机理研究虽已取得较大成果，但某些重要的细节还没有完全查清，如细菌在矿物上的吸附状态、细菌与矿物的作用形式都还不十分了解，只是我们就具体问题建立了具体的模型，至于深层次的认识还需要我们进行更深入的研究。不同的矿物应有其相应的氧化机理，我们要区别对待。掌握了相应的机理对研究和生产具有指导意义。

1.4.2 兰格缪尔等温吸附理论和龙格-库塔方法^[32]

兰格缪尔等温吸附理论：1916 年兰格缪尔从动力学的观点出发，提出了一个吸附理论，一般称为单分子层吸附理论，这个理论基本假设有这样几点：

(1) 单分子吸附层。由于固体表面上的原子受力不平衡，他的力场就不饱和，也就是说表面有吸附力场存在。如果吸附分子进入此力场作用范围，就有可能被吸附。这种不饱和力场的范围大约相当于分子直径的大小，即在 $(2-3) \times 10^{-10}$ 米所以认为固体表面吸附是单分子层吸附。(2) 相邻的被吸附分子之间没有作用力。(3) 表面各处的吸附能力相同即表面是均匀的。(4) 吸附平衡是动平衡。吸附和解吸是对立统一的两个方面，他们同时存在于同一物系中。

解吸速度 = $K_1 \theta$ (K_1 是一定温度时的比例常数， θ 代表瞬时已吸附气体的固体表面积对固体总面积的分数，即固体被覆盖的分数。)

吸附速度 = $K_2 P (1 - \theta)$ (K_2 是一定温度下的比例常数, 相当于 $P=1$, $\theta=0$ 时的吸附速度)

当吸附达到平衡时: $K_1 \theta = K_2 P (1 - \theta)$

$$\theta = \frac{K_2 P}{K_1 + K_2 P}$$

上式即为兰个缪尔等温式。

Langmuir 方程是应用最早、最广泛的等温式之一。严格来说, Langmuir 等温式是在一定假设的基础上建立起来的、用于描述气—固之间吸附的经验公式。由于液—固之间的吸附远比气—固吸附复杂, Langmuir 等温式能否用于复杂的固—液体系, 公式中的参数是否能保持原有的意义, 有待我们用实践去考证。

本文用 Langmuir 等温式描述矿粉对氧化亚铁硫杆菌的吸附特征, 对其适用性和式中参数的意义进行重点分析, 这对探讨不同吸附条件下 Langmuir 等温式中参数的物理意义之差异具有重要的意义。虽然 Langmuir 等温式是在上述假设的基础上建立起来的, 但由于其方程中的参数具有一定的意义, 因此, 它被广泛应用于土壤及其组分、河流沉积物等对重金属的吸附。对于固—菌液体系 Langmuir 等温式的表达式为:

$$\theta = \frac{X_A}{X_{Am}} = \frac{K_A X_L}{1 + K_A X_L}$$

整理后:

$$\frac{1}{X_A} = \frac{1}{K_A X_{Am} X_L} + \frac{1}{X_{Am}}$$

K_A —细菌吸附平衡常数 $\text{m}^3/\text{个}$, X_{Am} —单位质量矿粒最大吸收能力 $\text{个}/\text{kg}$,

X_A —固液混合物中吸附在固体上的细菌浓度 $\text{个}/\text{kg}$, X_L —液相细菌浓度 $\text{个}/\text{m}^3$ 。

通过实验数据做曲线可确定 K_A , X_{Am} 的值

龙格—库塔方法^[33]:

在科学技术中常常需要求解常微分方程地定解问题。这类问题最简单地形式，一阶方程地初值问题

$$y' = f(x, y)$$

$$y(x_0) = y_0$$

这类问题地数值解法有个基本特点，它们都采取“步进式”，即求解过程顺着节点排列地次序一步一步地向前推进，描述这类算法，只要给出用已知地信息 $y_n, y_{n-1}, y_{n-2} \dots$ 计算 y_{n+1} 的递推公式。

在常微分方程数值解法中，龙格库塔法是一类具有相当实用价值的方法，该法与泰勒级数法有着紧密的联系。

$$\text{泰勒公式: } y_{n+1} = y_n + hy'_n + \frac{h^2}{2!} y''_n + \dots + \frac{h^p}{p!} y^{(p)}_n$$

P 阶泰勒公式具有 p 阶精度。

龙格库塔方法的基本思路实际上是间接地使用泰勒级数法的一种技术。

考察差商 $\frac{y(x_{n+1}) - y(x_n)}{h}$ ，根据微分中值定理，存在 $0 < \theta < 1$ 使得

$$\frac{y(x_{n+1}) - y(x_n)}{h} = y'(x_n + \theta h), \text{ 利用方程 } y' = f(x, y) \text{ 得到}$$

$$y(x_{n+1}) = y(x_n) + hf(x_n + \theta h, y(x_n + \theta h)) \quad (1-3)$$

这里的 $K^* = f(x_n + \theta h, y(x_n + \theta h))$ ，称作区间 $[x_n, x_{n+1}]$ 上的平均斜率。由此可见，只要对平均斜率提供一种算法，那么 (1-3) 式便相应地导出一种计算公式。

尤拉公式: $y_{n+1} = y_n + hf(x_n, y_n)$ 简单地取点 x_n 地斜率值 $K_1 = f(x_n, y_n)$ 作为平均斜率 K^* ，精度自然很低。再考查改进地尤拉公式:

$$\text{预测: } \bar{y}_{n+1} = y_n + hf(x_n, y_n)$$

$$\text{校正: } y_{n+1} = y_n + \frac{h}{2}[f(x_n, y_n) + f(x_{n+1}, y_{n+1})]$$

可以改写成下列平均化形式:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{2}(K_1 + K_2)$$

$$K_1 = f(x_n, y_n) \quad K_2 = f(x_{n+1}, y_n + hK_1)$$

可见改进地尤拉公式可以这样理解, 它用两个点地斜率值 K_1 , K_2 取算术平均作为平均斜率 K^* , 而 x_{n+1} 处地斜率值 K_2 则通过已知信息 y_n 来预测。

这样处理过程启示我们, 如果设法在 $[x_n, x_{n+1}]$ 内多预测几个点地斜率值, 然后将它们加权平均作为平均斜率 K^* , 则有可能构造出具有更高精度地计算公式。这就是龙格库塔方法地基本思想。

继续上述过程, 经过较复杂地数学演算, 可以导出各种四阶龙格库塔公式, 下列经典公式是其中常用地一个:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6}h(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4)$$

$$K_1 = f(x_i, y_i)$$

$$K_2 = f(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}hK_1)$$

$$K_3 = f(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}hK_2)$$

$$K_4 = f(x_i + h, y_i + hK_3)$$

四阶龙格库塔方法地每一步需要四次计算函数值 f , 可以证明其截断误差为 $O(h^5)$ 。不过证明极其繁琐, 这里从略。

1.4.3 本课题的技术思路

从以上理论分析可见,细菌氧化矿石的程度由铁、砷和硫浸出率的大小体现,铁、砷和硫浸出率越高,硫化矿物的氧化程度就越深^[34]。对含有铁、硫、砷矿物的难处理金矿,细菌氧化前期主要是氧化分解毒砂矿物和少量黄铁矿,砷、铁浸出率同时增长,但砷浸出增长大于铁浸出率的增长;在氧化后期,主要是黄铁矿的氧化。含铁矿物(毒砂、黄铁矿)的细菌氧化能进行得比较彻底,但含砷矿物(雄黄、雌黄)较难彻底氧化。砷浸出率与金浸出率不明显,但铁浸出率与金浸出率几乎呈直线关系同步增长,说明矿石中的金粒主要是被包裹于黄铁矿物中,极少量分布在含砷矿物中^[35]。

利用氧化亚铁硫杆菌催化氧化分解硫化矿物,随着催化反应的进行,溶液中铁、硫、砷浓度逐渐升高,从而使得矿粒的分解率增大,金的浸出率也会随着升高^[36,37]。另外本文结合氧化亚铁硫杆菌的代谢特点,针对氧化亚铁硫杆菌催化氧化分解矿粉进行分析,提出了具有理论可行性的技术思路,对矿样进行了部分工艺条件实验并通过理论分析与推导建立氧化亚铁硫杆菌分解广西矿的动力学方程,用以模拟试验数据,通过实验数据确定相关参数,并对实验数据进行计算机模拟预测。从理论上本课题思路是可行的,并提出自己的创新点。

1.4.4 本课题的研究内容

依据本课题确定的思路,需要进行如下的研究工作:

- (1) 研究氧化亚铁硫杆菌催化氧化矿样的工艺条件,确定细菌分解矿样的相关工艺参数,对分解过程中各参数的变化进行分析,研究整个体系的分解特性。
- (2) 研究氧化亚铁硫杆菌对不同粒度广西矿样的动力学。在理论分析的基础上对氧化亚铁硫杆菌分解矿物进行动力学方程的推导。
- (3) 动力学的验证实验,确定相关动力学参数,得到最终的动力学方程表达式。

2 实验材料与方法

2.1 实验材料

2.1.1 菌种与培养

菌种为氧化亚铁硫杆菌，自成都市某温泉采样，经富集培养、分离、纯化得到。

氧化亚铁硫杆菌采用 9K 培养基培养^[38,39,40]（见附录 1）

2.1.2 实验仪器

实验用到的主要仪器见下表。

表 2-1 实验主要仪器
Tab. 2-1 Main apparatus of experiment

仪器名	型号	生产厂家
空气浴振荡器	HZQ-C	哈尔滨市东联电子技术开发有限公司
酸度计	pHS-25	上海虹益仪器仪表有限公司
生物显微镜	XS-18	南京江南光电股份有限公司
蒸汽消毒器	YX280B	上海三申医疗器械有限公司
分光光度计	721	四川分析仪器厂
分析天平	0.0001g	奥豪斯国际贸易有限公司
温度控制器	DKW-III	郑州长城科工贸有限公司
测速仪	DT-2234B	浙江省乐清市精达仪表厂

2.1.3 实验药品

表 2-2 实验药品及相关指标
Tab. 2-2 Reagent of experiment

名 称	项 目		
	分子量	药品级别	生产厂家
氯化亚锡	225.63	分析纯	天津市顶福华工总厂
三氯甲烷	119.38	分析纯	天津市化学试剂一厂
抗坏血酸	176.13	分析纯	成都科龙华工仪器厂
二乙氨基二硫代 甲酸银	265.18	分析纯	北京化工厂
磷酸氢二钾	228.22	分析纯	上海试剂二厂
氯化钾	74.55	分析纯	天津开发区海晶精细化工厂
7 水硫酸亚铁	278.02	分析纯	天津石英钟厂霸州市化工分厂
硝酸钙	236.15	分析纯	重庆北碚化学试剂厂
硫酸镁	246.74	分析纯	成都化学试剂厂
硫酸铵	132.14	分析纯	成都化学试剂厂
碘化钾	165.99	分析纯	上海化学试剂分装厂

2.1.4 矿样组成:

表 2-3 东北寨难处理矿石的矿份
Tab. 2-2 The ingredient of the refractory
mineral of Dongbeizhai

组分	Au*	Ag*	S	As	Fe	Cu	Pb
含量/%	40.51	20.82	14.57	8.31	10.23	0.003	0.001
组分	Zn	Sb	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	其它
含量/%	0.065	0.015	9.05	3.75	11.05	41.6	1.35

注：* Au、Ag 单位为 g/t, 其余为质量百分含量。

表 2-4 西南冶金局难处理矿石的矿份
Tab. 2-4 The composite of the refractory mineral of The metallurgy bureau of Xinan

组分	Au [*]	Ag [*]	S	As	Fe	Cu	Pb
含量/%	60.41	15.42	28.53	10.23	37.39	0.002	0.001
组分	Zn	Sb	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	其它
含量/%	0.034	0.075	5.35	1.65	5.62	10.06	1.08

注: *Au、Ag 单位为 g/t, 其余为质量百分含量。

表 2-5 广西难处理矿石的矿份
Tab. 2-5 The composite of the refractory mineral of Guangxi

组分	Au [*]	Ag [*]	S	As	Fe	Cu	Pb
含量/%	95.63	30.32	24.39	15.51	25.85	0.005	0.003
组分	Zn	Sb	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	其它
含量/%	0.001	0.035	5.15	0.16	0.34	27.39	1.25

注: *Au、Ag 单位为 g/t, 其余为质量百分含量。

2.2 实验方法

2.2.1 菌种的驯化

虽然氧化亚铁硫杆菌能在酸性环境下氧化矿物,但是为了使其氧化矿样的效率能有所提高,通常在 T.f 菌氧化矿物之前要进行菌种的驯化。菌种驯化通常是直接在菌液里加入一定量的需要处理矿样,让细菌适应该生存环境。经过反复驯化后,适应此环境的细菌得到大量生长,他们能够很好的利用该矿物进行生长,后面的实验用驯化过的菌种氧化该矿样。

2.2.2 工艺条件实验装置与操作方法

工艺条件实验 1) —4) 用 HZQ-C 型空气浴振荡器进行实验研究, 工艺条件实验 5) —8) 采用如图 2-1 实验装置进行实验。

1) 菌种选择实验:

具体安排如下: 取经过驯化的 6 种氧化亚铁硫杆菌各 30ml, 每种矿样取 3 克, 50ml 的三角瓶 18 个, 每种矿样 6 个三角瓶, 每个三角瓶里装有 10ml 菌液和 0.5 克矿粉, 放入摇床, 温度 34°C, 转速 170~180r/min, pH 控制在 1.8~2.2, 时间 10 天, 用 5mol/L 硫酸和 3mol/L Na_2CO_3 调节 pH, 每天称重, 重量用蒸馏水来调节, 10 天后取出, 为便于后面分析每个瓶中加 3ml 浓盐酸用以溶解铁、砷形成的沉淀, 在摇床中振荡 3 小时, 取出过滤, 定容至 100ml, 取适量样品按照铁、硫、砷的分析方法进行分析。确定对矿物分解较好的菌种, 并用相应的矿粉对该菌继续进行驯化。

2) 东北寨金矿在细菌作用下随时间变化的氧化规律实验:

对选取的菌种进行活化培养, 按 10% V/V (菌液/总液量) 接种量和 50g/L 接矿量 (矿粉/总液量) (矿粒直径 40~60 μm), pH 控制在 2.0 左右, 温度 34°C, 转速 170~180 r/min, pH 控制在 2.0, 时间 10 天, 取样时间间隔为两天, 相同条件的三角瓶 10 个, 进行双样全瓶分析, 用 5mol/L 硫酸和 3mol/L Na_2CO_3 调节 pH, 每天称重, 重量用蒸馏水来调节, 10 天后取出, 为便于后面分析每个瓶中加 3ml 浓盐酸用以溶解铁砷形成的沉淀, 在摇床中振荡 3 小时, 取出过滤, 定容至 100ml, 取适量样品按照铁、硫、砷的分析方法进行分析。试验的目的主要是研究在细菌作用下, 各个时间段铁硫砷的氧化规律, 从而了解矿粒被分解程度的大小, 研究各个阶段的氧化速率, 进而更加深刻的掌握细菌氧化该矿样重要参数。

3) 东北寨金矿在细菌作用下随接种量变化的氧化规律实验:

实验主要目的是验证在细菌接种量变化的情况下, 对最终的各元素浸出率有什么影响, 实验采用按菌液与 9K 培养基不同比例的放入 50ml 三角瓶中, 接

种量分为 10%、20%、40%、60%、80%、100%，50g/L 接矿量（矿粒直径 40~60 μ m），pH 控制在 2.0 左右，温度 34 $^{\circ}$ C，转速 170~180r/min，时间 10 天，用 5mol/L 硫酸和 3mol/L Na_2CO_3 调节 pH，每天称重，重量用蒸馏水来调节，10 天后取出，分析步骤同上面实验。

4) 东北寨金矿在细菌作用下随 pH 变化的氧化规律实验：

实验主要目的是验证在不同 pH 细菌浸矿液的情况下，对最终各元素浸出率有什么影响，实验采用恒定不同 pH 细菌浸矿液对矿样进行浸出，7 个 250ml 三角瓶 pH 分别为 1.5、1.8、2.0、2.1、2.3、2.4、2.7 接种量分为 10%，50g/L 接矿量（矿粒直径 40~60 μ m），温度 34 $^{\circ}$ C，转速 170~180r/min，时间 10 天，用 5mol/L 硫酸和 3mol/L Na_2CO_3 调节 pH，10 天后取出，分析步骤同上面实验。

5) 氧化亚铁硫杆菌在不同通气量下对广西金矿的氧化实验：

实验是通过反应罐来进行的，对选取的最佳菌种进行活化培养，在 4 个 6L 反应罐中，按 10%V/V 接种量，50g/L 的接矿量（矿粒平均直径 63.35 μ m 见附录 6），pH 控制在 2.0 左右，温度 34 $^{\circ}$ C，转速 680~700r/min，作好标记后，通气量分别控制在 0.03L/（L 矿浆.min）、0.06L/（L 矿浆.min）、0.1L/（L 矿浆.min）、0.12L/（L 矿浆.min），培养时间 10 天，取样时间间隔为两天，取相同条件的 100ml 容量瓶 8 个，双样分析。分别向 8 个容量瓶中加入 6mol/L 的盐酸 3ml，塞好瓶塞，浸入 100 $^{\circ}$ C 的水中，水浴加热 30min，取出，定容至 100ml。再分别取 8 个 250ml 三角瓶、8 个小漏斗，把定容过后的矿浆进行过滤，前三次只过滤少量矿液，并用滤出的矿液将 8 个三角瓶分别淌洗 3 遍，之后将全部矿液分别滤出，按照测铁、砷的方法测出三角瓶里的矿液中铁和砷的含量，以此来算出铁和砷的浸出率。从而掌握氧化亚铁硫杆菌在不同的通气量的情况下对广西金矿中铁和砷的浸出的情况。

6) 氧化亚铁硫杆菌在不同 pH 下对广西金矿的氧化实验：

在 4 个 6L 反应罐中，按 10%V/V 矿浆接种量，100g/L 的接矿量（矿粒平均直径 63.35 μ m 见附录 6），通气量控制 0.1L/（L 矿浆.min），温度 34 $^{\circ}$ C，转速 680~700r/min，作好标记后，将 pH 分别控制在 1.6、1.9、2.2、2.5 左右，培养时

间 10 天，取样时间间隔为两天，双样分析。处理分析步骤同通气量实验。

7) 氧化亚铁硫杆菌在不同接种量下对广西金矿的氧化实验：

4 个 6L 反应罐中，100g /L 的接矿量（矿粒平均直径 63.35um 见附录 6），将 pH 控制在 2.2 左右，通气量控制 0.1L/（L 矿浆.min），温度 34℃，转速 680~700r/min,作好标记后，分别按 5%V/V（菌液量/矿浆量）、8%V/V、15%V/V、20%V/V 的接种量，培养时间 10 天，取样时间间隔为两天，双样分析。处理分析步骤同通气量实验。

8) 氧化亚铁硫杆菌在不同接矿量下对广西金矿的氧化实验：

4 个 6L 反应罐中，按 10%V/V 的接种量，将 pH 控制在 2.2 左右，通气量控制 0.1L/（L 矿浆.min），温度 34℃，转速 680~700r/min,作好标记后，分别按 50g/L、80g/L、120g/L、150g/L 的接矿量（矿粒平均直径 63.35um 见附录 6），培养时间 10 天，取样时间间隔为两天，取相同条件的 100ml 容量瓶 8 个，取双样分析。处理分析步骤同通气量实验。

