

# 氧化亚铁硫杆菌对硫化矿物作用机理的研究进展

姚英杰,张永奎,赖庆柯

(四川大学 化学工程学院,四川 成都 610065)

**摘要:**介绍了 *T. f* 菌浸矿的一般机理及各种作用机理的相关模型。*T. f* 菌浸矿激励主要包括直接作用机理、间接作用机理及直接作用机理中的初级、次级反应机理和间接作用机理中的原电池反应机理,介绍了 *T. f* 菌氧化  $\text{Fe}^{2+}$  获得电子并合成 ATP 的过程,分析了铁矾产生的细菌学意义,提出了解决铁矾生成问题的方法。

**关键词:**氧化亚铁硫杆菌(*T. f*);浸矿机理;研究进展

**中图分类号:**TF18 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2004)03-0122-6

随着环保要求的提高和生物技术的发展,细菌氧化法迅速发展。细菌氧化法是利用细菌氧化矿石中包裹金的硫化物和砷化物而将目的金属裸露出来的一种预处理方法。生物氧化法目前应用最多的细菌是氧化亚铁硫杆菌。氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)属革兰氏阴性无机化能自养细菌中的代谢硫磺的硫杆菌属,被认为是酸性环境中浸矿的主导菌种。早在 20 世纪 70 年代, Tuovinen, Kelly, Lewis, Miller, Murr, Eccleston 等研究指出, *T. f* 菌的主要代谢过程是氧化  $\text{Fe}^{2+}$  为  $\text{Fe}^{3+}$  获得能量。它可氧化硫化矿物、元素硫及可溶性硫化物,如硫代硫酸盐,甚至可氧化溶液中的一价铜离子<sup>[1]</sup>及二价锡离子,并对溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ag}^{+}$ 、 $\text{Au}^{+}$  等金属离子有一定的耐受力,同时固定  $\text{CO}_2$  以生长<sup>[2-4]</sup>。这类细菌的形状呈圆端短柄状,长  $1.0 \sim 1.5 \mu\text{m}$ ,宽  $0.5 \sim 0.8 \mu\text{m}$ ,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 303 K,最佳生长 pH 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  $2 \times 10^5$  倍,氧化黄铁矿的速度快 1000 倍,氧化其它硫化物的速度可加快数十到数百倍<sup>[5]</sup>。

*T. f* 对硫化矿物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<sup>[6-7]</sup>:1)直接生物

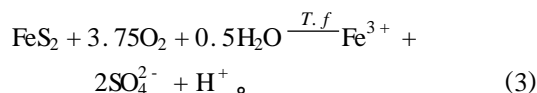
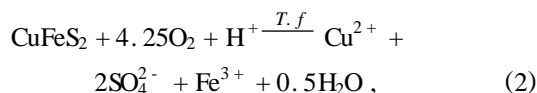
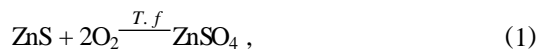
反应机理。认为浸出过程是 *T. f* 直接与矿物接触发生氧化反应。在直接的生物反应机理中,有人认为还有初级次级反应机理<sup>[8]</sup>。Kelly(1979)等认为,砷黄铁矿和黄铁矿的 *T. f* 氧化是分阶段进行的。2)间接的生物反应机理。在间接的生物反应体制中,*T. f* 使亚铁离子重新被氧化为铁离子,此时铁离子为氧化剂,可使金属硫化物氧化成硫酸盐。其中也可能发生原电池反应。该机理认为,在同一电解质溶液中不同硫化物之间存在电位差,这样它们就可能发生原电池反应,而 *T. f* 的存在会加速原电池反应,促进矿物分解。

## 1 作用机理

### 1.1 直接的和间接的生物反应机理

#### 1.1.1 直接氧化机理

直接氧化是指细菌吸附于金属硫化矿物颗粒表面,通过细胞特有的酶氧化金属硫化物使其溶解,与此同时,细菌获得生长繁殖所需的能量。主要反应如下:



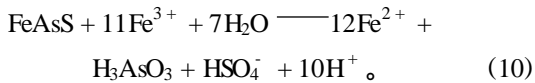
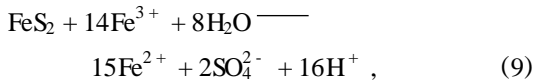
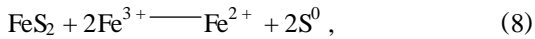
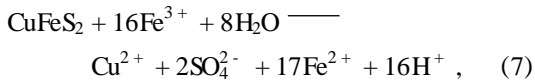
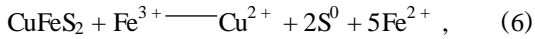
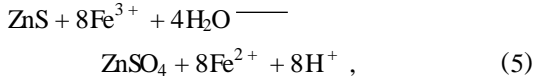
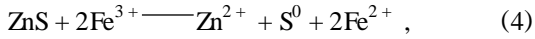
在这类反应中,细菌起催化作用,电子受体是氧。

收稿日期:2004-01-06

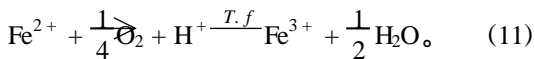
作者简介:姚英杰(1978-),男,河北廊坊人,硕士研究生,主要从事生物冶金方面的研究。

### 1.1.2 间接氧化机理

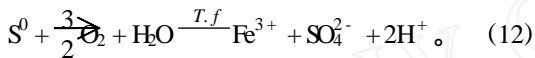
由以上直接反应所生成的  $\text{Fe}^{3+}$  及由 *T. f* 氧化  $\text{Fe}^{2+}$  生成的  $\text{Fe}^{3+}$  共同氧化硫化物。如:



$\text{Fe}^{2+}$  被 *T. f* 氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ :

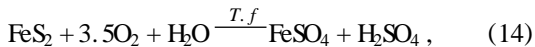
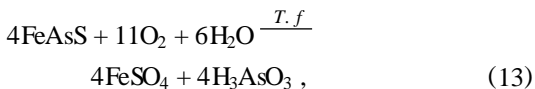


元素硫氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ :

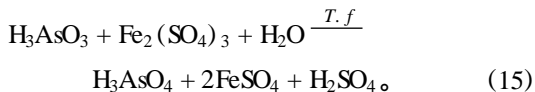


### 1.2 初级次级反应机理<sup>[8]</sup>

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。他认为, 砷黄铁矿 ( $\text{FeAsS}$ ) 和黄铁矿 ( $\text{FeS}_2$ ) 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  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{AsO}_3^{3-}$  被氧化 (次级反应), 如式 (11), (15):

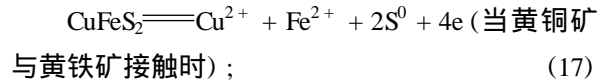
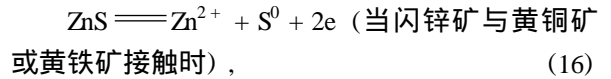


因此, 矿物的分解在初级反应时就已发生, 次级反应则只决定分解产物的去向和进一步氧化分解产物。

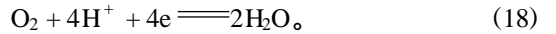
### 1.3 原电池反应<sup>[9]</sup>

一般情况下, 浸出体系中含有多种金属硫化矿物。各硫化矿物的静电位由高到低的次序为: 黄铁矿 > 黄铜矿 > 方铅矿 > 闪锌矿。在浸出过程中, 它们会组成原电池, 静电位高的矿物充当阴

极, 静电位低的矿物充当阳极。原电池的形成会加速阳极矿物的氧化。如, 对于由黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿组成的体系, 阳极反应可表示为:



阴极反应可表示为:

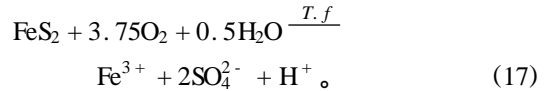


*T. f* 对于硫化矿原电池效应的强化作用首先在于其可使矿物的静电位上升。当有铁存在时, 矿物间的静电位差加大, 从而使阳极矿物分解加快。Mehta, Murr 较系统地研究了有菌无菌混合硫化矿的生物浸出, 研究表明, 浸出黄铁矿/黄铜矿电对比浸出单一黄铜矿时铜浸出率高 4.6 倍, 加入 *T. f* 菌可使浸出率再提高 2.1 倍<sup>[10]</sup>。