2.2.3 动力学实验装置与操作方法

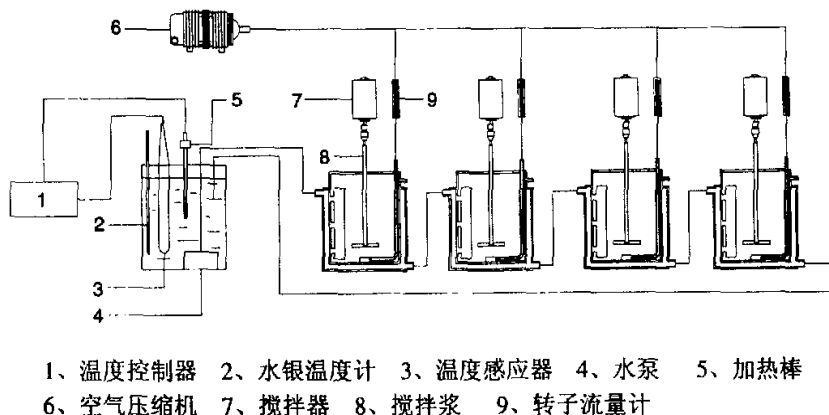


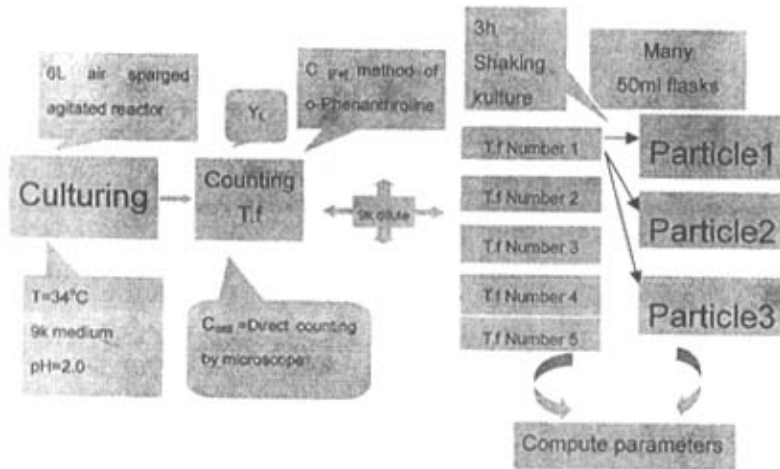
图2-1 动力学实验装置图

Fig. 2-1 Plot plant of kinetic experimentation

兰个缪尔等温吸附实验:

首先在 6L 间歇搅拌反应器如图 2-1 中加入 5.4L 9K 培养基, 然后将事先培养好的 600ml 菌液加入到反应器中, 不同时间取样计算细菌浓度和 Fe^{2+} 浓度, 反应 40h 后, 取 50ml 三角瓶数个, 每个三角瓶中加入 10ml 菌液和 0.1g 矿粉, 对 3 种粒度, 粒度 1, 粒度 2, 粒度 3 的大小进行了分析 (见附录 6, 附录 7, 附录 8) 每种粒度用 5 个三角瓶, 在摇床中振荡 3 小时后测量液相中的细菌浓度, 因为初始细菌浓度已知, 3 小时细菌并没有生长, 所以我们可以得到吸附在矿粒上的细菌浓度 X_A , 通过数据可以测得兰个缪尔等温吸附式的两个参数细菌吸附平衡常数 K_A , 单位质量矿粒最大吸收能力 X_{Am} 。

实验操作流程图如下:

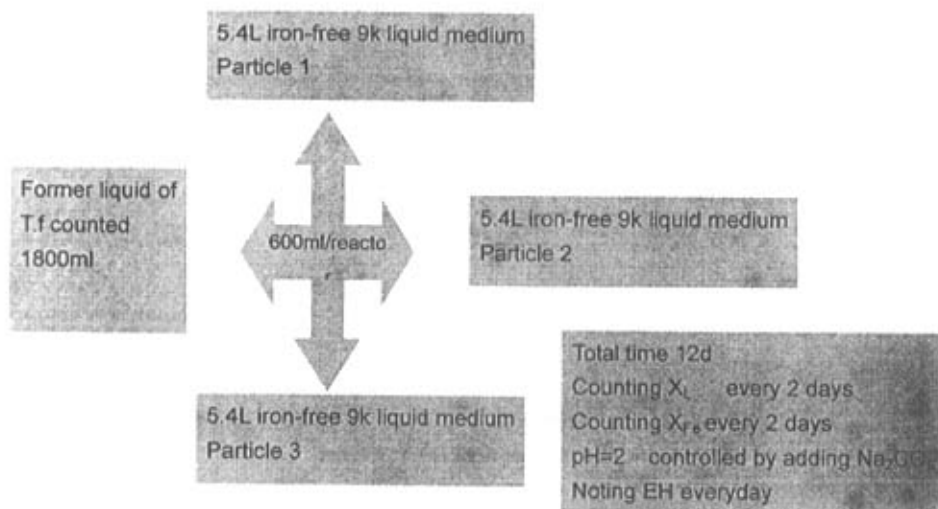


三种粒度的动力学实验:

用另外 3 个间歇鼓气搅拌反应器进行 3 种粒度的细菌氧化分解, 首先向反应器中加入 5.4L 无铁 9K 培养基, 然后将前面实验培养的菌种 1.8L 平均分成 3 份, 分别向每个反应器中加入 600ml 菌液同时向每个反应器中加入相应粒度的 300g 矿粉, 此时我们定为初始时间 $t=0$ 。空气流量控制在 $0.1\text{L}/\text{min}$, 搅拌转速控制在 $600\text{r}/\text{min}$, pH 控制在 2.0, 温度 34°C , 细菌的初始浓度 2.82×10^7 个/ml,

铁粒子浓度 0.83mg/ml。随着反应的进行 pH 会发生变化，我们用 6mol/L 硫酸和 3mol/L 的碳酸钠来调节。并在不同时间从反应器中取样进行液相中细菌浓度和铁粒子浓度的分析。细菌浓度的测定采用血球计数板直接计数法，铁粒子浓度采用邻菲罗琳分光光度法。

实验操作操作流程如下：



2.2.4 分析方法

溶液 pH 值测定：	精密酸度计	(PHS-25)。
活性细菌浓度的测定：	血球计数板直接法	(见附录 2)
Fe ²⁺ 和总铁分析：	邻菲罗琳分光光度法	(见附录 3)
硫元素含量的分析方法：	硫酸钡重量法	(见附录 4)
砷元素含量的分析方法：	二乙氨基二硫代甲酸银比色法	(见附录 5)

3. 氧化亚铁硫杆菌对东北寨金矿的工艺条件实验

3.1 菌种选择实验

由于细菌来源不同,所以对矿粉的适应性也不同,为能在实验室现有的菌种中找到适合东北寨金矿粉的细菌,做了菌种选择试验^[18]。首先对每个菌种进行活化,在其对数增长期进行接种,按接种量10% V/V, 接矿量 50g/L, 放入摇床, 温度 34℃, 转速 170~180r/min, pH 控制在 1.8~2.2, 时间 10 天, 10 天后计算重要元素铁、硫、砷的浸出情况。实验结果见图 3-1:

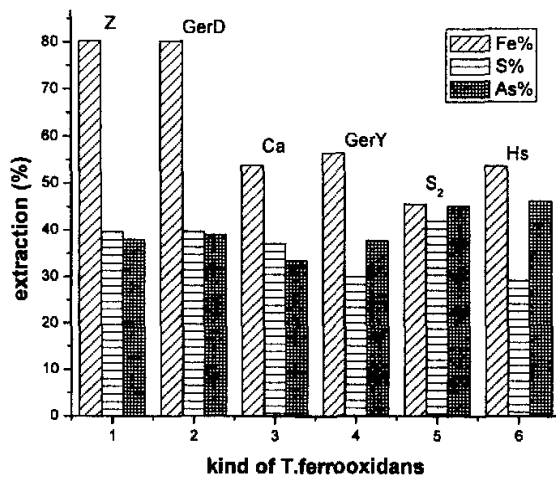


图 3-1 东北寨金矿的菌种选择实验

Fig 3-1 The selection of bacterial for Dongbeizhai gold ore

结论: ZD 菌和 GerD 菌对东北寨矿样铁的作用效果最好; S₂ 菌对东北寨矿样硫的作用效果最好, GerD 菌其次; 综上结果, 实验选择 GerD 菌来氧化东北寨矿。

3.2 矿样分解率与氧化亚铁硫杆菌浸矿时间的关系

实验条件按 10% V/V 接种量和 50g/L 接矿量, pH 控制在 2.0 左右, 温度 34°C, 转速 170~180r/min, pH 控制在 2.0, 时间 10 天, 取样时间间隔为两天

矿样的分解率与时间的关系曲线如图 3-2:

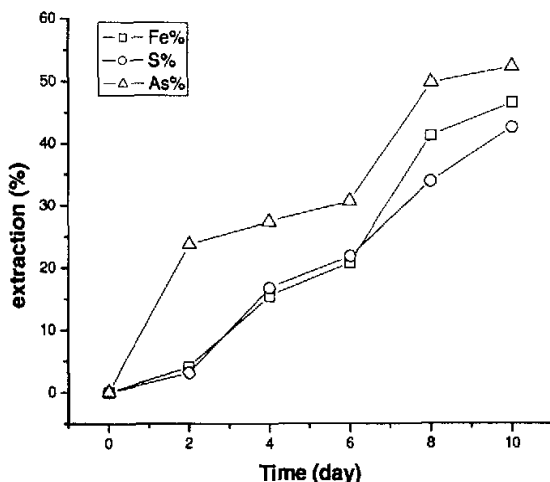


图 3-2 浸出时间对东北寨金矿各元素浸出率的影响

Fig 3-2 Effect of decomposing time for the extraction of each element of Dongbeizhai gold ore

结论: 矿样的浸出率随着时间的推移而增加。铁、砷在浸出过程中前 8 天浸出率增加比较快在 8 天以后浸出率出现增幅减慢的趋势, 随着两种元素浓度的增大对浸出有反馈拟制作用^[41, 26]。硫在浸出过程中增长趋势没有受到拟制, 因为生成可溶性的硫酸盐不存在反馈拟制作用^[42], 资料上分析, 随着反应的进一步进行三种元素的浸出率都会出现增长缓慢的趋势。

3.3 接种量对矿石分解率的影响

接种量分为 10%、20%、40%、60%、80%、100% V/V, 50g/L 接矿量, pH 值控制在 2.0, 温度 34°C, 转速 170~180r/min, pH 控制在 2.0, 时间 10 天。

由实验结果见图 3-3

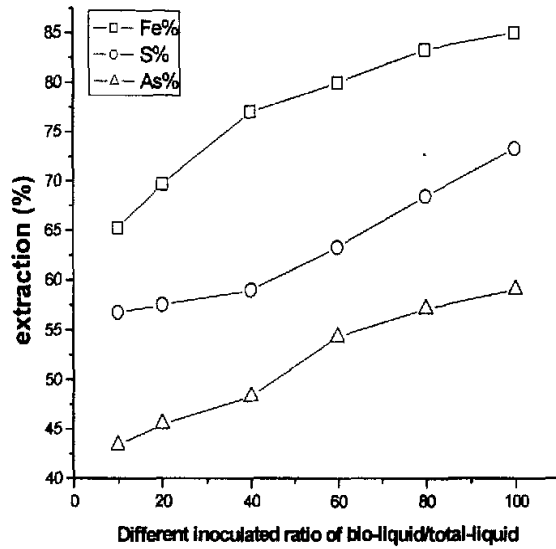


图 3-3 不同接种量对矿石分解率的影响
Fig 3-3 effect of different inoculated ratio for the extraction Dongbeizhai gold ore

结论：接种量越大矿样每天的浸出率越高。其中接种量对铁的浸出率影响较大，其次是硫和砷，浸出率的增长趋势与接种量不是成比例增加，因为细菌在接种后迅速吸附在矿粒表面，随着矿粒的分解细菌在不断生长，矿粒的分解控制着细菌的增长速度而不是细菌的数量控制的浸出率^[45]。所以选择接种量要从经济实用的角度综合考虑。

3.4 pH 对矿石分解率的影响

金属硫化物的生物氧化涉及氢离子及电子的转移，因此，pH 值对生物的代谢有一定的影响，*T. ferrooxidans* 可在 pH=1~5 的范围内存活，但最适合的 pH 值为 2~3 左右。在试验中采用所分离的活性较高的菌种，控制矿液中的 pH 值，观察矿液铁、砷的浸出率的变化，此实验目的是找出细菌氧化东北寨矿样的最适 pH。实验采用恒定不同 pH 细菌浸矿液对矿样进行浸出，7 个 250ml 三角瓶，pH 分别为 1.5、1.8、2.0、2.1、2.3、2.4、2.7，接种量分为 10% V/V，接矿量 50g/L，温度 34°C，转速 170~180r/min，时间 10 天。

实验结果见图 3-4:

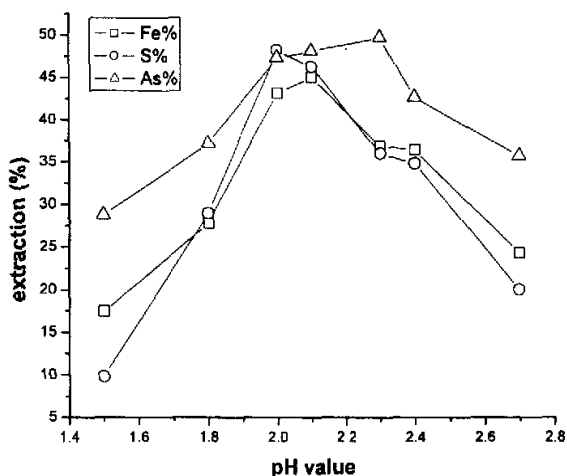


图 3-4 不同 pH 值对矿石分解率的影响
Fig 3-4 effect of different pH value for the extraction Dongbeizhai gold ore

结论：氧化亚铁硫杆菌分解东北矿铁、硫的浸出率在 pH 值在 2.0~2.1 左右较高，砷在 pH=2.3 时浸出率较高。在这个 pH 范围内细菌活性较高，生长较快，细菌浓度大，对矿物的浸出率高^[44]。

3.5 本章小结

1、实验选择 GerD 菌来氧化浸取东北寨矿。2、矿样的浸出率随着时间而增加。铁、砷在浸出过程中前 8 天浸出率增加比较快在 8 天以后浸出率出现增幅减慢的趋势，硫在浸出过程中增长趋势没有收到抑制。3、接种量越大浸出率越高，但差别不是特别大。4、得到适合氧化亚铁硫杆菌对分解东北矿的最佳 pH 值在 2.0 左右。

4 西南冶金局矿样的菌种选择实验

将活化好的菌种进行培养, 时间大约 20 小时左右, 主要因为在这个时期, 细菌处在对数增长期, 活性较高, 按接种量 10% V/V, 接矿量 50g/L, 放入摇床, 温度 34°C, 转速 170~180r/min, pH 控制在 1.8~2.2, 时间 10 天, 10 天后计算重要元素铁、砷的浸出情况。

实验结果见图 4-1

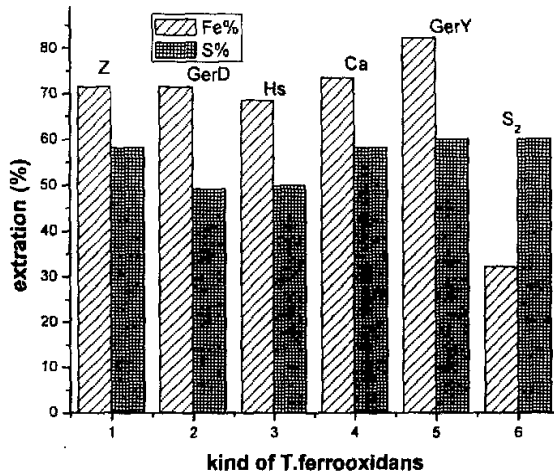


图 4-1 西南冶金局金矿的菌种选择实验
Fig 4-1 The selection of bacterial for Xinan metallurgy bureau gold ore

结论: GerY 菌对西南冶金局矿样 Fe 的氧化效果最好; S₂ 菌对西南冶金局矿样 S 的氧化效果最好。铁的浸出率与金的浸出率关系更加密切, 基本上呈线性关系。综上所述, 选择 GerY 菌作为西南冶金局矿样的浸矿用细菌。

5 氧化亚铁硫杆菌对广西金矿的工艺条件实验

5.1 广西矿样菌种选择实验

首先对菌种进行活化培养, 时间大约 25 小时左右, 主要因为在这个时期, 细菌处在对数增长期, 活性较高, 按接种量 10% V/V, 接矿量 50g/L, 放入摇床, 温度 34°C, 转速 170~180r/min, pH 控制在 1.8~2.2, 时间 10 天, 10 天后计算重要元素铁、砷的浸出情况。

实验结果见图 5-1

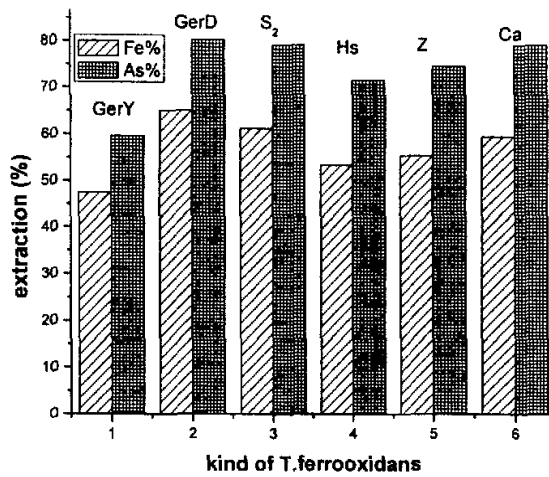


图 5-1 广西金矿的菌种选择

Fig 5-1 The selection of bacterial for Guangxi

结论: GerD 菌对广西矿样的浸出效果最好; 铁的浸出率与金的浸出率关系密切, 基本上呈线性关系。综上结果, 实验选取 GerD 菌作为广西矿的氧化用细菌。

5.2 通气量对矿石分解率的影响:

氧化亚铁硫杆菌是化能自养型细菌, 同时又是种专性好气菌, 需要从空气中摄取氧和二氧化碳。氧化亚铁硫杆菌需氧参与呼吸作用, 还需要氧化亚铁等

无机物,同时以二氧化碳为唯一碳源,生成菌体内所有的含碳化合物。氧化亚铁硫杆菌快速氧化矿液过程中,其营养成分基本不变,影响亚铁氧化主要变化成分为氧和二氧化碳,即与通气量有关。微生物对氧、二氧化碳的需求量随微生物的种类及生化反应的不同而变化。热力学的计算方法在实际上是无法应用的,因为放出来的热量很难测量。对于较为复杂的反应,氧、二氧化碳需求量的计算就更困难,因为它不仅涉及到反应步骤,同时细胞又在不断增殖。为此我们进行了通气量试验。

对选取的最佳菌种进行活化培养,在4个6L反应罐中,按10%V/V接种量,50g/L的接矿量,pH控制在2.0左右,温度34°C,转速680~700r/min,作好标记后,通气量分别控制在0.1L/(6L矿浆.min)、0.2L/(6L矿浆.min)、0.4L/(6L矿浆.min)、0.6L/(6L矿浆.min)、0.8L/(6L矿浆.min),1.0L/(6L矿浆.min)培养时间10天。

实验结果如图5-2, 5-3

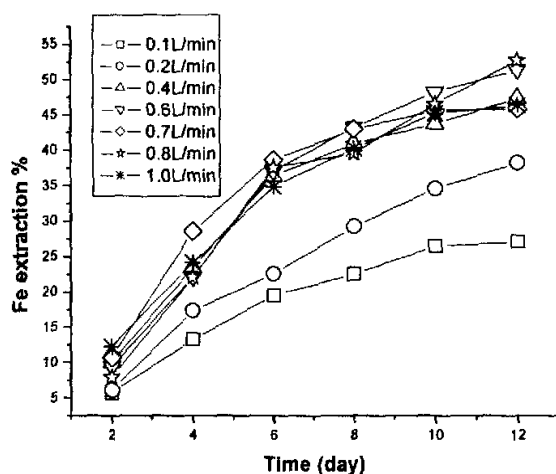


图 5-2 通气量对铁浸出率的影响

Fig 5-2 Effect of different air flow for the extraction of Fe

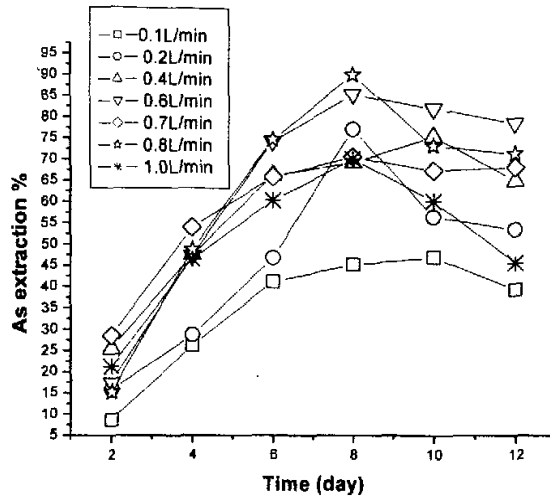


图 5-3 通气量对砷浸出率的影响

Fig 5-3 Effect of different air flow for the extraction of As

结论：1、随着通气量的增加，铁的浸出率逐渐增加，但存在一个最佳通气量 0.6L/min.6L~0.8L/min.6L，当通气量大于该流量时，铁的浸出率反而有下降趋势。表明在搅拌转速不变的情况下，增大通气量可有效的增加氧的体积传质系数，增大通气量可使反应体系增大更多的气泡，增大了气-液的比表面积，减小了气液膜厚度，减小传质阻力，使矿浆更加均匀，避免缺氧区域，但当通气量较大剪切作用会损伤细胞，同时会使搅拌器发生空转，从而影响细菌对矿物的浸出率^[45]。2、同样砷的浸出率也是随着通气量的增加而增加的，也存在最佳通气量 0.6L/min.6L~0.8L/min.6L，图中显示的下降趋势，认为在分解过程中，随着砷离子浓度的不断增加，当其达到一定浓度时，便形成砷酸铁沉淀^[46]

5.3 pH 对矿石分解率的影响

金属硫化物的生物氧化涉及氢离子及电子的转移，因此，pH 值对生物的代谢有一定的影响，T. ferrooxidans 可在 pH=1~5 的范围内存活，但最适合的 pH 值为 2~3 左右。

在 4 个 6L 反应罐中，按 10%V/V 接种量，100g /L 的接矿量，通气量控制

0.1L/ (L 矿浆.min), 温度 34°C, 转速 680~700r/min, 作好标记后, 将 pH 分别控制在 1.6、1.9、2.2、2.5 左右, 培养时间 10 天, 控制矿液中的 pH 值, 使之分别为 1.6、1.9、2.0、2.2、2.5 观察矿液铁、砷的浸出率的变化, 如图 5-4, 5-5 所示。

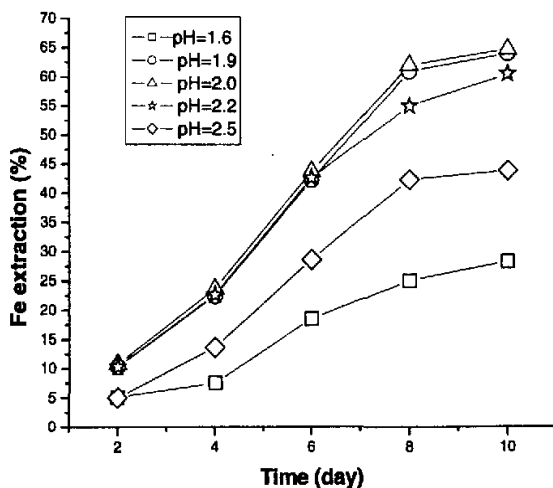


图 5-4 pH 值对矿样中铁浸出率的影响

Fig 5-4 Effect of different pH value for the extraction of Fe

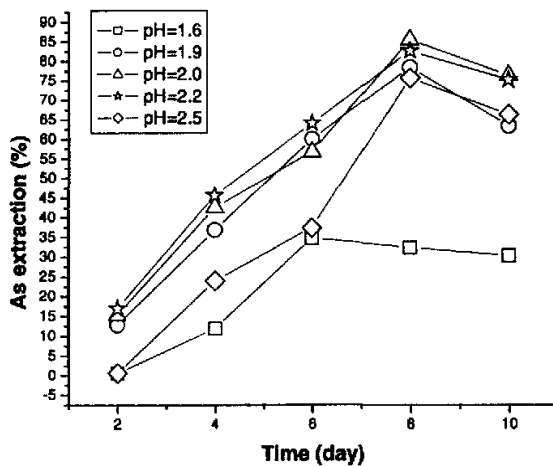


图 5-5 pH 值对矿样中砷浸出率的影响

Fig 5-5 Effect of different pH for the extraction of As

结论：通过实验可以看出，pH 值控制在 1.9~2.2 之间铁和砷的浸出率较高，浸出效果最好的 pH 值为 2.0。因为在这个 pH 范围内细菌活性较高，生长较快，自然细菌浓度较大，对矿物的浸出率较高^[44]。在砷浸出过程中，可以看到 pH=1.6 时 6 天后砷的浸出率开始下降，其它 pH 值在浸出 8 天后砷的浸出率开始下降，我们的分析和 5-2 节的结论是一样的即生成新物质沉淀。

5.4 细菌在不同接矿量下对矿石的分解率

细菌在单位时间所处理的矿粉重量收到很多因素的影响，包括温度、pH、细菌接种量、细菌活性、搅拌强度、通气量等等^[47]，我们是在其它条件固定的情况来研究细菌对不同接矿量的氧化情况。

4 个 6L 反应罐中，按 10% V/V 的接种量，将 pH 控制在 2.2 左右，通气量控制 0.1L/（L 矿浆.min），温度 34℃，转速 680~700r/min,作好标记后，分别按 50g/L、80g/L、120g/L、150g/L、180g/L 的接矿量，培养时间 10 天。

如图 5-6:

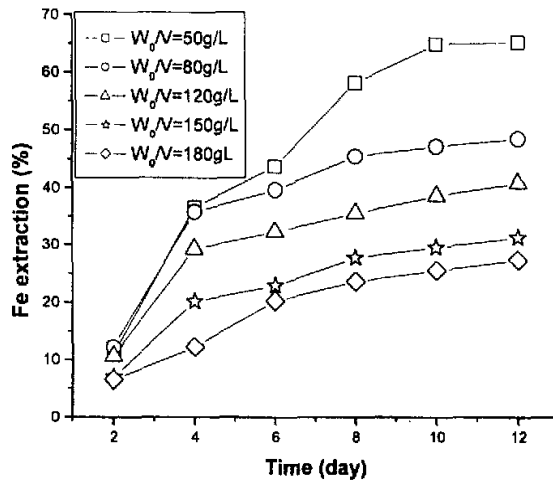


图 5-6 不同固液比对铁浸出率的影响
Fig 5-5 Effect of different solid—liquid ratio W_0/V for the extraction of Fe

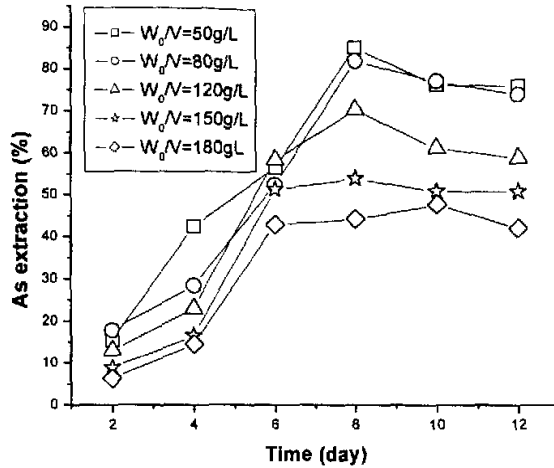


图 5-7 不同固液比对铁浸出率的影响

Fig 5-5 Effect of different liquid—solid ratio W_0/V for the extraction of As

结论：不同的接矿量对铁、砷的浸出率影响较大，接矿量越大，铁、砷的浸出率越低，但氧化的绝对量在逐渐增加。铁的浸出率随着时间的延续一直在增加但砷的浸出率到了中后期又出现了下降趋势，主要是因为接矿量越大砷粒子的浓度增加较快达到最低沉淀浓度所需时间较短^[48]，如 15% 和 18% 的接矿量 6 天就开始下降，而其它接矿量在 8 天后开始下降。要从经济适用的角度来选择接种量的值。

5.5 本章小结

1、GerD 菌对广西矿样的浸出效果最好。2、随着通气量的增加，铁、砷的浸出率逐渐增加，但存在一个最佳通气量范围 $0.1\text{L/min. L} \sim 0.13\text{L/min. L}$ ，当通气量大于该流量时，铁的浸出率增幅出现减慢趋势。分析的原因可能是因为通气量增加矿粒与细菌之间的磨损增大的缘故，这样会不利于细菌的分裂生长，从而影响整个体系的浸出率。砷的浸出率也是随着通气量的增加而增加的，到后期出现浸出率下降趋势，认为在分解过程中，随着砷离子浓度的不断增加，当其达到一定浓度时，便形成沉淀，即使取样时尽量搅拌，也很难吸取到该沉淀物，

查阅资料应该为砷酸铁，但整个体系是非常复杂的，也可能是形成其它的物质。

3、通过实验可以看出，pH 值控制在 1.9~2.2 之间铁和砷的浸出率较高，浸出效果最好的 pH 值为 2.0。在砷浸出过程中，可以看到 pH=1.6 时 6 天后砷的浸出率开始下降，其它 pH 值在浸出 8 天后砷的浸出率开始下降。

4、在其它条件相同的情况下不同的接矿量对铁、砷的浸出率影响较大，接矿量越小，铁、砷的浸出率越高，随着接矿量的增加，砷的浸出率逐渐下降。但单位时间氧化的绝对量是多得，要从经济学角度去选择接矿量。

6 氧化亚铁硫杆菌对广西金矿的动力学实验

6.1 细菌氧化矿物动力学的研究概况

自1984年在南非Barberton的Fairview金矿建立了用连续搅拌反应器(CSTR)以细菌溶浸金矿中的砷黄铁矿的工厂之后,细菌氧化硫化矿的研究再度引起人们的注意。世界各国科技工作者做了大量细菌氧化黄铁矿、砷黄铁矿工艺开发方面的工作,同时也进行了一些细菌氧化机理、动力学过程的研究,以确定影响反应的各个条件以及这些条件对反应的作用规律,找出反应的控制步骤,从而能够优化反应条件,取得更好的反应效果。细菌浸矿过程快慢涉及多个因素,如:介质的酸度、氧化还原电位、温度、充气程度等,而在对这一过程的动力学研究中往往无法考虑所有的因素,必须进行简化,根据实际情况重点讨论其中某些因素的影响。

研究细菌氧化黄铁矿、砷黄铁矿浸矿动力学的目的是为确知细菌氧化矿粉的最佳反应条件并对生产实践起到一定的指导作用。现在国内外已发表了许多有关细菌氧化动力学方面的研究论文^[49,50]。在细菌浸矿动力学研究方面基本上可分为二类,一类是主要描述细菌浸矿过程中矿粒变化的动力学模型,如收缩粒子(Shrinking particle)模型^[50]、扩展微孔(Propagating pore)模型^[51],另一类是主要描述细菌浸矿过程中细菌生长的动力学模型,如附着表面(Attaching surface)模型^[52]、现象论(Phenomenological)模型^[53]和收缩核心(Shrinking core)模型^[54]等。由于硫化矿物的来源、组成不同,使用菌种不同,细菌浸矿条件也就不同。因此,对每一种矿物的细菌溶液都必须进行实验研究,方能提出适当模型,应用起来才能得到令人满意的结果。

不同研究人员对细菌浸矿动力学研究,是在不同条件下对浸出规律进行探讨,模型计算值基本都与实验数据相符合,但是由于矿物组成的复杂性及浸出条件的差异,所得结果很难在不同矿物上应用,这样对其它种类矿物做单独的动力学研究仍然是十分必要的。而一种普遍适用的动力学模型,还要以深入的机理研究为基础。

6.1.1 传质动力学（颗粒大小发生变化）研究

一些研究偏重于探讨反应的传质因素，最主要的是研究矿物颗粒大小的变化，如 Blancarte-Zurita 等研究了细菌浸出黄铜矿时矿粒大小随时间变化，并建立了一个收缩颗粒模型来描述这一情况^[56]。研究者假设整个过程中颗粒密度和单位体积内颗粒数不变，则有：

$$-\frac{dN}{dt} = -\rho \frac{dV}{dt}$$

N —颗粒质量(kg), V —颗粒体积(m^3), ρ —颗粒密度(kg/m^3), t —时间(d^{-1}), 经过一系列的推导得到：

$$-\frac{3C_0 d_p^2}{d_p^3} \frac{d(d_p)}{dt} = \frac{r}{f}$$

C_0 —初始条件下单位体积内矿物质量 (g/L), d_p —颗粒直径 (cm), r —铜的浸出速率, f —铜的重量分数。通过此式可以将颗粒直径与铜浸出速率关联。虽然通过计算得到的曲线与实验值差距不大, 但由于矿物中铜浸出率不高, 颗粒直径变化不大, 此模型不太适用。

M A Blancarte-Zurita 等的研究中并未考虑细菌的作用, P Bhattacharya 和 R N Mukherjea 同样是在研究黄铜矿的细菌浸出时引入了描述细菌生长的 Monod 方程, 以关联细菌浓度与颗粒半径的变化^[57]。根据 Monod 方程：

$$\frac{dC_x}{dt} = \frac{u_m C_A}{K_A + C_A} C_x$$

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{r}{3\rho_A} \frac{u_m C_A}{K_A + C_A} \frac{C_x}{Y_A}$$

C_x —细菌浓度 (个/ L), t —时间, K_A —通过实验得到的常数, C_A —黄铜矿浓度 (g/L), r —颗粒半径 (m), u_m —比生长速率 (d^{-1}), Y_A —以矿粉为基质的细胞得率 (个/ g) 通过计算和作图得到各常数的值将模拟计算得到的曲线与实验曲线比较, 发现模拟效果并不是很好。

6.1.2 细菌生长动力学研究

一些研究者在浸出动力学研究上偏重细菌对反应过程的影响,包括细菌的生长规律,对矿物的作用方式等。其中细菌对矿物的作用方式问题,即:到底是直接作用还是间接作用,到现在一直是人们争论的话题。

M. Boon 等在研究黄铁矿的细菌浸出动力学时对进出反应器的空气组分进行了分析,并通过反应前后的空气组分变化来检测细菌生长情况。

首先利用元素和电荷平衡建立方程,通过该方程可以得到各物质的反应速率和细菌生长速率之间的比例关系,而基质的消耗和细菌的生长与维持是通过 Pirt 方程来关联,经过推导和通过实验数据确定的相关参数,得到黄铁矿的氧化速率和氧气的消耗速率的关系^[58]:

$$V_{FeS_2} = \frac{4}{15} \frac{r_{O_2}}{[FeS_2]}$$

V_{FeS_2} —黄铁矿的氧化率(无量纲), r_{O_2} —氧气的消耗速率(g/L.d), $[FeS_2]$ —单位(g/L.d)。

Boon 认为细菌所起的作用就是氧化溶液中的二价铁离子,使 $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ 保持较高值,从而保持较高的黄铁矿氧化速率。但他并没有考虑吸附在矿粒表面细菌的作用,导致模拟计算的结果与实验数值符合得并不是很好。

6.2 动力学方程的推导

Satoru Asai 等在研究黄铁矿的间歇搅拌浸出时也同时考虑了吸附细菌和游离细菌的作用^[59,60]。他们研究认为吸附细菌起主要作用。因此重点研究了影响细菌吸附的各种因素,并认为颗粒直径对浸出速率的影响很大,而最初接种细菌量则对浸出没有太大影响。常志东等^[61]采用与 Satoru Asai 类似的方法对硫铁矿的细菌浸出动力学进行了研究,发现硫铁矿的浸出主要是因为细菌对矿石表面的直接作用造成的。Satoru Asai^[60]研究认为细菌在矿粒的吸附满足兰格缪尔吸附式:

$$\frac{1}{X_A} = \frac{1}{K_A X_{Am} X_L} + \frac{1}{X_{Am}}$$

其中 X_{Am} 是通过细菌对不同初始粒度大小吸附数据得到的，其值随着粒度直径变化而变化，但在方程推导过程中并没有对这一问题进行考虑，还有对细菌的生长速率方程推导也没有作严格的推导和实验证明，推导出的方程所模拟的数据，与真实值之间存在一定误差，但该方程对进一步研究硫化矿物的浸出动力学起到一定的指导作用。

本文对氧化亚铁硫杆菌分解广西矿的动力学方程在理论上（细菌的直接作用机理）进行了推导，并对实验数据进行了模拟，模拟效果与实验结果符合较好。

推导如下：

基本假设：1）反应粒子为球形，在反应过程当中不产生新的粒子。矿粒的密度不发生改变。

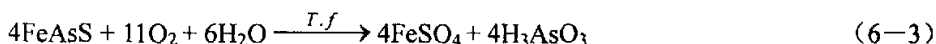
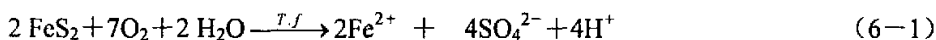
2）细菌的吸附解吸关系符合兰格缪尔方程。

3）在分解过程中只有吸附在矿粒表面的细菌对矿粒的分解起作用。铁的分解率 α 来代表粒度分解情况。

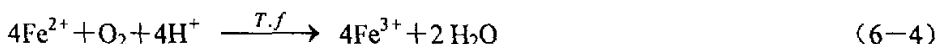
经过 X 衍射分析，矿样中主要含有 FeS_2 和 FeS 、 FeAsS （附录 11）

在分解过程中吸附在矿粒表面的细菌对矿粒的分解起主导作用^[62]。

细菌氧化矿物主要是对这 3 种成分的氧化^[28]：



被分解出来的 Fe^{2+} 迅速在液相中被 *T. ferrooxidans* 氧化成 Fe^{3+} ^[64,65]



动力学方程的详细推导过程见附录 9：

经过推导得到如下方程：

$$X_t = \frac{\sqrt{\{(1-\Phi) - K_A X_T + K_A \delta\}^2 + 4(1-\Phi)K_A X_T} - \{(1-\Phi) - K_A X_T + K_A \delta\}}{2(1-\Phi)K_A} \quad (X_t = f_1(X_T, \alpha))$$

$$\frac{1}{X_A} = \frac{1}{K_A \frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D_0(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}} X_L} + \frac{1}{\frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D_0(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}} \quad (X_A = f_2(\alpha, X_L))$$

$$\frac{dX_T}{dt} = Ku_A \delta \frac{K_A X_L}{(1 + K_A X_L)^2} \left(1 + \frac{fY_L}{Y_A}\right) \quad \left(\frac{dX_T}{dt} = f_3(X_A, \alpha)\right)$$

$$\delta = \frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D} \left(\frac{W_0}{V}\right) (1 - \alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{\frac{dX_T}{dt}}{(Y_A + fY_L) \frac{W_0}{V}} \quad \left(\frac{d\alpha}{dt} = f_4(X_A, \alpha)\right)$$

通过龙格-库塔方法对某时间点的 X_L 和矿粉的分解率 α 进行计算机模拟
对于以上推导的公式通过下面的思路来模拟分解率 α :

通过初始值 $\alpha_0 = 0$, $X_{T0} = 2.82 \times 10^{10} \text{ cells/m}^3$, D_0 。通过式 $X_L = f_1(X_T, \alpha)$

可以得到 X_{L0} 然后通过式 $X_A = f_2(\alpha, X_L)$ 可以得到 X_{A0} , 然后通过式 α_0 , X_{A0} 和

式 $\frac{dX_T}{dt} = f_3(X_A, \alpha)$, $\frac{d\alpha}{dt} = f_4(X_A, \alpha)$ 推导出 X_{T1} 和 α_1 , 这样我们按照这个步骤

编写程序依次推导出 X_{T2} , α_2 , X_{T3} , α_3 然后根据模拟出来的数据,

寻找确定方程参数 K 和 u_A 的有关规律, 从而建立适应广西矿粉的动力学方程。

6.3 实验结果与讨论

本研究采用了广西地区金属硫化矿床所产的矿样和自行选育的氧化亚铁流杆菌进行细菌氧化浸矿实验。根据实验结果, 讨论了细菌浸矿的作用, 建立了一个描述矿粒上细菌生长和矿粒溶浸的动力学模型, 并对模型作出了评价。

6.3.1 以 Fe^{2+} 为基质的细胞得率 Y_L 的确定

通过间歇式反应器对氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)氧化 Fe^{2+} 的实验测定来确定其以 Fe^{2+} 为底物时的细胞得率 Y_L 。

在 6L 间歇搅拌反应器如图 2-1 中加入 5.4L9K 培养基，然后将事先培养好的 600ml 菌液加入到反应器中，不同时间取样计算细菌浓度和 Fe^{2+} 浓度。