## 2 相关模型<sup>[8]</sup>

### 2.1 硫化物的直接 *T. f* 氧化

以氧化黄铁矿为例, 直接作用的总反应为:



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, 如图 1 所示。

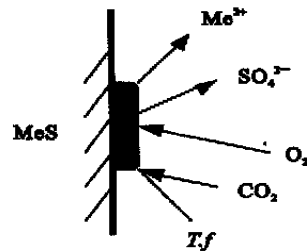
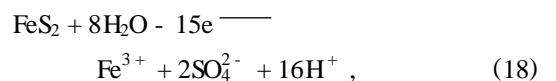
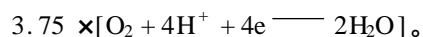


图 1 直接作用机理示意图

催化作用可以理解作为一种“生物电池反应”。细胞紧紧附着在硫化物表面, 形成了一对原电池, 如图 2 所示。浸没在浸出液中的硫化物为负极, 细胞膜与细胞质为正极。电子由负极向正极转移, 在负极上发生失去电子的氧化反应:



在正极上发生得到电子的还原反应:



在这种电子传递过程中伴随细胞内的腺苷三磷酸分子(ATP)的生成。

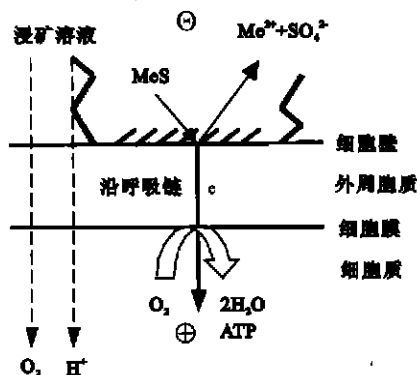


图2 硫化物氧化机理示意图

## 2.2 间接生物浸出

### 2.2.1 生成的 $\text{Fe}^{3+}$ 对硫化物的浸出

$\text{Fe}^{3+}$  氧化(化学)硫化物,所产生的  $\text{Fe}^{2+}$  又在  $T.f$  的参与下被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ,如图3所示。

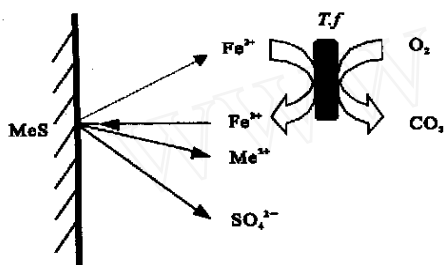


图3 生成的  $\text{Fe}^{3+}$  对硫化物的浸出示意图

氧化铁硫杆菌在氧化  $\text{Fe}^{2+}$  为  $\text{Fe}^{3+}$  的过程中取得能量的途径如下:  $\text{Fe}^{2+}$  经过细胞壁膜进入外周胞质区,在那里把电子给予含铜蛋白质 R(rusticyanin),电子传输途径如图4所示。

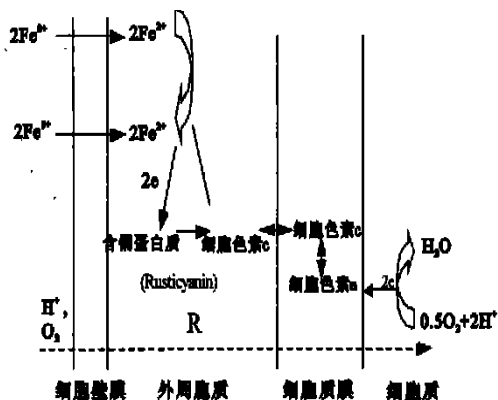
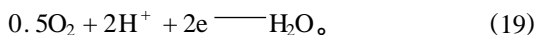