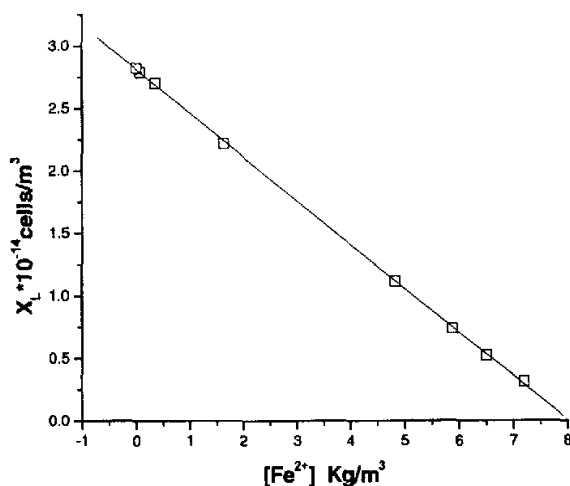


图 6-1 以 Fe^{2+} 为基质的细胞得率系数
Fig 6-1 Evaluation of growth yield Y_L of
T.ferrooxidans oxidized Fe^{2+}

图 6-1 显示随着时间的变化 9k 培养基中 Fe^{2+} 浓度和细菌浓度相应变化，二者之间存在一定的联系，曲线的斜率是以 Fe^{2+} 为底物细胞得率^[66,67]。通过计算我们得到 $Y_L = 3.51 \times 10^{13} \text{ cells/kg}$ 。

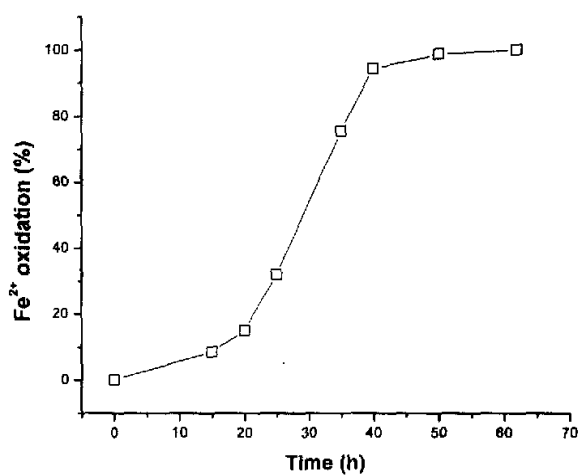


图 6-2 Fe^{2+} 的氧化率随时间变化的关系

Fig 6-2 Time course of oxidation rate for Fe^{2+} in the liquid phase

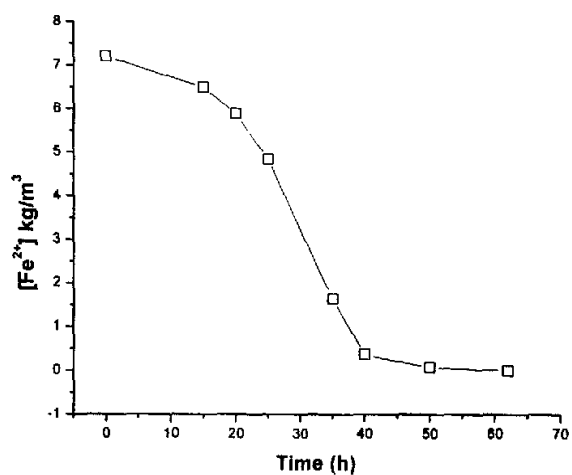


图 6-3 Fe^{2+} 浓度随时间变化的关系

Fig 6-3 Time course of concentration of Fe^{2+} in the liquid phase

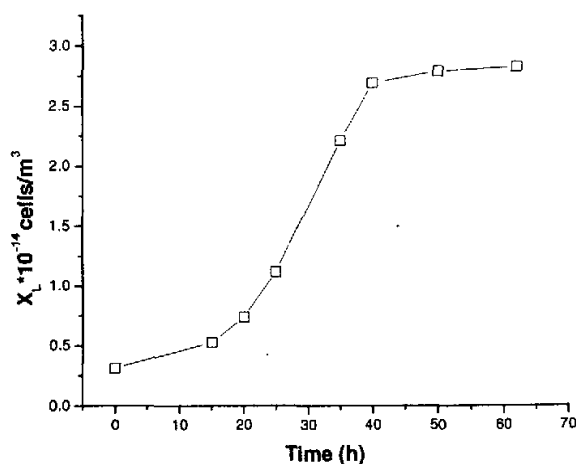


图 6-4 溶液中的细菌浓度随时间变化的关系
Fig 6-4 Time course of concentration of *T. ferrooxidans* in the liquid phase

图 6-2 和 6-4 显示了 Fe^{2+} 的氧化率细菌浓度随时间变化的关系,可以看出存在明显的延迟期、指数增长期、稳定期由资料可以推出随着时间的推迟,细菌生长必然会进入衰亡期^[68]。菌种在接种前经活化培养了 40 小时左右,接种后前 20 小时为细菌生长的延迟期,20~40h 这个时间段为细菌的指数增长期,40~60h 是在稳定期,细菌各个期的长短是受一些因素的影响的,如接种时所用的细菌是处在那个期,如果是指数增长期那么接种后延迟期就会短一些,如果接种量较大延迟期也会变短,还有通气量, pH, 温度, 等等都会影响各个时期的长短,比如大的接种量,接种时的细菌处于指数增长期这些因素会缩短延迟期的时间^[69]。图 6-3 显示了 Fe^{2+} 浓度随时间变化的关系,此图的趋势正好和 6-4 相反,反映了二者之间存在被氧化与生长之间的关系^[70]。

6.3.2 兰格缪尔等温吸附常数的确定

将 6.2.1 实验得到的一部分菌液用于等温吸附实验，取 50ml 三角瓶 15 个，每个三角瓶中加入 10ml 菌液和 0.1g 矿粉，每种粒度用 5 个三角瓶，在摇床中振荡 3h 后测量液相中的细菌浓度，因为初始细菌总数已知，3h 细菌总数不会发生变化^[68,69]，这样我们可以得到吸附在矿粒上的细菌浓度 X_A ，通过数据可以测得兰格缪尔等温吸附式的两个参数：细菌吸附平衡常数 K_A ，单位质量矿粒最大吸收能力 X_{Am} 。

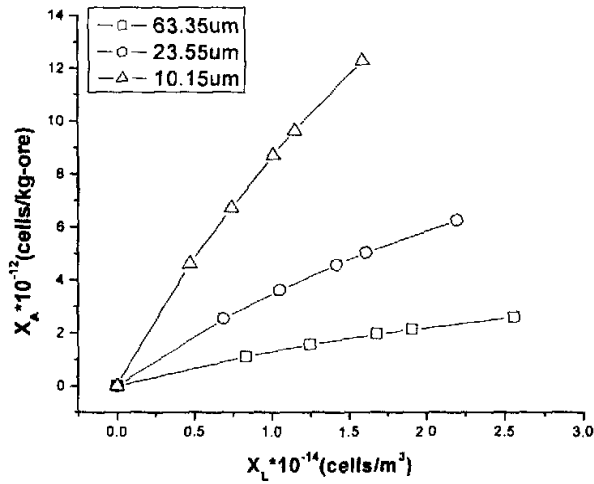


图 6-5 氧化亚铁硫杆菌对不同粒度直径的等温吸附实验

Fig 6-5 Isotherms for the adsorption of *Thiobacillus ferrooxidans* on ore particles at different diameters D_{p0} , initial $X_{i0} = 2.82 \times 10^{13} \text{ cells/m}^3$

将测得的数据代入兰格缪尔等温式 $\frac{1}{X_A} = \frac{1}{K_A X_{Am} X_L} + \frac{1}{X_{Am}}$ 作图求斜率和

截距从而得到相应参数 K_A 和 X_{Am} ，作出 3 种粒度曲线如图 6-6 所示

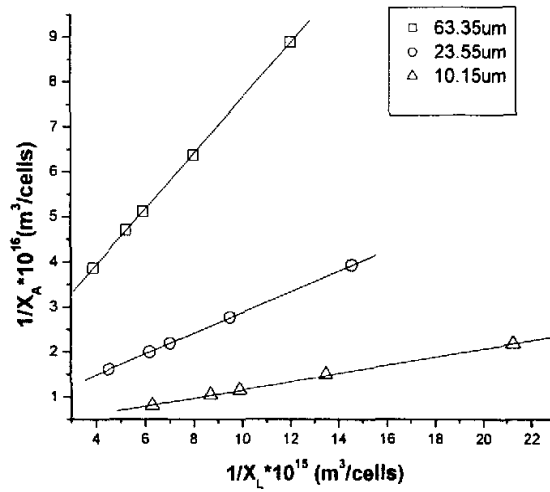


图 6-6 氧化亚铁硫杆菌浸矿等温吸附实验 X_L^{-1} 和 X_A^{-1} 的关系
 Fig 6-6 Relation of X_L^{-1} and X_A^{-1} of Isotherms for the adsorption of *Thiobacillus ferrooxidans* on ore particles at different diameters D_{p0} ,

通过计算得到了 3 种粒度的相关参数：相关参数见表 6-1

表 6-1 根据不同粒度测出来的单位质量矿粒的最大吸收能力 X_{Am} ，细菌吸附平衡常数 K_A 。

Table 6-1 Effect of particle size on maximum adsorption capacity X_{Am} , adsorption equilibrium constant K_A .

Particle diameter $\times 10^6$ (m)	$X_{Am} \times 10^{13}$ (cells/kg-org)	$K_A \times 10^{15}$ ($m^3/cells$)	$\overline{K_A} \times 10^{15}$ ($m^3/cells$)
63.35	0.71	2.38	2.37
23.55	1.83	2.35	
10.15	4.09	2.39	

通过表 6-1 可以看出不同粒度单位质量矿粒的最大吸收能力 X_{Am} 随着粒度

的增大而减小，主要是因为单位质量的矿粒表面积减小的缘故^[59]，细菌吸附平衡常数 K_A 比较稳定。确定吸附平衡常数 $\overline{K_A} = 2.37 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{cells}$ 。

6.3.3 浸矿过程中电极电位 Eh 的变化情况

用另外 3 个间歇鼓气搅拌反应器进行 3 种粒度的细菌氧化分解实验，首先向反应器中加入 5.4L 无铁 9K 培养基，然后将前面实验培养的菌种 1.8L 平均分成 3 份，分别向每个反应器中加入 600ml 菌液同时向每个反应器中加入相应粒度的 300g 矿粉，此时我们定为初始时间 $t=0$ 。空气流量控制在 $0.1\text{L}/\text{min}$ ，搅拌转速控制在 $600\text{r}/\text{min}$ ，pH 控制在 2.0，温度 34°C ，细菌的初始浓度 2.82×10^7 个/ml，铁粒子浓度 $0.83\text{mg}/\text{ml}$ 。在整个过程中测量溶液中电极电位，pH 值，液相中细菌浓度， Fe^{3+} 浓度。

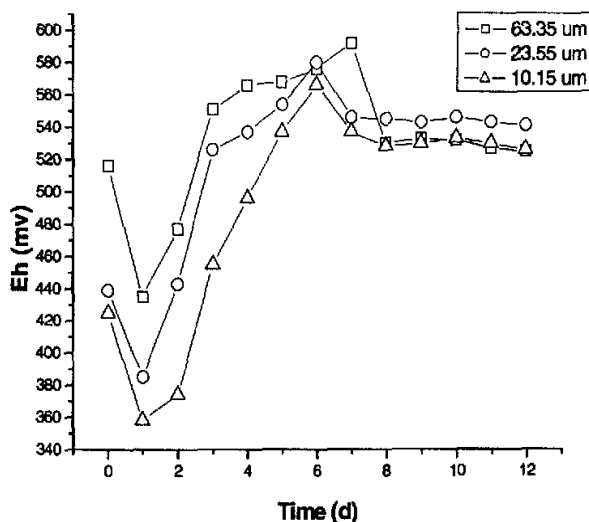


图 6-7 浸矿过程中 Eh 随时间变化的关系
 Fig 6-7 Time course of Eh in the liquid phase at
 initial solid-liquid loading ratio $W_0/V=50\text{kg}/\text{m}^3$.
 initial $X_0=2.82 \times 10^{13}\text{cells}/\text{m}^3$

在浸矿过程中 Eh 反映了在细菌氧化矿粉的过程中体系电势的变化趋势，用甘汞电极做参比电极，铂电极为指示电极，图中显示在整个细菌分解矿粉过程

中溶液 Eh 的变化。加矿 1 天后，浸矿溶液的 Eh 迅速下降，每种矿粒的 Eh 下降了大约 100mv 左右，菌液中的 Fe^{3+} 被矿粉表面的溶到溶液中的还原物质还原成 Fe^{2+} ，由于多数的细菌吸附到矿粒上，溶液中的细菌浓度较小，不能马上将溶液中新生成的 Fe^{2+} 离子氧化成为 Fe^{3+} 离子，在氧化初期 Eh 处于下降的趋势。在氧化 48h 后，细菌适应了介质，氧化能力有所提高，总的来说 Eh 处于渐上升的趋势^[71]。在氧化 6~7 天后 Eh 出现下降趋势，是因为溶液中 Fe^{3+} 部分生成铁钒^[72]，矿粒表面性质发生改变，还有就是整个液相体系各因素发生变化综合作用的结果^[73]。从铁的分解率的数据去分析 Eh 高并不一定说明分解率高，电极电位只是显示溶液中电势的高低，但矿粒表面的电势我们无法测得，根据实验结果可以得出在浸矿过程中粒度越小矿粒表面的电势越低，这样便形成较大的电动势，有利于矿粒的分解。实际上整个体系是一个多因素共同作用的整体。具体原因有待进一步研究。

6.3.4 浸矿过程中 pH 的变化情况

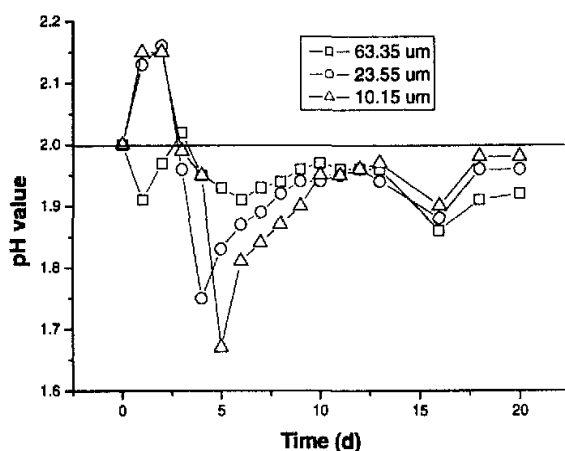


图 6-8 浸矿过程中 pH 随时间变化的关系

Fig 6-8 Time course of pH in the liquid phase
at initial solid-liquid loading ratio
 $W_0/V=50\text{kg/m}^3$, initial $X_0=2.82 \times 10^{13}\text{cells/m}^3$

图 6-8 显示细菌浸矿过程中 pH 变化情况，在实验过程中每天都要对 pH 进行调节，使其在 2.0 左右波动，上图显示的是每天波动的幅度大小。数据显示第一天粒度 2 和粒度 3 pH 升高，因为粒度 2 和 3 颗粒直径比较小，耗酸量比较大，粒度 1 粒径大，表面小耗酸量较小，随着时间的进行，粒度 2 和 3 由于被细菌分解较快，细菌数量增加，产酸量增大，产酸量的高峰期一般在第 3 天到第 6 天，这个阶段粒度直径较小的浸矿液 pH 下降幅度明显大于粒度直径较大的浸矿液体系^[74,75]，我们再用碳酸钠将 pH 调回 2.0，到了后期，由于粒度 2 和 3 被分解到一定程度，细菌分解矿粉的速度开始减慢，pH 值也较以前幅度变小。粒度 1 到了后期下将幅度比粒度 2 和 3 增大，因为到了后期粒度 1 系统与粒度 2 和 3 系统各因素基本相当，细菌浓度也基本相同，但此时粒度 2 和粒度 3 两种矿粒基本上已经被分解完，产酸量明显低于粒度 1^[76]。不过从经济角度考虑浸矿时间不会持续到那个时间段。

6.3.5 浸矿过程中液相中细菌浓度的 X_L 变化情况

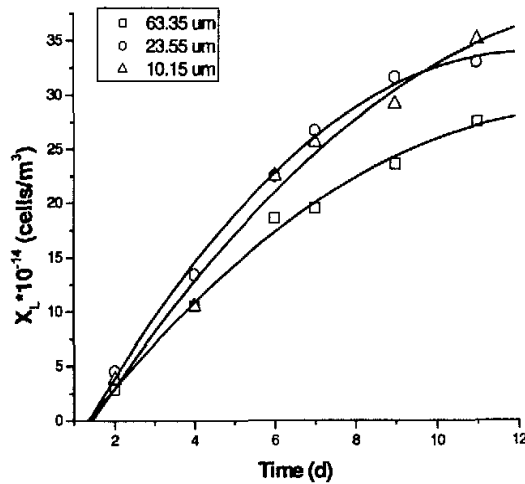


图 6-9 浸矿过程中 X_L 随时间变化的关系

Fig 6-9 Time course of concentration X_L in the liquid phase at initial solid-liquid loading ratio $W_0/V=50\text{kg/m}^3$. initial $X_{i0}=2.82 \times 10^{13}\text{cells/m}^3$

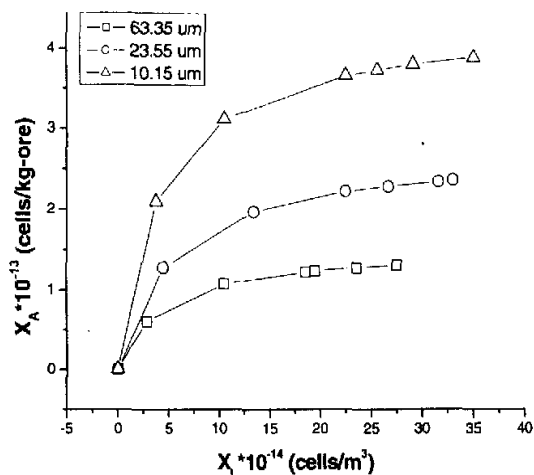

 图 6-10 浸矿过程中 X_L 和 X_A 关系

Fig 6-10 Relation of X_L and X_A on ore particles in the process of bio-dissolution at different diameters D_{p0} , at initial solid-liquid loading ratio $W_0/V=50\text{kg/m}^3$, initial $X_{i0}=2.82 \times$

图 6-9 显示了在氧化亚铁硫杆菌浸矿过程中随着时间的推移溶液中细胞浓度在逐渐增加, 细胞浓度的变化和初始粒度的大小关系较大, 粒度较大的细胞浓度增加较慢, 但数据显示粒度 2 和粒度 3 在前九天有交叉现象出现, 分析认为由于粒度 3 的表面积较大, 吸附在矿粒上的细菌数要比粒度 2 多, 导致溶液中的细菌浓度较小^[60], 粒度 3 和粒度 2 同样存在这种现象, 但在数据上没有得到显示, 只是因为两个粒度大小相差较大的缘故。图 6-10 显示了液相中的细菌浓度和吸附在固相中细菌浓度存在下面关系:

$$\frac{1}{X_A} = \frac{1}{K_A \frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D_0(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}} X_L} + \frac{1}{\frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D_0(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}}$$

因为固相上的细菌是无法测量的我们只能通过等温式将其得到, 将测量的液相浓度 X_L 带入等温式可以得到吸附在固相上的细菌浓度 X_A 。通过趋向可以看出液相中和固相上的细菌增长速度明显区别于在纯液相培养基中的增长曲线。主要是受到颗粒表面积的限制^[77]。

6.3.6 浸矿过程中铁的变化情况

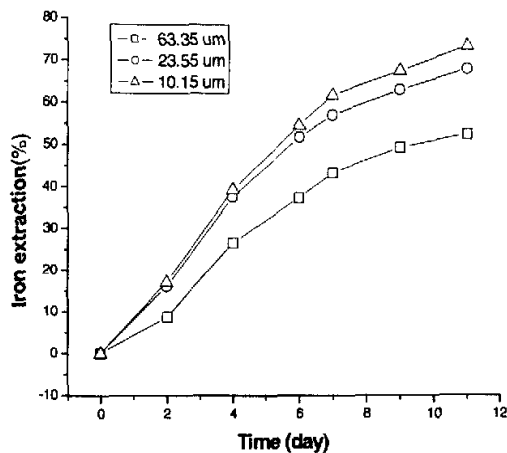


图 6-11 浸矿过程中铁的浸出率随时间变化的关系

Fig 6-11 Time course of extraction of Fe at initial solid-liquid loading ratio $W_0/V=50\text{kg}/\text{m}^3$, initial $X_{i0}=2.82 \times 10^{13}\text{cells}/\text{m}^3$