图4  $T.f$  菌氧化  $\text{Fe}^{2+}$  时的电子传递途径

含铜蛋白质在 pH 为 2.0 的条件下,与  $\text{Fe}^{2+}$  作用,是电子的第一个受体。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:



电子转移后所生成的  $\text{Fe}^{3+}$  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。2个电子传给细胞膜时产生 120 mV 的电位,而传输 2个质子产生 210 mV 电位,合计产生 330 mV 电位,确保了 ADP 和 Pi 按图5所示的方向合成一个腺苷三磷酸分子,以取得能量。

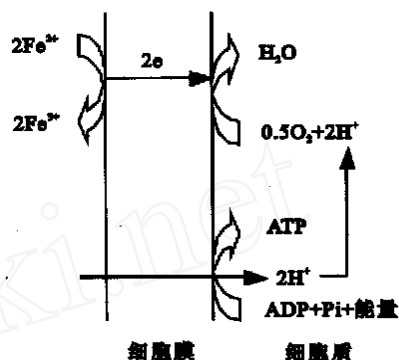


图5 氧化亚铁硫杆菌氧化  $\text{Fe}^{2+}$  合成 ATP 示意图

J. C. 柯克斯(COX)等证实了纯的含铜蛋白质(rusticyanin)确能被  $\text{Fe}^{2+}$  还原,这可作为它经呼吸链传递电子的过程中为第一个电子受体的佐证。然而,A. G. 拉宾(Lappin)<sup>[11]</sup>等则发现,含铜蛋白质与  $\text{Fe}^{2+}$  之间反应速度十分缓慢,所以,图4所示的  $T.f$  菌氧化  $\text{Fe}^{2+}$  时电子沿呼吸链传递的顺序尚有不同看法<sup>[12]</sup>。

### 2.2.2 生成的 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $T.f$ 共同对硫化物的浸出

第1种情况:  $\text{Fe}^{3+}$  将硫化物氧化成元素硫和  $\text{Fe}^{2+}$ ,接着在  $T.f$  参与下  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ,元素硫被氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ ,如图6所示。

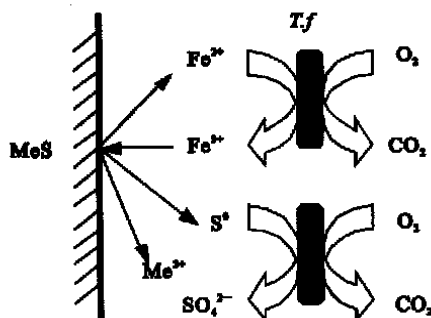


图6 生成的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $T.f$  共同对硫化物浸出示意图

克拉瓦伊科认为<sup>[13]</sup>,元素硫被 *T. f* 析出的脂类溶解并以胶体形式进入细胞的外周胞质区,如图 7 所示。

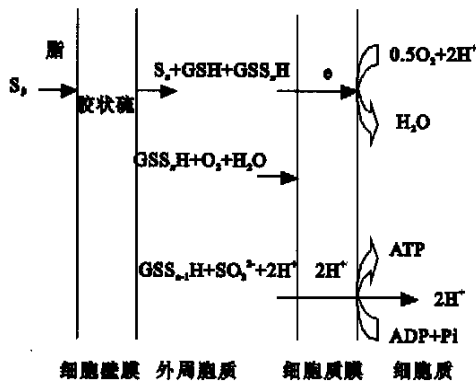
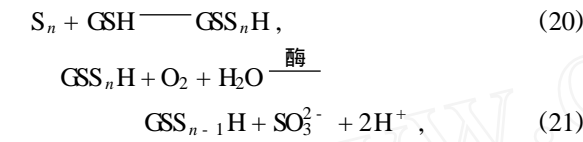


图 7 氧化亚铁硫杆菌氧化元素硫示意图



式中:GSH——还原性谷胱甘肽。

第 2 种情况:反应生成元素硫的固体产物层,  $\text{Fe}^{3+}$  扩散穿过此固体产物层达到未反应的硫化物界面, *T. f* 直接作用在硫层,见图 8。

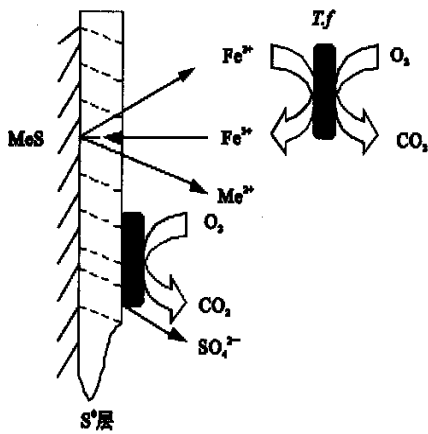


图 8  $\text{Fe}^{3+}$  与 *T. f* 对硫化矿物浸出示意图

2.2.3 生成铁矾固体产物层的细菌间接浸出过程

反应生成铁矾固体产物层,  $\text{Fe}^{3+}$  穿过固体产物层到达未反应硫化物表面,进而氧化硫化物,如图 9 所示。

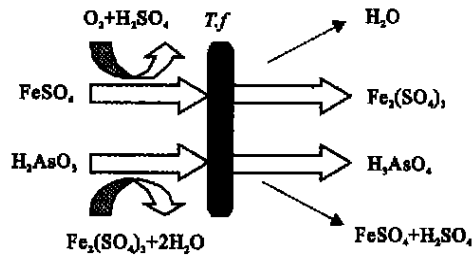


图 9 生成铁矾固体产物层的细菌间接浸出过程示意图

2.3 初级、次级反应模型示意图

初级、次级反应机理模型如图 10,11 所示,具体解释见 1.2。

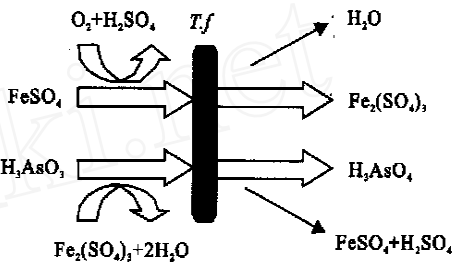


图 10 次级反应机理示意图

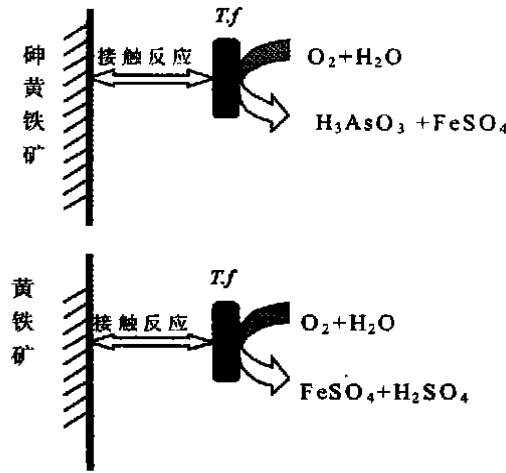


图 11 初级反应机理示意图

2.4 原电池反应模型

细菌浸出过程的原电池效应模型可用图 12 说明(以黄铜矿、黄铁矿混合硫化矿为例),图中所对应的各反应为:

- (1)  $\text{CuFeS}_2 \xrightarrow{T. f} \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{S}^0$  (阳极反应);

(2)  $\text{S}^0 \xrightarrow{T. f} \text{SO}_4^{2-}$ ;

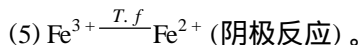
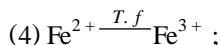
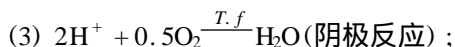


图 12 中,细菌附着在阴极区,加强了阴极上氧的得电子行为,强化了浸出过程;另外,细菌氧化  $\text{Fe}^{2+}$  为  $\text{Fe}^{3+}$ ,使浸出体系的氧化电位上升,而吸附于阴极上的  $\text{Fe}^{3+}$  得到电子,同样加强了阴极区得电子的行为,强化了原电池效应。