图 6-11 显示了在氧化亚铁硫杆菌浸矿过程中随着时间的推移矿粒中铁的浸出率在逐渐增加，随着颗粒直径的增加，浸出率是逐渐偏低的。浸出率的增加的趋势到了后期变的比较缓慢，这是多种因素影响的结果，随着铁粒子浓度增加对细菌浸矿反应可能存在拟制作用^[74]，这时矿粒子的浓度也比较高，对细菌生长及浸矿可能也存在影响^[78]，铁钒的生成对取样也会产生一定的误差^[79,80]。

6.3.7 以矿粉为基质的细胞得率 Y_A 的确定

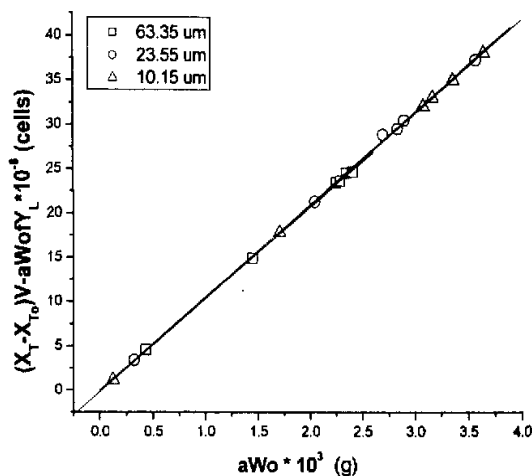


图 6-12 以矿粒为基质的细胞得率系数
Fig 6-12 Evaluation of growth yield Y_A of
T.ferrooxidans adsorbed on ore particles
(effect of initial particle diameter D_{p0})

通过实验中测出的相关数据作图求解确定以矿粒为基质的细胞得率系数

$$Y_A = \frac{(X_T - X_{T_0})V - \alpha W_0 f Y_L}{\alpha W_0} = 1.04 \times 10^{14} \text{ cells/kg-矿}^{\cdot} \text{. 三种粒度测出 } Y_A \text{ 很相近,}$$

后面动力学所用为三种粒度测出的平均值。

6.3.8 其它相关参数的确定

根据实验数据和推导出来的相关参数，每个粒度的比生长速率 u_A

$$\left(u_A = \frac{\ln \frac{X_{At}}{X_{A0}}}{t} \right) \text{ 和与单位表面最大吸附细菌个数相关的参数 } \psi X_{am} / \rho, \text{ 由计算}$$

结果可以看出, u_{A1} , u_{A2} , u_{A3} 还有 3 个 $\psi X_{am} / \rho$ 值基本相同。我们再将他们带入方程时, 取他们的平均值。各个相关参数的数值见表 6-2。

表 6-2 根据不同粒度测出来的比生长速率 U_A , 常数 $\psi X_{am} / \rho$ 。

Table 6-2 Effect of particle size on specific growth rate U_A , constant $\psi X_{am} / \rho$

Particle diameter (m) $\times 10^6$	u_A (t^{-1})	$\overline{u_A}$ (t^{-1})	Y_A $\times 10^{-11}$ (cell/kg)	$\overline{Y_A}$ $\times 10^{-11}$ (cell/kg)	$\frac{\psi X_{am}}{\rho} \times 10^{-8}$ (cells m/kg)	$\frac{\overline{\psi X_{am}}}{\rho} \times 10^{-8}$ (cells m/kg)
63.35	1.77		1.01		4.50	
23.55	1.74	1.79	1.08	1.04	4.31	4.32
10.15	1.88		1.03		4.15	

6.3.9 方程模拟效果与方程的修正

程序源代码见附录 10

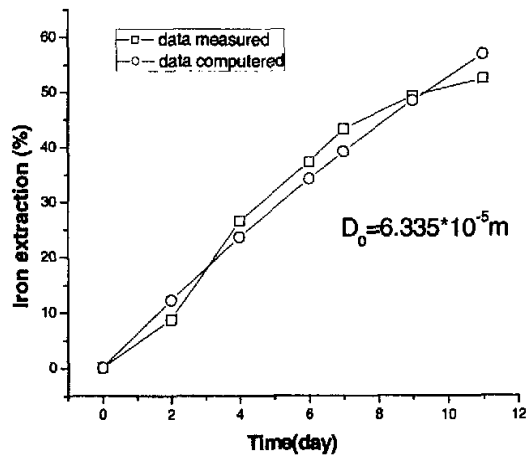


图 6-13 粒度 1 测量数据与模拟数据的对比图
Fig 6-13 Data measured compared with data simulated of model (particle 1 $D_0=6.355 \times 10^{-5}m$)

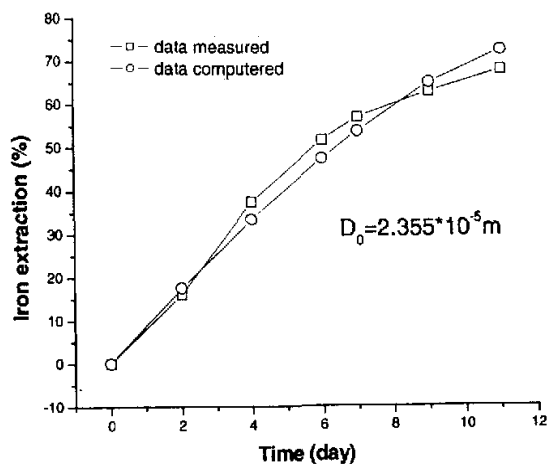


图 6-14 粒度 2 测量数据与模拟数据的对比图

Fig 6-14 Data measured compared with data simulated of model (particle 2 $D_0 = 2.355 \times 10^{-5} \text{ m}$)

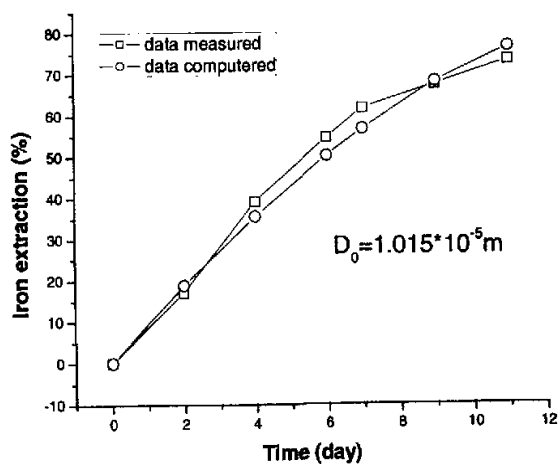


图 6-15 粒度 3 测量数据与模拟数据的对比图

Fig 6-15 Data measured compared with data simulated of model (particle 3 $D_0 = 1.015 \times 10^{-5} \text{ m}$)

图 6-13, 6-14, 6-15 是三种粒度测量数据与模拟数据的对比图, 程序的编写是通过式 6.1 节相关公式、实验数据和通过实验数据测出的相关参数, 调节

速率系数 K 找到它与实验数据的最佳匹配值，见表 6-3，三种 K 值并不相同，但发现 $\frac{K}{D_0}$ 的值很相近，这样可以认为反应过程中细胞生长速率的快慢和初始粒度 D_0 的大小有一定关系，以确定 K 的表达式（见表 6-3）我们把此种关系带入到我们建立的相关的动力学方程得到 6-5 式，通过将相关参数带入方程进行数据模拟。见图 6-16、6-17、6-18。

$$\begin{aligned} \frac{dX_T}{dt} &= Ku_A \delta \frac{K_A X_L}{(1 + K_A X_L)^2} \left(1 + \frac{fY_L}{Y_A}\right) \\ &= 0.32 \times 10^{-6} D_0 \delta \frac{K_A X_L}{(1 + K_A X_L)^2} \left(1 + \frac{fY_L}{Y_A}\right) \end{aligned} \tag{6-5}$$

表 6-3 根据不同粒度测出来的比生长速率 u_A ，常数 K 。

Table 6-3 Effect of particle size on specific growth rate u_A , constant K

Particle diameter D_0 $\times 10^6(\text{m})$	u_A (t^{-1})	$\overline{u_A}$ (t^{-1})	Ku_A (t^{-1})	K	$\frac{K}{D_0}$ $\times 10^6(\text{m}^{-1})$	$\overline{\frac{K}{D_0}}$ $\times 10^6(\text{m}^{-1})$	K
63.35	1.76		17	9.5	0.15		
23.55	1.74	1.79	9	5.03	0.21	0.18	0.18
10.15	1.88		3.7	2.07	0.17		$\times 10^5 D_0$

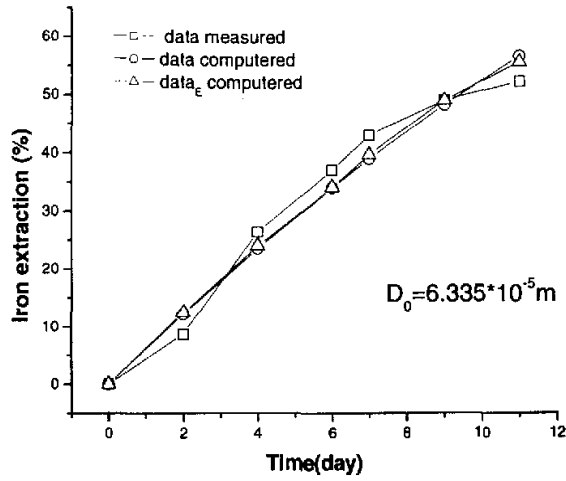


图 6-16 粒度 1 测量数据与 K 确定后的模拟数据对比图
Fig 6-16 Data measured compared with data simulated of model after the K confirmed (particle 1 $D_0=6.355 \times 10^{-5} \text{ m}$)

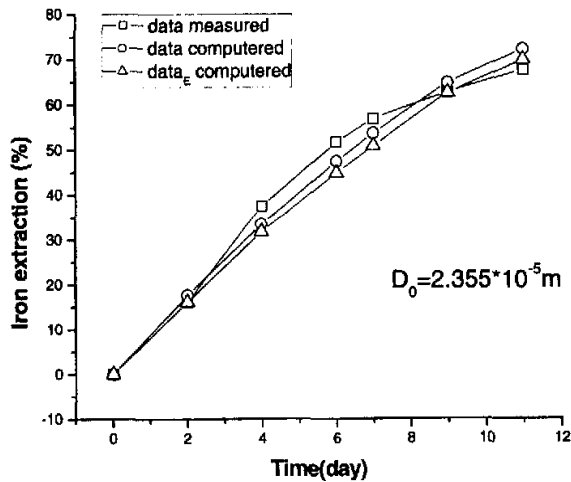


图 6-17 粒度 2 测量数据与 K 确定后的模拟数据对比图
Fig 6-17 Data measured compared with data simulated of model after the K confirmed (particle 2 $D_0=2.355 \times 10^{-5} \text{ m}$)

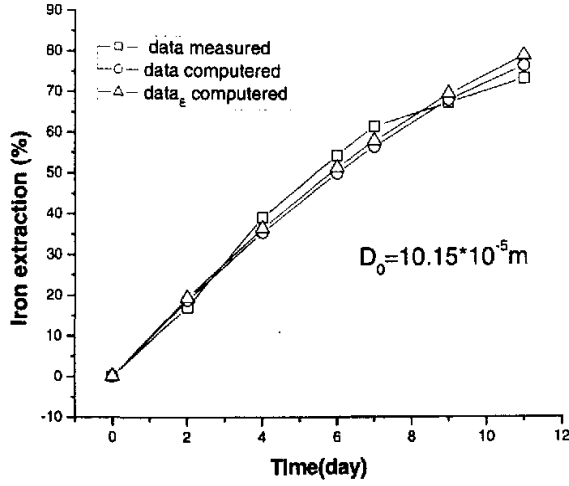

 图 6-18 粒度 3 测量数据与 K 确定后的模拟数据对比图

 Fig 6-18 Data measured compared with data simulated of model after the K confirmed (particle 3 $D_0=1.015 \times 10^{-5} \text{m}$)

实验数据曲线和把通过变动确定的最佳 Ku_A 而确定的曲线和 $\overline{Ku_A}$ 值带入相关方程而得到的曲线进行了比较, 发现和实验测得曲线也非常接近, 这样可以认为确定的 $\overline{Ku_A}$ 值可以较好的模拟广西金矿在不同粒度情况下分解率随时间的变化情况。把相关参数带入已推导出的方程经整理确定了最终的动力学方程:

$$X_L = f_1(X_T, D_0, \alpha) = \sqrt{\left\{ \left[1 - 2.37 \times 10^{-15} X_T + 1.02 \times 10^{-9} \frac{W_0}{V} \times \frac{1}{D_0} (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} \right]^2 + 9.48 \times 10^{-15} X_T - \left[1 - 2.37 \times 10^{-15} X_T + 1.02 \times 10^{-9} \frac{W_0}{V} \times \frac{1}{D_0} (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} \right] / (4.74 \times 10^{-15}) \right\}}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = f_2(X_L, \alpha) = -3.28 \times 10^{-16} (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} \frac{X_L}{(1 + 2.37 \times 10^{-15} X_L)^2}$$

通过该方程我们可以预测不同初始细菌浓度, 不同颗粒直径, 不同初始接矿量时, 细菌对广西矿样氧化情况的预测。由于时间关系没能来得及作更多的实验去验证。所以该方程的对其它情况的模拟效果还要靠实践去检验。

6.3 本章小结

1) 通过对氧化亚铁硫杆菌氧化矿物的理论分析, 在部分条件固定和一些理论假设的前提下建立了系统的细菌氧化广西矿物的动力学方程。

2) 通过实验得到了以 Fe^{2+} 为底物细胞得率 Y_L 的值为 3.51×10^{13} cells/kg, 了解了 Fe^{2+} 的氧化率与细菌浓度随时间变化的关系。

3) 得到不同粒度的广西矿粉单位质量矿粒的最大吸收能力 X_{Am} , 细菌吸附平衡常数 K_A 不同粒度单位质量矿粒的最大吸收能力 X_{Am} 随着粒度的增大而减小, 主要是因为单位质量的矿粒表面积减小的缘故, 细菌吸附平衡常数 K_A 比较稳定。

4) 整个细菌分解矿粉过程中粒度直径越大, 电极电位越高, 但从分解率的数据去分析电极电位高分解率并不高, 因为电极电位只是显示溶液中电势的高低, 但矿粒表面的电势我们无法测得, 根据实验结果可以得出在浸矿过程中粒度越小矿粒表面的电势越低, 这样便形成较大的电动势, 有利于矿粒的分解。

5) 在实验过程中每天调节 pH 在 2.0 左右波动, 每天波动的幅度大小显示细菌产酸量的多少。粒度小的 2 和 3 开始两天耗酸量较大, pH 出现上升趋势, 可能是因为表面积较大表面物质在酸性液中与酸发生一定反应。粒度 1 粒径大, 表面小耗酸量较小, 随着时间的进行, 粒度 2 和 3 由于被细菌分解较快, 细菌数量增加, 产酸量增大, 这样每天 pH 下降幅度明显大于粒度 1。

6) 液相浓度 X_L 在前九天粒度 2 和粒度 3 有交叉现象出现, 分析认为由于粒度 3 的表面积较大, 吸附在矿粒上的细菌数要比粒度 2 多, 导致溶液中的细菌浓度较小, 粒度 3 和粒度 2 同样存在这种现象, 但在数据上没有得到显示, 只是因为两个粒度大小相差较大的缘故测量的液相浓度 X_L 带入等温式可以得到吸附在固相上的细菌浓度 X_A 。通过趋向可以看出液相中和固相上的细菌增长速度明显区别于在纯液相培养基中的增长曲线。

7) 氧化亚铁硫杆菌浸矿过程中随着时间的推移矿粒中铁的浸出率在逐渐增加, 随着粒度增加, 浸出率是逐渐偏低的。

8) 通过作图求解确定以矿粒为基质的细胞得率系数 $Y_A = \frac{(X_T - X_{T_0})V - \alpha W_0 f Y_L}{\alpha W_0} = 1.04 \times 10^{14} \text{ cells/kg} - \text{矿}^+$, 通过实验数据确定了比生

长速率 $\mu_A = 1.79(d^{-1})$ 和与单位表面最大吸附细菌个数相关的参数 $\psi X_{am} / \rho = 4.32 \times 10^8 \text{ cells m/kg}$, 优化确定了细菌生长速率系数 $K = 0.18 \times 10^6 D_0$, 确定了等温吸

$$\text{附式: } \frac{1}{X_A} = \frac{D_0(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}{1.02 \times 10^{-6} X_L} + \frac{D_0(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}{4.32 \times 10^8}$$

9) 通过氧化亚铁硫杆菌氧化难处理金矿的理论和实验数据得到的动力学方程:

$$X_L = f_1(X_T, D_0, \alpha) = \sqrt{\{1 - 2.37 \times 10^{-15} X_T + 1.02 \times 10^{-9} \frac{W_0}{V} \times \frac{1}{D_0} (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}\}^2 + 9.48 \times 10^{-15} X_T} \\ - \{1 - 2.37 \times 10^{-15} X_T + 1.02 \times 10^{-9} \frac{W_0}{V} \times \frac{1}{D_0} (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}\} / \{4.74 \times 10^{-15}\} \\ \frac{dX_T}{dt} = \frac{1.423 (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} X_L}{(1 + 2.37 \times 10^{-15} X_L)^2} \\ \frac{d\alpha}{dt} = f_2(X_L, \alpha) = -3.28 \times 10^{-16} (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} \frac{X_L}{(1 + 2.37 \times 10^{-15} X_L)^2}$$

7 主要结论和对今后工作的建议

7.1 主要结论

1) GerD 菌来氧化浸取东北寨矿效果较好。细菌氧化该矿样, 铁、砷浸出率随着时间的增加而增加。接种量越大浸出率越高, 但差别不是特别大。得到适合氧化亚铁硫杆菌对分解东北矿的最佳 pH 值在 2.0 左右。

2) 实验选择 GerY 菌作为西南冶金局矿样的最佳浸矿用菌。

3) GerD 菌对广西矿样的浸出效果最好, 随着通气量的增加, 铁、砷的浸出率逐渐增加, 通气量在 $0.1\text{L/min.L} \sim 0.13\text{L/min.L}$ 范围内矿样分解效果较好。pH 值控制在 1.9~2.2 之间铁和砷的浸出率较高。接矿量越小, 铁、砷的浸出率越高, 随着接矿量的增加, 铁、砷的浸出率逐渐下降。但单位时间氧化的绝对量是多得。

4) 推导出氧化亚铁硫杆菌分解广西难处理金矿的动力学方程推导的公式如下:

$$X_L = \left\{ \sqrt{[(1-\Phi) - K_A X_T + K_A \delta]^2 + 4(1-\Phi)K_A X_T} - [(1-\Phi) - K_A X_T + K_A \delta] / [2(1-\Phi)K_A] \right\}$$

$$\frac{1}{X_A} = \frac{1}{K_A \frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D_0(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}} X_L} + \frac{1}{\frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D_0(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}}$$

$$\frac{dX_T}{dt} = K u_A \delta \frac{K_A X_L}{(1 + K_A X_L)^2} \left(1 + \frac{f Y_L}{Y_A} \right)$$

$$\delta = \frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D} \left(\frac{W_0}{V} \right) (1-\alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = - \frac{\frac{dX_T}{dt}}{(Y_A + f Y_L) \frac{W_0}{V}}$$

6) 在 6L 间歇式搅拌鼓气反应器中进行了氧化亚铁硫杆菌培养实验及氧化 3 中不同广西矿粒的动力学实验, 得到了以 Fe^{2+} 为底物细胞得率 Y_L 的值为 $3.51 \times 10^{13} \text{ cells/kg}$, 了解了 Fe^{2+} 的氧化率与细菌浓度随时间变化的关系。得到 3 种粒度的广西矿粉单位质量矿粒的最大吸收能力 X_{Am} , 细菌吸附平衡常数 $K_A = 2.37 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{cells}$ 。

7) 矿样粒度越大, 细菌产酸量越低, pH 随时间变化波动越小, 反之则较大。在浸矿过程中粒度直径越小, 总的细菌浓度增长越快, 吸附在矿粒表面的细菌浓度增长也较快, 主要受到矿粒表面积的影响。细菌浸矿过程中随着时间的推移矿粒中铁的浸出率在逐渐增加, 随着粒度增加, 浸出率是逐渐偏低的。

8) 通过实验中测出的相关数据作图求解确定以矿粒为基质的细胞得率系数 $Y_A = 1.04 \times 10^{14} \text{ cells/kg}$ - 矿, 比生长速率 $u_A = 1.79(\text{d}^{-1})$ 和与单位表面最大吸附细菌个数相关的参数 $\psi X_{am} / \rho = 4.32 \times 10^8 \text{ cells m/kg}$, 通过实验优化确定了细菌生长速率系数 $K = 0.18 \times 10^6 D_0$, 确定了等温吸附式:

$$\frac{1}{X_A} = \frac{D_0(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}{1.02 \times 10^{-6} X_L} + \frac{D_0(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}{4.32 \times 10^8}$$

9) 将获得的参数带入推导出的动力学方程经整理得到最终的适合广西矿样的动力学方程:

$$X_L = f_1(X_T, D_0, \alpha) = \sqrt{\left\{ \left[1 - 2.37 \times 10^{-15} X_T + 1.02 \times 10^{-9} \frac{W_0}{V} \times \frac{1}{D_0} (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} \right]^2 + 9.48 \times 10^{-15} X_T \right.}$$

$$\left. - \left[1 - 2.37 \times 10^{-15} X_T + 1.02 \times 10^{-9} \frac{W_0}{V} \times \frac{1}{D_0} (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} / \{ 4.74 \times 10^{-15} \}$$

$$\frac{dX_T}{dt} = \frac{1.423 (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} X_L}{(1 + 2.37 \times 10^{-15} X_L)^2}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = f_2(X_L, \alpha) = -3.28 \times 10^{-16} (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} \frac{X_L}{(1 + 2.37 \times 10^{-15} X_L)^2}$$

7.2 对今后工作的建议

用微生物方法处理难处理金矿技术, 是最近几十年才发展起来的一种新型的环保技术, 其理论研究还处于探索阶段。除对矿样部分工艺条件进行研究外本文着重对氧化亚铁硫杆菌氧化广西金矿的动力学进行了研究。通过理论分析对动力学方程进行了推导, 在推导过程中, 运用了一些合理假设, 通过实验数据处理确定相关参数, 以 Fe^{2+} 为底物细胞得率 Y_L 的值, 得到以矿粒为基质的细胞得率系数 Y_A , 比生长速率 $\mu_A = 1.79(\text{d}^{-1})$ 和与单位表面最大吸附细菌个数相关的参数 $\psi X_{am} / \rho = 4.32 \times 10^8 \text{ cells m/kg}$, 通过实验优化确定了细菌生长速率系数 $K = 0.18 \times 10^6 \text{D}_0$ (无量纲), 利用氧化亚铁硫杆菌强催化氧化性以及本文对间歇搅拌反应器中含 *Tf* 菌酸性溶液氧化动力学的初步实验探索, 认为该动力学方程具有较好的应用前景, 建议今后在以下两方面开展工作:

(1) 对含 *Tf* 菌酸性溶液氧化广西矿粉的动力学需进一步探索。反应体系其它影响因素也应考虑到动力学方程中去, 如: pH 值、通气量、温度等影响因素。虽然到目前为止该领域并没有建立一个将各个因素都考虑的动力学方程, 我想这是大家的共同目标。

(2) 利用该方程进行其它矿物的动力学研究, 希望该动力学方程在其它难处理金矿上也能够得到很好的应用, 或是起到一定的理论参考作用。

符号意义

符号	符号意思和单位
D_{p0}	初始矿粒直径 m
f	黄铁矿铁的重量分数 无量纲
K_A	细菌吸附平衡常数 m^3/cells
R_A	固体表面细菌生长速率 $\text{cells}/\text{d}\cdot\text{m}^3$
R_L	液相中细菌生长速率 $\text{cells}/\text{d}\cdot\text{m}^3$
t	时间 d
V	固液总体积 m^3
W	任意时刻的矿粉重量 kg
W_0	初始矿粉重量 kg
X_A	固液混合物中吸附在固体上的细菌浓度 cells/kg
X_{Am}	单位质量矿粒最大吸收能力 cells/kg
X_{am}	固体矿粒单位表面积最大吸收能力 cells/m^2
X_L	液相细菌浓度 cells/m^3
X_T	固液混合物的总细菌浓度 cells/m^3
X_{T0}	初始总细菌浓度 cells/m^3
Y_A	以矿粒为基质的细胞得率 $\text{cells}/\text{kg-ore}$
Y_L	以 Fe^{2+} 为基质的细胞得率 $\text{cells}/\text{kg-Fe}^{2+}$
α	铁的溶解分数 无量纲
θ_V	固体表面未被细菌吸附的分数 无量纲
u_A	固体表面细胞的比生长速率 d^{-1}
u_L	液相中的比生长速率 d^{-1}
ρ	矿粉密度 kg/m^3
ϕ	固体在液相中的体积数分 无量纲
ψ	矿粒的形状因子 无量纲
K	吸附再矿粒表面的生长速率系数 无量纲

参考文献

- [1] 张在海, 王淀佐, 邱冠周, 胡岳华. 细菌浸矿的细菌学原理[J]. 湿法冶金. 2000. 19 (3). 16~21.
- [2] 周一康. 难处理金矿石预处理方法研究进展及对策建议[J]. 有色金属, 1999. 000(006). 33~37
- [3] Tuovinen O H, Kelly D P. Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. I. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable number, and comparison with 14CO_2 fixation and iron oxidation as measures of growth[J]. Archiv fur Microbiology, 1973, 88. 285~98.
- [4] KeHy D P, Tuovinen O H. Metabolism of inorganic sulphur compounds by *Thiobacillus ferrooxidans* and some comparative studies on *Thiobacillus A2* and *T. neapotitanus*[J]. Plant and soil. 1975, 43. 77~93.
- [5] 李清, 俎晓凤, 曹耀华. 我国黄金企业的现状及加入 WTO 对策[J]. 矿产保护与利用. 2003. 000(002). 48~51
- [6] 马尚文, 马得民. 难浸金矿石提金研究的现状[J]. 河南大学学报. 自然科学版. 1996. 026(002). 63~70
- [7] 郑学军. Prudential 公司预测世界黄金产量将增长[J]. 稀有金属快报. 2003. 000(001). 15~15
- [8] 丁义华. 黄金选冶技术的现状与发展[J]. 黄金科学技术. 2001. 009(002). 29~32
- [9] 孙春宝, 魏德洲. 国内外难处理金矿资源的开发利用[J]. 国外金属矿选矿. 1996. 033(003). 3~5
- [10] 王银宏. 中国金矿资源现状与思考[J]. 国土与自然资源研究. 2003. 000(002). 75~76
- [11] 李俊萌. 难处理金矿石预处理工艺现状与发展[J]. 湿法冶金. 2003. 022(001). 1~8
- [12] Hofs., A H 周德安. 美国内华达州 Jerritt Canyon 地区卡林型金矿床的地质结构和成因[J]. 国外铂金地质. 1993. 010(003). 215~223
- [13] 寇建军, 吴萍. 难选冶金矿预处理工艺研究[J]. 有色金属. 冶炼部分. 2002. 000(005). 32~34
- [14] 陈国英, 刘铁. 金矿全泥氰化渣浮选精矿酸性热压氧化预处理新工艺研究[J]. 有色金

- 属: 冶炼部分. 1995.000(003). 27!~29
- [15] 郑晔. 难处理资金矿石碱性热压氧化预处理工艺研究[J], 黄金科学技术.1999. 007(001). 44~48
- [16] 王金祥. 我国难浸金矿细菌氧化技术开发研究现状[J], 湿法冶金.1997. 000(001). 1~6
- [17] 郭普金, 韩晓光. BacTech 工艺与 BIOX 工艺的比较[J], 国外黄金参考.1996.000(012). 13~15
- [18] 俞人绂, 李季伦. 微生物学. 北京: 科学出版社, 1985: 683~685
- [19] 张秀华. 难选冶金矿石预处理工艺现状[J], 湿法冶金.1998.000(003).13~18
- [20] 杨显万, 邱定蕃著. 湿法冶金[M]. 冶金工业出版社, 1998, pp282~291.
- [21] Mehta A P. Murr L E. Kinetic study of sulfide leaching by galvanic interaction between chalcopyrite, pyrite and sphalerite in the presence of T.ferrooxidance and thermophilic microorganism[J]. Biotech. Bioeng. 1982. 24(6). 919~940.
- [22] Lappin A.G. Lewis C.A.IngledeW W.J. Inorganic chemistry,24(1989),1446
- [23] Mitsubishi. Copper expected to improve in 2001[J]. Mining, Engineering. 2001. 54(4). 13-17
- [24] Miller J D.Purtillo H Q Siller Catalysis in Ferric Sulphate Leaching of Chalcopyrite.In:laskowski J.V[J]. Mineral Processing congress proceedings.ParO A[C] Elsevier. Amsterdam. 1981. 851~959.
- [25] Miller J D. McDonough P J. Portillo H Q Electro-chemistry in silver catalyzed Ferric Sulphate Leaching of Chalcopyrite. in: Kohn M C. process and Fundamental Consideration of Selected Hydrometallurgical System[C].AIME. New York. 1981. 327-338.
- [26] Ahonen L. Tuorinen O. Catalyzed Effects of Silver in the Microbiological Leaching of Finely Ground Chalcopyrite-Containing Ore Materials in Shake flasks[J].Hydrometallurgy .1993.44(3). 219~236
- [27] Lacey, D.T Lawson .F, Biotechnol and Bioengen, 1970, No 1.29.
- [28] D·内斯托 等. 用氧化亚铁硫杆菌生物浸出难处理金矿物的机理[J]. 国外金属矿选矿.2001.7(1).11-15
- [29] H.B. Gray, J.R. Winkler, Electron transfer in proteins, Annu.. Rev. Biochem. 1996. 65. 537~561.
- [30] 多伊尔 H W[澳]. 细菌的新陈代谢. 北京:科学出版社,1983. 341~351

- [31] 邱冠周, 邱冠周, 王淀佐等. 氧化亚铁硫杆菌生长过程铁的行为[J]. 中南工业大学学报, 1998. 29(3). 26~28
- [32] 天津大学化学教研室. 物理化学. 人民教育出版社, 1979. 244~251
- [33] 李庆杨, 王能超, 易大义. 数值分析. 华中科技大学出版社. 2002. 108~120.
- [34] 杨建设, 邱冠周, 王淀佐. 硫化矿物细菌浸出机理探讨[J]. 湿法冶金. 1997. 002(003). 1~3
- [35] Guzman, L. et al. Hydrometallurgy. 1994. 36. P187~199.
- [36] P.R. Holmes. F.K. Crundwell. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen. an electro-chemical study. Geochim. Cosmochim. Acta 2000. 64 . 263~274.
- [37] 裘荣庆. 中国科学院黄金科技领导小组办公室. 黄金提取研究. 第一卷—北京. 科学出版社. 1992. 33~43
- [38] R E 布坎南, N E 吉本斯, 等[美]. 中国科学院微生物研究所《伯杰细菌鉴定手册》翻译组. 伯杰细菌鉴定手册(第八版), 北京: 科学出版社出版. 1984.12. 637
- [39] 姜成林, 徐丽华. 微生物资科学[M]. 北京; 科学出版社, 1997. 158~177.
- [40] 布坎南 R E, 吉本斯 N E 等[美]. 中国科学院微生物研究所《伯杰细菌鉴定手册》翻译组. 伯杰细菌鉴定手册(第八版). 北京: 科学出版社出版. 1984.12. 637
- [41] 王淀佐, 李宏煦, 阮仁满. 硫化矿的生物冶金及其研究进展[J]. 矿冶(增刊). 2002. (11): 6~12
- [42] 戴永定. 矿物生物学[M]. 北京; 石油工业出版社 1994. 305~313
- [43] 陈顺方, 钟文远. 难浸硫化矿的微生物氧化预处理及应用现状[J]. 国外金属矿选矿, 2000(2). 6~10
- [44] 王恩德. 环境资源中的微生物技术. 北京; 冶金工业出版社. 1997. 102~128
- [45] 张晨鼎, 姜成瑛, 刘莉莉等. 含铜硫铁矿的生物氧化和传质[J]. 内蒙古工业大学学报 1997.16(1).1~5
- [46] 才锡民. 一个难处理金矿的细菌氧化预处理研究[J]. 铀矿冶. 1999. 18(1). 32~37
- [47] 丁育清, 卢寿慈, 安蓉. 难处理金矿石的细菌氧化提金技术及工业应用[J]. 黄金, 1996.(6). 32—36
- [48] Karavaiko G I. Shchetinina E V. et al. Denitrifying bacteria isolation from deposit of sulphide ores[J]. Mikrobiologiya. 1973. 42:128~35

- [49] Elzeky M. et al, The chemical Engineering Journal. 1995. 56. B115~124
- [50] Liu M.S. et al. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 1988. 66(6). 445~451
- [51] Crundwell F.K. The Chemical Engineering Journal. 1994. 54. 207~220
- [52] Hansford G.S. et al, Proc. Int. Symp. on Biohydrometallurgy. London. 1988. 345~358
- [53] Shrihari, Hydrometallurgy. 1995. 38(2). 175~187
- [54] Herrera M.N. et al. Hydrometallurgy. 1989. 22(1). 193~206
- [55] Neuberg H.J. Miner. Process, 1991. 31(3). 247~264
- [56] M A Blancarte-Zurita. Particle size effects in the microbiological leaching of sulfide concentrates by *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. Biotechnology and Bioengineering. 1986. 28. 751~755.
- [57] P Bhattacharya. P Sarkar. R N Mukherjee. Reaction kinetics model for chalcopyrite bioleaching using *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. Enzyme Micro. Technol.. 1990. 12. 873~876.
- [58] M Boon. The use of off-gas analyses and stoichiometry in the bio-oxidation kinetics of sulphide minerals[J]. Hydrometallurgy. 1998. 48. 1~26.
- [59] Y. Konishi. S. Asai and H. Katoh, Sakai. Japan, Bacterial dissolution of pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. Bioprocess Engineering. 1990. 5. 231~237.
- [60] Asai S, Konishi Y, Yoshida K. Kinetic model for batch bacterial dissolution of pyrite particles by *Thiobacillus ferrooxidans*. Chem. Eng. Sci. 1992. 47. 133~139
- [61] 常志东, 张晨鼎, 王红旺, 张通. 氧化亚铁硫杆菌对硫铁矿和含铜硫铁矿浸矿动力学研究[J]. 湿法冶金. 1997. 3(63). 4~8
- [62] L.E. Murr, V.K. Berry, Direct observation of selective attachment of bacteria on low-grade sulfide ores and other. mineral surfaces, Hydrometallurgy 1976. 2. 11~24
- [63] P.I. Harvey, F.K. Crundwell, Growth of *Thiobacillus ferrooxidans*: a novel experimental design for batch growth and bacterial leaching studies. Appl. Environ. Microbiol. 1997 63.. 2586~2592
- [64] T.A. Fowler, P.R. Holmes, F.K. Crundwell. Mechanism of pyrite dissolution in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. Appl. Environ. Microbiol. 1999. 65. 2987~2993
- [65] Nemati M, Harrison STL, Hansford C, Webb C. Biological oxidation of ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review of kinetic aspects. Biochem Eng J 1998. 1. 171~90.

- [66] 路殿坤, 刘大星, 蒋开喜, 魏绪钧, 扬立. 硫化矿物细菌氧化机理研究进展[J]. 有色金属. 2001.000 (001) . 2~6
- [67] Gomez J M, Caro I, Cantero D. Kinetic equation for growth of *Thiobacillus ferrooxidans* in submerged culture over aqueousferrous sulphate solutions. J Biotechnol 1996. 48 (1) .147~152
- [68] 闵小波, 柴立元, 钟海云等. 氧化亚铁硫杆菌生长动力学参数. 中国有色金属学报, 2000.10(3). 440~443
- [69] 张传福, 闵小波, 柴立元等. 氧化亚铁硫杆菌生长迟缓期的影响因素. 中南工业大学学报. 1999. 30(5). 489~492
- [70] 胡岳华, 康白珍. 氧化亚铁硫杆菌的细菌学描述[J]. 湿法冶金. 1996.(4). 36~40
- [71] 张英杰, 杨显万. 硫化矿细菌浸出机理[J]. 有色金属. 1997.3(11). 39~43
- [72] T.A. Fowler, P.R. Holmes, F.K. Crundwell, The mechanism of bacterial leaching of pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*,. Appl. Environ. Microbiol. 1999.65. 2987~2993.
- [73] P.R. Holmes, T.A. Fowler, F.K. Crundwell, The mechanism of the bacterial leaching of pyrite: an electrochemical study,. J. Electrochem. Soc. 1999.146: 2906~2912.
- [74] 徐若臻. 影响细菌浸出率的因素研究[J]. 湿法冶金. 2000(9). 32~34
- [75] 魏德洲. 资源微生物技术. 北京:冶金工业出版社. 1996.54
- [76] 李铭刚, 徐丽华, 姜成林. 难浸金矿微生物预氧化处理研究[J]. 微生物学通报, 2000, 27(4). 261~263
- [77] 王康林, 王以明, 汪模辉, 邓天龙, 浸矿细菌生长动力学研究进展[J]. 华南地质与矿产, 2001.5(3). 62~66
- [78] 王恩龙, 关广岳. 含砷金矿石的细菌浸出研究[J]. 东北工学院学报. 1992. 13(6). 527~532
- [79] 李映杰. 甘肃全鑫金矿矿石难浸原因初探[J]. 黄金地质. 2004.010(002). 55~58
- [80] 何正国, 李雅芹, 周培瑾. 氧化亚铁硫杆菌的铁和硫氧化系统及其分子遗传学. 微生物学报. 2000. 40(5). 563~566

附录 1

9K 培养基:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3g
KCl	0.1g
K_2HPO_4	0.5g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5g
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.01g
蒸馏水	700mL
$\text{H}_2\text{SO}_4(5\text{M})$	1mL
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(14.78\%)$	300mL

配制时, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 先配成溶液过滤灭菌后, 按比例加入其它灭菌盐溶液中。

附录 2

血球直接计数基本原理:

利用血球计数板在显微镜下直接计数,是一种常用的微生物计数方法。此法的优点是直观、快速。将经过稀释的菌液滴入血球计数板载玻片与盖玻片之间的计数室中,在显微镜下进行计数。由于计数室的容积是一定的(0.1mm^3),因此可以根据在显微镜下观察到的微生物数目来换算成微生物浓度。

本实验计数板的计数室中一个大方格分成二十五个中方格,每个中方格又分为十六个小方格。每个大方格边长为 1mm ,其面积为 1mm^2 ,盖上盖玻片后,盖玻片与载玻片之间的高度为 0.1mm ,所以计数室的容积为 0.1mm^3 。在计数时,每个中方格只计八个小方格,通常数四个角和中间共五个方格,然后将计得的菌数相加,再乘以 10,得到总菌数,求得菌液的浓度。

计数方法:

将清洁干燥的血球计数板盖上盖玻片,再用无菌的 0.01mL 注射管将稀释过的菌液从盖玻片边缘滴入 0.006mL (不宜过多,让菌液沿缝隙靠毛细渗透作用自行进入计数室,一般计数室均能充满菌液)。注意不可有气泡产生,否则重来。静置 5 分钟,将血球计数板置于显微镜载物台上,先用低倍镜找到计数室所在位置,然后换成高倍镜进行计数。一般样品稀释要求每小格均有 5~10 个菌体为宜。每个计数室选五个中方格进行计数。位于格线上的菌体一般只数上方和右边线上的。

计算公式:

$$\text{细菌的浓度} = A \times B \times 10^5 \quad (\text{cells/mL})$$

式中 A: 五个中方格中所计总数;