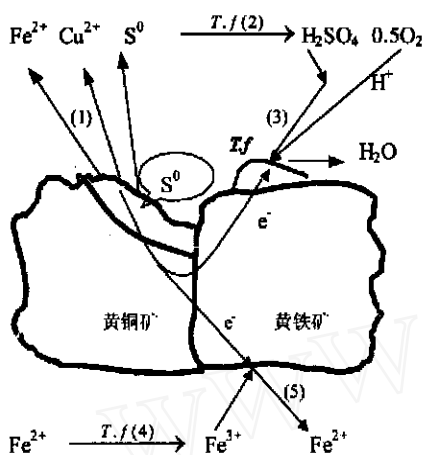
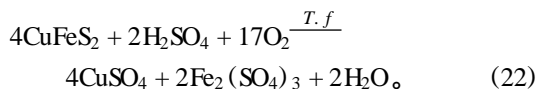


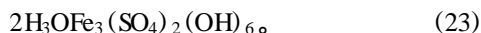
图 12 黄铜矿黄铁矿原电池生物浸出反应示意图

### 3 铁矾产生的细菌学意义<sup>[15]</sup>

在含铁硫化矿物的  $T.f$  菌浸出反应中,往往有铁矾沉淀形成。一般认为,铁矾是限制  $T.f$  浸出反应持续进行的主要物质。铁矾是一种结晶型酸不溶物,易在矿物表面形成一层致密的膜,具有机械阻碍作用,因而对  $T.f$  的浸出不利。在黄铜矿工业浸出中,铜的浸出率一般只在 16.1% ~ 61% 之间<sup>[16]</sup>。从生物与环境的相互关系来看,黄铜矿的  $T.f$  氧化是一个耗酸过程<sup>[17]</sup>:



$T.f$  氧化的结果使环境 pH 升高,变得越来越不利于菌体生长。因此氧化到一定程度时,发生三价铁的水解反应,释放出硫酸,保持了  $T.f$  生长的酸性环境相对稳定,并提供了持续不断的氧化用酸:



有资料认为,这一反应是一种生物矿化反应,需要细菌参与诱导<sup>[18]</sup>,因此可认为是  $T.f$  的一种对环境的正反馈调节行为,具有积极的细菌学意义。铁矾不同于其它高铁的水解产物,它具有在更强酸性下 ( $\text{pH} < 2.2$ ) 沉淀的特性,而这一环境恰好是比较适合浸矿细菌生长的环境 ( $\text{pH}$  在 1.5 ~ 3.5 之间),因此这一反应被生命选择,  $T.f$  在既不利又有利的矛盾中求得生存。根据这一细菌学原理,可以解释并预测一些实验事实。1) 不耗酸的细菌浸出反应可进行完全,如铜蓝、硫铁矿、硫镍矿的细菌浸出。2) 产酸的细菌浸出反应可进行完全,如黄铁矿的浸出。3) 耗酸的反应通过人为加入酸或元素硫并接种氧化硫硫杆菌,或与产酸的浸出反应一起进行,如黄铜矿浸出时加入适当比例的黄铁矿(一般仅认为是矿石电化学催化),可催化浸出速度,提高浸出率<sup>[19]</sup>。4) 在含铁的浸出体系中,添加一定量的高铁组合剂,如硫氰化钾,则有可能提高浸出率。5) 关于  $\text{Ag}^+$  催化机理,一般认为是  $\text{Ag}^+ - \text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}^+$  循环,  $\text{Ag}^+$  进入矿物晶格,改变了矿物表面性质<sup>[20-21]</sup>。但 Lease, Ahonen 等<sup>[22]</sup>的研究表明,  $\text{Ag}^+$  抑制了铁的浸出;银离子的加入抑制了  $T.f$  菌的亚铁氧化活性<sup>[16]</sup>。

### 4 结论

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,我们只是就具体问题建立了具体的模型,至于深层次的认识还需要更深入的研究。不同的矿物应有其相应的氧化机理,掌握了相应的机理对研究和生产具有指导意义。