B: 菌液稀释倍数

附录 3

铁的分析方法

采用 GB 3049-82 中华人民共和国国家标准

无机化工产品中铁含量测定的通用方法-邻菲罗啉分光光度法

Fe 标准曲线: 比色皿厚度 1cm 仪器 721 型分光光度计 范围 50-300ug

基本原理

在 pH 值等于 2~9 的条件下, Fe^{2+} 与邻菲罗啉生成极稳定的极稳定的橘红色络合物 $[(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Fe}]^{2+}$, 该络合物的 $\lg K_{\text{稳}}=21.3(20^\circ\text{C})$, 摩尔吸光度为 1.1×10^4 。邻菲罗啉与 Fe^{3+} 也生成 3:1 的淡兰色络合物, 其 $\lg K_{\text{稳}}=14.1$, 因此, 在显色之前应用抗坏血酸将溶液中的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 。显色好以后, 在最大吸收波长(510nm)下, 用分光光度计测其吸光度。

标准曲线的绘制

配制标准溶液: 准确称取 0.863g 的硫酸铁铵 $(\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$, 用少量水使之溶解, 加入 10ml 5M 硫酸, 移入 1L 容量瓶中定容, 摇匀, 此溶液中含 $\text{Fe}^{3+} 100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将此溶液稀释 10 倍后 (即含 $\text{Fe}^{3+} 10\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 使用。

准确吸取 5.00, 10.00, 15.00, 20.00, 25.00, 30.00ml 上述标准液于 6 只 100ml 容量瓶中, 加水至约 40ml, 用 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸调整 pH 接近 2, 加 2.5ml 2% 抗坏血酸溶液, 10ml pH=4.5 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液, 5ml 0.2% 的邻菲罗啉溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀, 静置使之充分显色, 在波长 510nm 下测吸光度, 同时做平行实验。以铁含量为横坐标, 吸光度为纵坐标作图 (如图 F-1), 即为标准曲线。

测出的标准曲线方程为:

$$y = 533.9x$$

式中: y——铁含量浓度(μg)

x——吸光度

总铁分析

将所取的样液稀释适当倍数, 准确吸取 1ml 至 25ml 到 100ml 的容量瓶中, 加水至约 40ml, 用盐酸调整 pH 接近 2, 加 2.5ml 抗坏血酸溶液, 10ml

缓冲溶液, 5ml 邻菲罗啉溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀, 静置使之充分显色, 在波长 510nm 下测吸光度。根据吸光度, 用标准曲线方程得出铁含量, 并计算样液中实际铁含量。

Fe^{2+} 分析

xml 样液到 100ml 的容量瓶, 加水至约 40ml, 用盐酸调整 pH 接近 2,, 15ml 缓冲溶液, 8ml 邻菲罗啉溶液, 定容, 摇匀, 显色, 测吸光度, 计算含量。

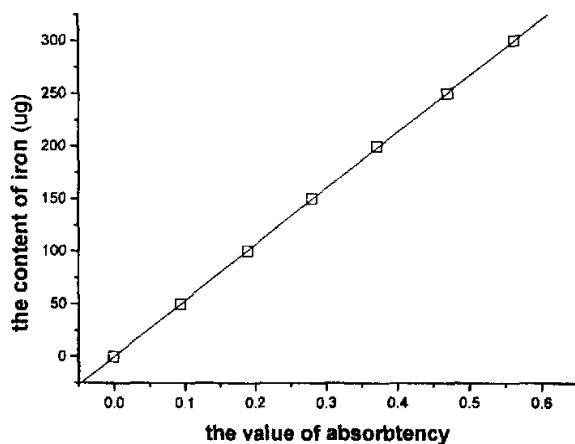


图 F-1 铁的标准曲线

Fig F-1 the standard curve of iron

附录 4

硫元素含量的分析方法

采用 GB 11899-89 中华人民共和国国家标准

水质 硫酸盐的测定 重量法

标准规定了测定水中硫酸盐的重量法

本标准适用于地面水、地下水、含盐水、生活污水及工业废水。

本标准可以准确地测定硫酸盐含量 10mg/L (以 SO_4^{2-} 计) 以上的水样, 测定上限为 5000mg/L (以 SO_4^{2-} 计)。

基本原理

在盐酸溶液中, 硫酸盐与加入的氯化钡反应形成硫酸钡沉淀。沉淀反应在接近沸腾的温度下进行, 并在陈化一段时间之后过滤, 用水洗到无氯离子, 烘干沉淀, 称硫酸钡的重量。

试剂

本标准所用试剂除另有说明外, 均为认可的分析纯试剂, 所用水为去离子水或相当纯度的水。

测试步骤

取 50ml 稀释液然后在微沸状态下缓慢滴加 122g/L 的 BaCl_2 直到没有沉淀生成, 然后静置过夜, 用称量后的坩锅抽滤 (过滤后用温水洗涤至无 Cl^- 离子, 用 AgNO_3 检测), 在 105°C 烘 1~2h, 干燥, 称量, 初洗后的坩锅用 5g2Na-EDTA 和 25ml 乙醇胺的水溶液浸泡过夜

结果的表示

硫酸根 (SO_4^{2-}) 含量 $m \text{ mg/L}$ 按下式进行计算。

$$m = \frac{m_1 \times 411.6 \times 1000}{V}$$

式中: m_1 —从试料中沉淀出来的硫酸钡重量, g;

V —试料的体积, mL;

411.6— BaSO_4 质量换算为 SO_4^{2-} 的因素。

附录 5

砷的分析方法

采用 GB 8450-87 中华人民共和国国家标准

食品添加剂中砷的测定方法-二乙氨基二硫代甲酸银比色法

As 标准曲线: 比色皿厚度 1cm, 仪器 721 型分光光度计, 波长 515nm, 测试范围 0-10ug。

基本原理

在碘化钾和氯化亚锡存在下, 将样液中的高价砷还原为三价砷, 三价砷与锌粒和酸产生的新生态氢作用, 生成砷化氢气体, 经乙酸铅棉花出去硫化氢干扰后, 将溶于三乙醇胺-三氯甲烷中或吡啶中的二乙氨基二硫代甲酸银溶液吸收并作用, 生成紫红色络合物, 与标准比较定量。

试剂

除特别注明外, 本标准所用试剂均为分析纯, 水为蒸馏水或去离子水。

标准曲线的绘制

砷标准液是张老师从外面研究所得, 浓度为 1000ug/ml, 将其稀释所需浓度 1ug/ml。

准确吸取 2ml, 4ml, 6ml, 8ml, 10ml. 然后从下面流程图第二步开始测定数据。

实验测出的标准曲线方程为:

$$y=38.74x$$

式中: y——砷含量浓度 (μg)

x——吸光度。

标准曲线图如图 F-2

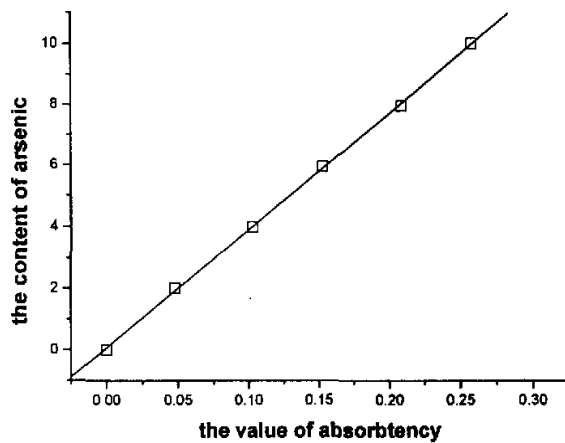
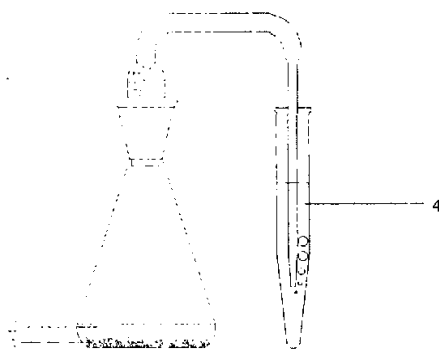


图 F-2 砷的标准曲线

Fig F-2 the standard curve of arsenic



1、乙酸铅棉 2、反应液 3、无砷锌粒 4、吸收液

图 F-3 测砷装置图

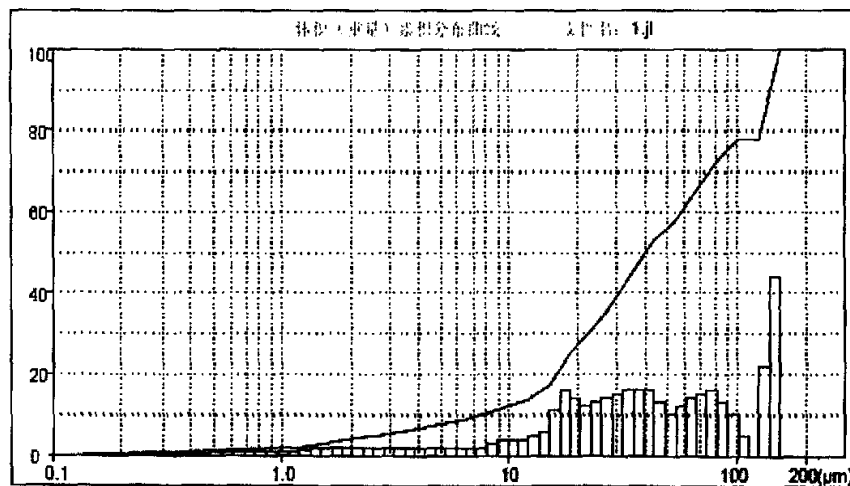
Fig F-3 Plot of analyzing arsenic

附录 6

JL-1166型激光粒度仪测试报告

样品名称：	料粉	累积10%粒径：	7.87 μm
样品编号：	1	累积50%粒径：	39.80 μm
介质名称：	H2O	累积90%粒径：	144.58 μm
操作人姓：	c	累积97%粒径：	216.33 μm
浓度：	37	平均粒径：	65.35 μm
分散剂名称：	3974 cm2/cm3	Mode：	bf
测试日期：	2005-04-14 09:47:13		

粒径 (μm)	体积百分比分布 (%)	频度分布 (%)	粒径 (μm)	体积百分比分布 (%)	频度分布 (%)	粒径 (μm)	体积百分比分布 (%)	频度分布 (%)
1.0	1.50	1.50	23.0	30.53	1.00	60.0	61.09	1.21
2.0	4.04	2.54	24.0	31.80	1.06	62.0	62.36	1.27
3.0	5.38	1.34	25.0	32.75	1.15	64.0	63.64	1.28
4.0	6.72	1.34	26.0	33.97	1.22	66.0	64.89	1.25
5.0	7.71	0.99	27.0	35.23	1.28	68.0	66.08	1.19
6.0	8.58	0.85	28.0	36.51	1.29	70.0	67.19	1.11
7.0	9.41	0.85	29.0	37.80	1.29	72.0	68.22	1.04
8.0	10.30	0.89	30.0	39.08	1.28	74.0	69.20	0.98
9.0	11.23	0.94	32.0	41.57	2.50	76.0	70.12	0.92
10.0	12.10	0.87	34.0	43.97	2.39	78.0	71.00	0.88
11.0	12.92	0.72	36.0	46.22	2.25	80.0	71.84	0.84
12.0	13.49	0.67	38.0	48.30	2.08	85.0	73.62	1.68
13.0	14.27	0.78	40.0	50.18	1.88	90.0	75.58	1.76
14.0	15.32	1.05	42.0	51.83	1.65	95.0	76.95	1.37
15.0	16.80	1.48	44.0	53.21	1.39	100.0	77.76	0.82
16.0	18.81	2.01	46.0	54.34	1.13	105.0	77.89	0.13
17.0	21.17	2.35	48.0	55.29	0.94	110.0	77.89	0.00
18.0	23.54	2.37	50.0	56.12	0.83	115.0	77.89	0.00
19.0	25.61	2.07	52.0	56.92	0.80	120.0	77.89	0.00
20.0	27.22	1.61	54.0	57.78	0.85	130.0	79.57	1.67
21.0	28.48	1.26	56.0	58.76	0.98	140.0	86.08	6.52
22.0	29.54	1.05	58.0	59.87	1.12	155.0	100.00	13.92



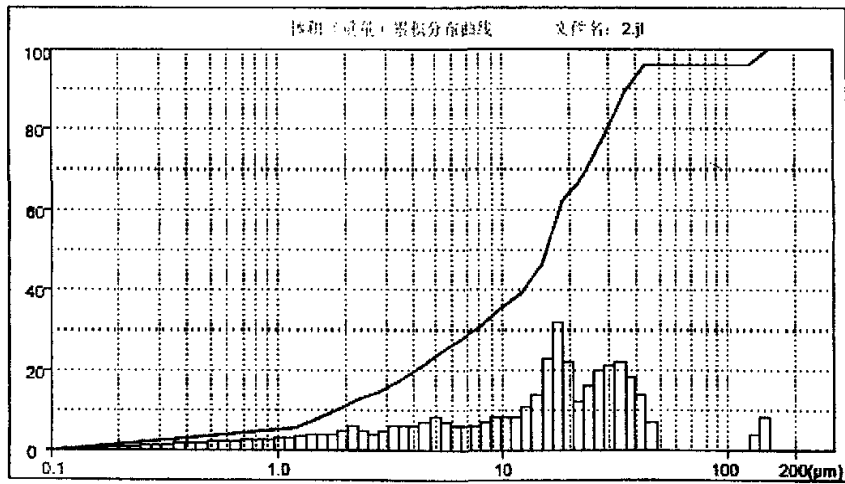
仪器型号: JL-1166 分散剂: 3974 cm2/cm3 分散剂名称: 3974 cm2/cm3 分散剂浓度: 37 测试日期: 2005-04-14 09:47:13

附 录 7

JL-1166型激光粒度仪测试报告

样品名称：	粘土	累积10%粒径：	1.83	μm
样品编号：	2	累积50%粒径：	16.03	μm
试剂名称：	H2O	累积90%粒径：	35.92	μm
操作人：	c	累积97%粒径：	136.63	μm
测试室：	33	平均粒径：	23.55	μm
分散剂浓度：	0.217 cm2/cm3	Mode：	bf	
测试日期：	2005-04-14 08:59:25			

粒径 (μm)	体积百分比 (%)	频度分布 (%)	粒径 (μm)	体积百分比 (%)	频度分布 (%)	粒径 (μm)	体积百分比 (%)	频度分布 (%)
1.0	4.15	4.15	23.0	87.95	0.75	60.0	96.59	0.00
2.0	11.09	6.93	24.0	89.10	1.14	62.0	96.59	0.00
3.0	15.19	4.10	25.0	70.66	1.56	64.0	96.59	0.00
4.0	19.43	4.24	26.0	72.52	1.86	66.0	96.59	0.00
5.0	23.24	3.82	27.0	74.57	2.05	68.0	96.59	0.00
6.0	26.32	3.08	28.0	76.69	2.12	70.0	96.59	0.00
7.0	28.64	2.32	29.0	78.78	2.08	72.0	96.59	0.00
8.0	30.89	2.25	30.0	80.73	1.97	74.0	96.59	0.00
9.0	33.32	2.43	32.0	84.32	3.59	76.0	96.59	0.00
10.0	35.57	2.25	34.0	87.45	3.13	78.0	96.59	0.00
11.0	37.31	1.74	36.0	90.10	2.65	80.0	96.59	0.00
12.0	38.80	1.49	38.0	92.27	2.17	85.0	96.59	0.00
13.0	40.45	1.65	40.0	93.97	1.71	90.0	96.59	0.00
14.0	42.62	2.17	42.0	95.23	1.26	95.0	96.59	0.00
15.0	45.68	3.06	44.0	96.05	0.82	100.0	96.59	0.00
16.0	49.86	4.18	46.0	96.47	0.42	105.0	96.59	0.00
17.0	54.56	4.80	48.0	96.59	0.11	110.0	96.59	0.00
18.0	59.27	4.61	50.0	96.59	0.00	115.0	96.59	0.00
19.0	62.90	3.62	52.0	96.59	0.00	120.0	96.59	0.00
20.0	65.15	2.25	54.0	96.59	0.00	130.0	96.59	0.00
21.0	66.42	1.27	56.0	96.59	0.00	140.0	97.47	0.88
22.0	67.20	0.78	58.0	96.59	0.00	155.0	100.00	2.53



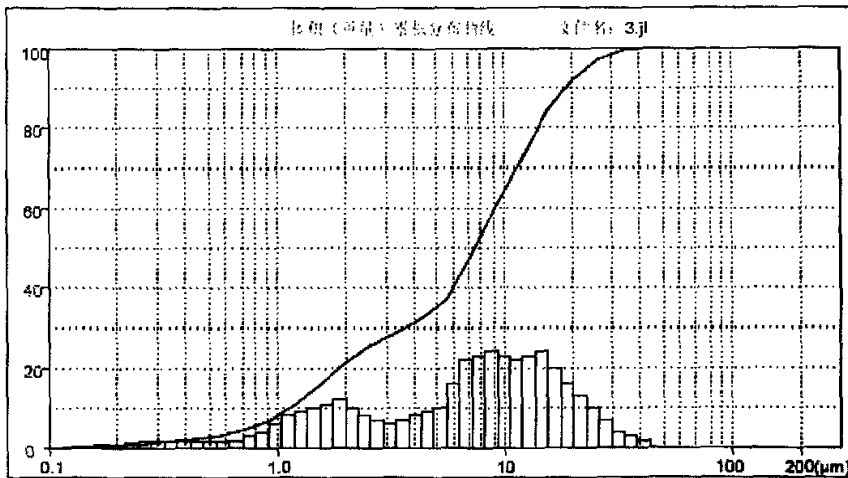
仪器型号: JL-1166型激光粒度仪 仪器制造商: 成都德信伟业科技发展有限公司 成都天府大道19号电话: 028-83177668

附录 8

JL-1166型激光粒度仪测试报告

样品名称：	粘土	体积10%颗粒：	1.14	μm
样品编号：	3	累积50%颗粒：	7.43	μm
测试名称：	H2O	累积90%颗粒：	18.70	μm
操作人员：	c	累积97%颗粒：	26.54	μm
浓度：	99	平均粒径：	10.15	μm
表面反射率：	20776 cm ² /cm ³	Mode：	vf	
测试日期：	2005-04-14 09:54:22			

粒径 (μm)	体积百分比 (%)	频度分布 (%)	粒径 (μm)	体积百分比 (%)	频度分布 (%)	粒径 (μm)	体积百分比 (%)	频度分布 (%)
0.1	0.03	0.03	3.6	29.64	0.77	15.0	82.33	3.23
0.2	0.46	0.42	3.8	30.44	0.80	16.0	85.06	2.73
0.3	1.56	1.10	4.0	31.24	0.80	17.0	87.25	2.19
0.4	2.22	0.68	4.2	32.01	0.77	18.0	88.99	1.74
0.5	2.79	0.57	4.4	32.73	0.71	19.0	90.40	1.41
0.6	3.54	0.75	4.6	33.39	0.66	20.0	91.58	1.18
0.7	4.39	0.85	4.8	34.03	0.64	21.0	92.65	1.06
0.8	5.45	1.06	5.0	34.69	0.67	22.0	93.63	0.98
0.9	6.63	1.24	5.5	36.71	2.02	23.0	94.52	0.90
1.0	8.04	1.35	6.0	39.00	2.89	24.0	95.33	0.81
1.2	10.92	2.88	6.5	43.16	3.56	25.0	96.06	0.72
1.4	13.84	2.92	7.0	46.94	3.78	26.0	96.69	0.64
1.6	16.64	2.80	7.5	50.51	3.57	27.0	97.24	0.55
1.8	19.20	2.56	8.0	53.71	3.20	28.0	97.71	0.47
2.0	21.41	2.21	8.5	56.59	2.88	29.0	98.10	0.39
2.2	23.21	1.80	9.0	59.20	2.62	30.0	98.43	0.33
2.4	24.84	1.43	9.5	61.61	2.41	32.0	98.93	0.50
2.6	25.78	1.13	10.0	63.85	2.24	34.0	99.27	0.34
2.8	26.69	0.91	11.0	67.97	4.12	36.0	99.52	0.25
3.0	27.45	0.76	12.0	71.80	3.83	38.0	99.70	0.18
3.2	28.15	0.70	13.0	75.54	3.73	40.0	99.83	0.13
3.4	28.87	0.72	14.0	79.10	3.56	42.0	99.92	0.10
						44.0	100.00	0.08



测试软件: JL-1166 Plus 激光粒度仪 软件制作部: 成都精测固体测试设备有限公司 成都总店: 马厂坝19号 电话: 028-83177668

附录 9

动力学方程式推导过程如下：

$$\text{由兰格缪尔等温式: } \theta = \frac{K_2 P}{K_1 + K_2 P}$$

用 Langmuir 等温式描述氧化亚铁硫杆菌对矿粒的吸附特征：

$$\theta = \frac{X_a}{X_{am}} = \frac{K_A X_L}{1 + K_A X_L}$$

整理后得到：

$$\frac{1}{X_a} = \frac{1}{K_A X_{am} X_L} + \frac{1}{X_{am}} \quad 1$$

通过量纲分析可以得到某时间单位质量矿粒最大细菌吸附量和单位表面矿粒最大细菌吸附量的关系：

$$X_{Am} = \frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D} \quad 2$$

同样可以得到某时间单位质量矿粒细菌吸附量和单位表面矿粒细菌吸附量的关系

$$X_A = \frac{\psi X_a}{\rho} \frac{1}{D} \quad 3$$

该时间点粒度直径和初始直径之间的关系：

$$D = D_0 (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$$

由 1、2、3、4 式整理后可以得到：

$$\begin{aligned} \frac{1}{\frac{\psi X_a}{\rho} \frac{1}{D}} &= \frac{1}{K_A \frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D} X_L} + \frac{1}{\frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D}} \\ \frac{1}{X_A} &= \frac{1}{K_A \frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D_0 (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}} X_L} + \frac{1}{\frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D_0 (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}}} \end{aligned} \quad 4$$

整理后:

$$\frac{1}{X_A} = \frac{1}{K_A X_{Am} X_L} + \frac{1}{X_{Am}} \quad 5$$

细菌在某一时刻的细菌数量可通过下面的式子来表示:

$$X_T = X_{固} + X_{液} \quad 6$$

$$X_{液} = (1 - \phi) X_L$$

式中 ϕ — 固体在液相中的体积数分 无量纲

X_L — 固液混合物的总细菌浓度 个/ m^3

任意时刻单位体积固体颗粒表面的细菌数量:

$$X_{固} = X_A \left(\frac{W_0}{V} \right) (1 - \alpha)$$

所以式 6 可以表示成下式:

$$X_T = X_{固} + X_{液} = X_A \frac{W_0}{V} (1 - \alpha) + (1 - \phi) X_L \quad 7$$

细菌是通过分解矿粒和氧化 Fe^{2+} 来生长的^[63], 这样我们可以来表示总的细菌生长速率:

$$\frac{dX_T}{dt} = R_A + R_L$$

$$R_A = \frac{dX_A}{dt} = K u_A X_A \theta_V \frac{W_0}{V} (1 - \alpha) \quad 8$$

K —— 反应速率修正系数

$$u_A = \frac{\ln \frac{X_{At}}{X_{A0}}}{t}$$

u_A —— 细菌比生长速率 (t^{-1})

$$\theta_V = \frac{X_{Am} - X_A}{X_{Am}}$$

θ_v —— 固体表面未被细菌吸附得分数 无量纲

X_{Am} —— 单位质量矿粒最大吸收能力 个/kg

参数 θ_v 是影响细菌分裂生长的一个重要参数, 固体表面未被细菌吸附得分数直接影响着细菌的分裂繁殖的速度。所以在表示 R_A 方程时将这一因素加入到方程中。

$$R_A = -\frac{Y_A}{V} \frac{dW}{dt} \quad 9$$

$$Y_A = \frac{(X_T - X_{T_0})V - \alpha W_0 f Y_L}{\alpha W_0} \quad 10$$

$\frac{dW}{dt}$ —— 质量的变化速率 单位: kg/day

Y_A —— 以固体矿作为底物的细菌生长得率 单位: 个/kg 矿粒

$(X_T - X_{T_0})V$ —— 细菌的净增长数量 单位: 个

$\alpha W_0 f Y_L$ —— 液相中细菌增长的个数 单位: 个

αW_0 —— 溶解的矿粉质量 单位: kg

由于从矿中溶出来的 Fe^{2+} 进入液相, 迅速被氧化成 Fe^{3+} , 所以 Fe^{2+} 总的生成速率为 0

$$\frac{d(Fe^{2+})_T}{dt} = -\frac{f}{V} \frac{dW}{dt} - \frac{R_L}{Y_L} = 0 \quad 11$$

由式 9 和 11 得到:

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{R_L V}{f Y_L} = \frac{R_A V}{Y_A} \Rightarrow R_L = \frac{R_A f Y_L}{Y_A}$$

可以得到:

$$\frac{dX_T}{dt} = R_A + R_L \Rightarrow \frac{dX_T}{dt} = R_A \left(1 + \frac{fY_L}{Y_A}\right) \quad 12$$

将式 8 带入式 12 可以得到:

$$\frac{dX_T}{dt} = Ku_A X_A \left(1 - \frac{X_A}{X_{Am}}\right) \left(\frac{W_0}{V}\right) (1 - \alpha) \left(1 + \frac{fY_L}{Y_A}\right) \quad 13$$

将式 $X_{Am} = \frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D}$ 带入 13 式整理后得到:

$$\frac{dX_T}{dt} = Ku_A \delta \frac{K_A X_L}{(1 + K_A X_L)^2} \left(1 + \frac{fY_L}{Y_A}\right) \quad 14$$

$$\text{其中 } \delta = \frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D} \left(\frac{W_0}{V}\right) (1 - \alpha)$$

细菌的吸附速率要比细菌生长和溶解矿粉的速率要快的多^[66], 我们认为吸附平衡很快就能达到, 因为我们可以用等温吸附方程计算出 X_A , 这一点很重要因为

X_A 不容易测出, 从 4 式和 5 式中消除 X_A , 这样我们可以得到一个以 X_T 作为 X_L 的参数方程, 现推导如下:

由 5 式可以推出:

$$X_A = \frac{K_A X_{Am} X_L}{1 + K_A X_L} \quad 15$$

有式 7 和式 15 整理后得:

$$X_T = \frac{K_A X_{Am} X_L}{1 + K_A X_L} \left(\frac{W_0}{V}\right) (1 - \alpha) + (1 - \Phi) X_L$$

在经过整理得到一个 2 次方程:

$$K_A (1 - \Phi) X_L^2 + [(1 - \Phi) + K_A X_{Am} \frac{W_0}{V} (1 - \alpha) - K_A X_L] X_L - X_T = 0$$

由求根公式得到两个解去掉负值得到方程解如下:

$$X_L = \frac{\sqrt{\{(1 - \Phi) - K_A X_T + K_A X_{Am} (W_0 / V) (1 - \alpha)\}^2 + 4(1 - \Phi) K_A X_T} - \{(1 - \Phi) - K_A X_T + K_A X_{Am} (W_0 / V) (1 - \alpha)\}}{2(1 - \Phi) K_A} \quad 16$$

将 $X_{Am} = \frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D}$ 代入 16 式整理得到:

$$X_L = [\sqrt{\{(1-\Phi) - K_A X_T + K_A \delta\}^2 + 4(1-\Phi)K_A X_T} - \{(1-\Phi) - K_A X_T + K_A \delta\}] / \{2(1-\Phi)K_A\} \quad 17$$

$$\text{其中 } \delta = \frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D} \left(\frac{W_0}{V} \right) (1-\alpha)$$

因为

$$R_A = -\frac{Y_A}{V} \frac{dW}{dt}, \quad R_L = -\frac{fY_L}{V} \frac{dW}{dt}$$

$$\frac{dX_T}{dt} = R_A + R_L = -\frac{Y_A + fY_L}{V} \frac{dW}{dt} \Rightarrow \frac{dW}{dt} = -\frac{V}{Y_A + fY_L} \frac{dX_T}{dt}$$

$$\text{对于分解率 } \alpha = \frac{W_0 - W}{W_0}$$

我们 α 对时间的导数:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{\frac{dW}{dt}}{W_0} \Rightarrow -\frac{\frac{dX_T}{dt}}{(Y_A + fY_L) \frac{W_0}{V}} \quad 18$$

这样我们可以整理一下上面推导的公式:

$$X_L = [\sqrt{\{(1-\Phi) - K_A X_T + K_A \delta\}^2 + 4(1-\Phi)K_A X_T} - \{(1-\Phi) - K_A X_T + K_A \delta\}] / \{2(1-\Phi)K_A\} \quad (X_L = f_1(X_T, \alpha))$$

$$\frac{1}{X_A} = \frac{1}{K_A \frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D_0(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}} X_L} + \frac{1}{\frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D_0(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}} \quad (X_A = f_2(\alpha, X_L))$$

$$\frac{dX_T}{dt} = Ku_A \delta \frac{K_A X_L}{(1 + K_A X_L)^2} \left(1 + \frac{fY_L}{Y_A} \right) \quad \left(\frac{dX_T}{dt} = f_3(X_A, \alpha) \right)$$

$$\delta = \frac{\psi X_{am}}{\rho} \frac{1}{D} \left(\frac{W_0}{V} \right) (1 - \alpha)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = - \frac{\frac{dX_T}{dt}}{(Y_A + fY_L) \frac{W_0}{V}}$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} = f_4(X_A, \alpha) \right)$$

附录 10

QBasic 程序:

```

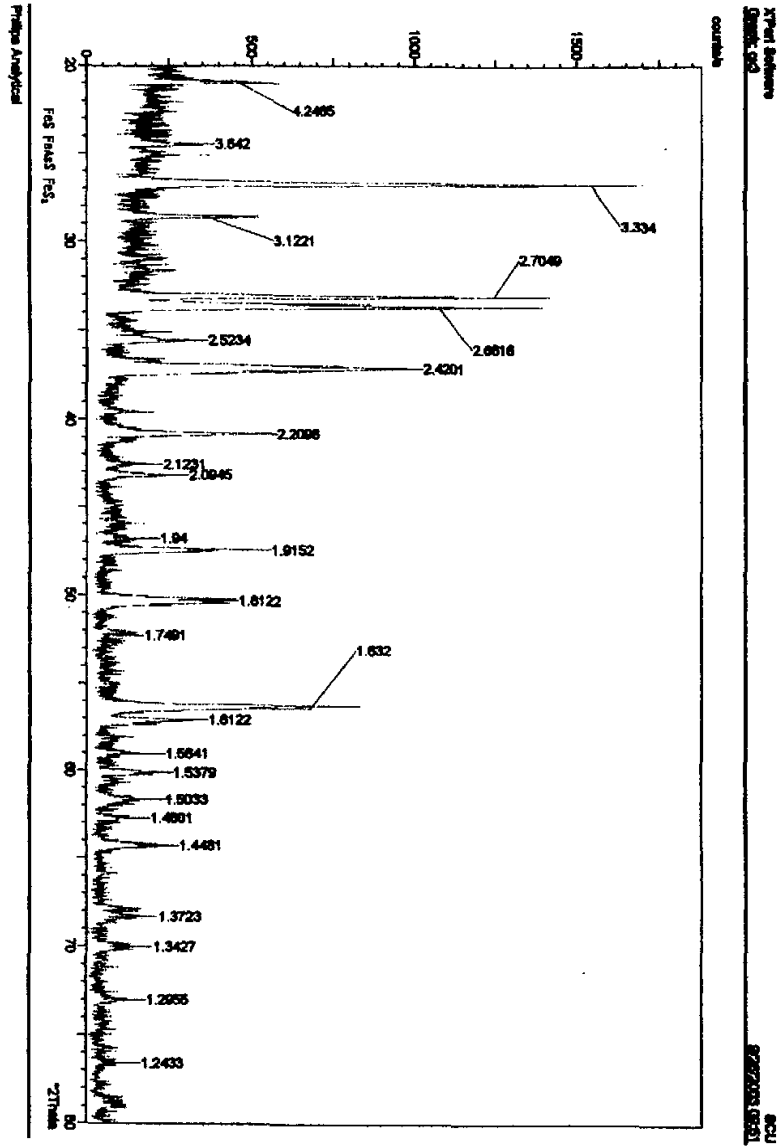
DIM Xt(10000):DIM Xa(10000):DIM Xl(10000):DIM a(10000)
d0=6.335E-5: ka=2.37E-15: W0/V=50: Kua=17: f=0.2585: YL=3.51E+13: YA=1.04E+14
a(0)=0: Xt(0)=2.82E+13
FOR i=0 to 1099
J=i+1: h=0.01: x=j/100
d=d0*(1-a(i))1/3: Xam=4.32E+08/d: δ= Xam*W0/V*(1-a(i))
Xl(i)=(SQR((1-Ka*Xt(i)+Ka*δ)2+4*Ka*Xt(i))-(1-Ka*Xt(i)+Ka*δ))/(2*Ka)
Xa(i)=1/(1/(Ka*Xam*Xl(i))+1/Xam)
K1=Kua*δ*Ka*Xl(i)/((1+Ka*Xl(i))2)*(1+f*YL/YA)
K11= Kua*δ*Ka*Xl(i)/((1+Ka*Xl(i))2)*(1+f*YL/YA)/((YA+fYL)* W0/V
m=Xt(i): n=a(i)
Xt(i)=m+.5*h*K1: a(i)=n+.5*h*K11
Xl(i)=Xl(i)=(SQR((1-Ka*Xt(i)+Ka*δ)2+4*Ka*Xt(i))-(1-Ka*Xt(i)+Ka*δ))/(2*Ka)
Xa(i)=1/(1/(Ka*Xam*Xl(i))+1/Xam)
K2=Kua*δ*Ka*Xl(i)/((1+Ka*Xl(i))2)*(1+f*YL/YA)
K22= Kua*δ*Ka*Xl(i)/((1+Ka*Xl(i))2)*(1+f*YL/YA)/((YA+fYL)* W0/V
Xt(i)=m+.5*h*K1: a(i)=n+.5*h*K11
Xl(i)=Xl(i)=(SQR((1-Ka*Xt(i)+Ka*δ)2+4*Ka*Xt(i))-(1-Ka*Xt(i)+Ka*δ))/(2*Ka)
Xa(i)=1/(1/(Ka*Xam*Xl(i))+1/Xam)
K3=Kua*δ*Ka*Xl(i)/((1+Ka*Xl(i))2)*(1+f*YL/YA)
K33= Kua*δ*Ka*Xl(i)/((1+Ka*Xl(i))2)*(1+f*YL/YA)/((YA+fYL)* W0/V
Xt(i)=m+.5*h*K1: a(i)=n+.5*h*K11
Xl(i)=Xl(i)=(SQR((1-Ka*Xt(i)+Ka*δ)2+4*Ka*Xt(i))-(1-Ka*Xt(i)+Ka*δ))/(2*Ka)
Xa(i)=1/(1/(Ka*Xam*Xl(i))+1/Xam)
K4=Kua*δ*Ka*Xl(i)/((1+Ka*Xl(i))2)*(1+f*YL/YA)
K44= Kua*δ*Ka*Xl(i)/((1+Ka*Xl(i))2)*(1+f*YL/YA)/((YA+fYL)* W0/V

```

```
Xt(j)=h+1/6*h*(K11+2*K22*+2K33*+K44)
d=d0*(1-a(i))^(1/3: Xam=4.32E+08/d:  $\delta = X_{am} * W_0 / V * (1 - a(i))$ 
IF X-FIX(X)=0, THEN PRINT Xj : PRINT a(j)
NEXT i
PRINT
END
```

附录 11

广西矿粉的 X 衍射图:



7 (2)

X'Pert Software
(searched) peak list: cx3

SCU
9/26/2003 09:51

Original scan: cx3 Date 10/15/2004 16:02
Description of scan:

Used wavelength: K-Alpha1

K-Alpha1 wavelength (Å): 1.5405600
K-Alpha2 wavelength (Å): 1.5443900
K-Alpha2/K-Alpha1 intensity ratio : 0.5000
K-Alpha wavelength (Å): 1.5405600
K-Beta wavelength (Å): 1.3922200

Peak search parameter set: Wide
Set created: 3/1/2002 10:36
Peak positions defined by: Top of smoothed peak
Minimum peak tip width (°2Theta): 0.20
Minimum peak tip width (°2Theta): 2.00
Peak base width (°2Theta): 3.00
Minimum significance: 1.00

d-spacing (Å)	Relative Intensity (%)	Angle (°2Theta)	Peak Height (counts/s)	Background (counts/s)	Tip Width (°2Theta)	Significance
4.24647	22.16	20.90184	310.36	144.19	0.24000	1.14
3.64199	10.77	24.42048	150.80	144.19	0.24000	2.79
3.33397	100.00	26.71663	1400.28	144.19	0.24000	3.93
3.12208	15.64	28.56703	218.94	144.19	0.48000	1.22
2.70490	78.86	33.09039	1104.28	141.74	0.24000	4.04
2.66156	66.97	33.64521	937.70	134.74	0.24000	3.61
2.52345	11.56	35.54629	161.92	110.78	0.28000	2.64
2.42005	60.04	37.11919	840.71	90.96	0.40000	7.62
2.20983	29.88	40.79978	418.40	67.29	0.24000	1.86
2.12308	5.52	42.54601	77.32	62.62	0.24000	1.50
2.09455	11.18	43.15440	156.58	60.99	0.24000	1.08
1.93998	5.45	46.78850	76.30	53.31	0.24000	1.48
1.91525	29.60	47.42940	414.44	52.02	0.20000	2.12
1.81216	22.86	50.30927	320.05	48.17	0.48000	8.07
1.74914	2.52	52.25584	35.25	46.89	0.48000	2.10
1.63196	45.61	56.32782	638.72	44.22	0.32000	5.74
1.61219	16.51	57.08161	231.16	43.72	0.20000	1.92
1.56411	7.37	59.00634	103.14	42.46	0.24000	3.77
1.53786	9.23	60.11600	129.27	41.73	0.48000	1.02
1.50326	7.52	61.64872	105.29	40.72	0.40000	2.11
1.48015	4.39	62.71920	61.47	40.01	0.32000	1.03
1.44812	10.67	64.27019	149.37	39.00	0.32000	2.18
1.37226	6.35	68.29485	88.99	36.35	0.32000	1.08
1.34272	5.28	70.01317	73.88	35.22	0.40000	1.59
1.29549	3.87	72.96595	54.25	35.22	0.32000	1.16
1.24329	2.49	76.56630	34.85	38.87	0.32000	1.11

Philips Analytical

Page: 1

发表论文目录及在校期间的获奖情况

在校期间发表的论文:

1. 姚英杰, 张永奎, 赖庆柯. 氧化亚铁硫杆菌浸矿机理的研究进展. 湿法冶金. 2004.9
2. 姚英杰, 张永奎, 宋航, 卢涛. 氧化亚铁硫杆菌分解磷矿的实验研究. 第一届化学工程与生物化工年会. 2004.10
3. 姚英杰, 胡杰, 丁婕, 张永奎. 钻井废水的处理研究. 现代化工. (在审)

在校期间的获奖情况:

- | | | |
|--------------------|-----------|-------------|
| 1. 获得 2003~2004 年度 | 光华一等奖学金 | 2004 年 11 月 |
| 2. 获得 2005 届 | 优秀毕业研究生干部 | 2004 年 12 月 |

声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得四川大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

本学位论文成果是本人在四川大学读书期间在导师指导下取得的，论文成果归四川大学所有，特此声明。

研究生 姚莫杰

指导教师 王立军

致 谢

本论文的选题、实验和撰写过程都是在导师张永奎教授的精心指导下完成的，在科研经费和实验条件等方面予以了全面的支持，导师严谨的治学态度和严格的工作作风使本人受益匪浅，特此表示崇高的敬意！

衷心感谢梁斌教授对我的指导、教育、关心和帮助，在论文的编写及修改过程中，梁老师提出了很多建设性的意见，他严谨求实的态度和丰富的经验给我很大的帮助和启迪！

论文工作过程中，得到本课题组卢涛老师的指导帮助，师弟陈晓、周礼、李万全、师妹徐绍霞等提供了不少的帮助；还有本科生师弟祝贺、师妹董丹对本课题的实验部分作了一定的工作；撰写论文期间还得到了研究生彭川同学的帮助，在此对他们表示衷心的感谢！

本文得到福建资金公司和成都镓鑫合科技有限公司的资助，在此对他们表示衷心的感谢！

最后还要感谢我的亲人，是他们默默无私的奉献给予了我学业上的支持和生活上无微不至的关怀。谨以此文献给所有关心和爱过我的人。