### 参考文献:

- [1] 陈顺方,钟远文.应用细菌浸出技术回收利用低品位铜矿资源[J].湿法冶金,1999,(2):5-8.
- [2] 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  $^{14}\text{CO}_2$  Fixation and Iron Oxidation as Measures of Growth [J]. Archiv fur Microbiology, 1973, 88(3): 285-298.
- [3] Kehy D P, Tuovinen O H. Metabolism of in Organic Sulphur Compounds by Thiobacillus Ferrooxidans and Some Comparative Studies on Thiobacillus A2 and T. neapotitanus [J]. Plant and Soil, 1975, 43

- (1):77 - 93.
- [4] Lewis A J, Miller J D A. Stannous and Cuprous Ion Oxidation by Thiobacillus Ferrooxidans [J]. Canadian Journal of Microbiology, 1977, 23(3):319 - 324.
- [5] Lacey D T, Lawson F. Biotechnology and Engineering[J], 1970, (1):29
- [6] 内斯托 D. 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, (11):11 - 15.
- [7] 姜成林,徐丽华. 微生物材料学[M]. 北京:科学出版社, 1997. 158 - 177.
- [8] 杨显万,邱定蕃. 湿法冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 1998. 282 - 291.
- [9] 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.
- [10] Mehta A P, Murr L E. Kinetic study of Sulfide Leaching by Galvanic Interaction Between Chalcopyrite, Pyrite and Sphalerite in the Presence of *T. f* Eroxidance and Thermophilic Microorganism [J]. Biotech Bioeng, 1982, 24(10):919 - 940.
- [11] Lappin A G, Lewis C A, Ingledew W J. Inorganic Chemistry[J], 1989, 24: 1446.
- [12] Mitsubishi. Copper Expected to improve in 2001 [J]. Mining Engineering, 2001, 54(4):13 - 17.
- [13] Boon M, Heijnen J I. Biohydrometallurgical Technologies, Volume (I), ed. torna, A. E., Weg J. E., Lakesbmanan, V. I., A Publication of TMS, 1993, 217 - 230. Microbiology, 1977, 23:319 - 324.
- [14] 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.
- [15] Karavaiko G I, Shchetinina E V, et al. Denitrifying Bacteria Isolation from Deposit of Sulphide Ores[J]. Mikrobiologiya, 1973, 42(2):128 - 135.
- [16] 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(1):2 - 6.
- [17] 戴永定. 矿物生物学[M]. 北京:石油工业出版社, 1994. 305 - 313.
- [18] Mehta A P, Murr L E. Kinetic Study of Sulfide Leaching by Galvanic Interaction Between Chalcopyrite, Pyrite and Sphalerite in the Presence of *T. ferrooxidans* and Thermophilic Microorganism [J]. Biotech Bioeng, 1982, 24:919 - 940.
- [19] Miller J D, Purtillo H Q. Silver Catalysis in Ferric Sulphate Leaching of Chalcopyrite [A]. Iaskowski J V. Mineral Processing Congress Proceedings (Part A) [C]. Amsterdam: Elsevier, 1981. 851 - 959.
- [20] Miller J D, McDonough P J, Purtillo H Q. Electro-chemistry in Silver Catalyzed Ferric Sulphate Leaching of Chalcopyrite [A]. Kohn M C. Process and Fundamental Consideration of Selected Hydrometallurgical System [C]. New York: AIME, 1981. 327 - 338.
- [21] 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.

## Research Progress of Leaching Mechanism of Sulphide Minerals with *T. f*

YAO Ying-jie, ZHANG Yong-kui, LAI Qing-ke

(College of Chemical Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** The leaching mechanism of sulfide minerals with *T. f* and model for the mechanisms have been discussed. The leaching mechanisms mainly include direct leaching mechanism which involve primary and secondary reaction and indirect leaching mechanism which involve the cell reaction mechanism. The process of *T. f* acquiring electron by oxidating  $\text{Fe}^{2+}$  and synthesizing ATP is introduced aslo. The problems of jarosite formation are analyzed and the method of solving the problems are proposed.

**Key words:** thiobacillus ferrooxidans (*T. f*); bioleaching mechanism; progress