

文章编号:2095-7386(2022)01-0048-04

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2022.01.008

产酸黑曲霉对高磷鲕状赤铁矿的脱磷能力分析

胡纯,闪腾宇,张靖晗,肖耀东

(武汉轻工大学 化学与环境工程学院,湖北 武汉 430023)

摘要:为分析溶磷真菌对矿石中磷素的有效性影响,以鄂西某高磷鲕状赤铁矿为研究对象,对选育的一株黑曲霉进行微生物脱磷能力分析。研究表明,所选育的黑曲霉菌株具有较强的产酸能力,在浸出过程中能分泌主要含柠檬酸的多种有机酸。黑曲霉对高磷鲕状赤铁矿中的磷具有较强的脱除能力,在1%的矿浆浓度下脱磷率达81.37%,矿石中磷含量由0.85%降低至0.16%。相对于传统生物冶金中细菌浸出时间较长的缺点,真菌黑曲霉的脱磷周期只需要较短的12 d左右。本研究为微生物作用于矿石的浸出脱磷技术提供了有力的理论支持。

关键词:黑曲霉;赤铁矿;生物浸出;脱磷

中图分类号:TD 981

文献标识码:A

Analysis of dephosphorization ability of acid producing *Aspergillus niger* to high phosphorus oolitic hematite

HU Chun, SHAN Teng-yu, ZHANG Jing-han, XIAO Yao-dong

(School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: To analyze the effect of phosphorus dissolving fungi on the availability of phosphorus in ore, by taking a high phosphorus oolitic hematite in Western Hubei as the research object, a selected *Aspergillus niger* was used to analyze the microbial dephosphorization ability. It was shown that the *Aspergillus niger* has a strong acid production capacity and during the leaching process, it can secrete a variety of organic acids mainly containing citric acid. *Aspergillus niger* has a strong capacity to remove phosphorus of the high-phosphorus oolitic hematite. At 1% pulp concentration, the dephosphorization rate is 81.37%, and the phosphorus content in the ore was reduced from 0.85% to 0.16%. In contrast to the shortcomings of the longer time taken by the bacteria in traditional biological metallurgy, fungi *Aspergillus niger* has a shorter dephosphorization cycle only about 12 d. This study provides a strong theoretical support for the leaching and dephosphorization technology of ore by microorganisms.

Key words: *Aspergillus niger*; hematite; biological metallurgy; dephosphorization

1 引言

随着我国钢铁行业的高速发展,对铁矿石的需求

求量不断攀升。据《中国矿产资源报告 2021》统计,截至 2020 年,我国铁矿石储量达到 108.78 亿吨,其中复杂难选铁矿石占比较大^[1]。国内铁矿石生产

收稿日期:2022-01-12.

作者简介:胡纯(1980-),男,副教授,博士,E-mail:huchun1980@126.com.

基金项目:湖北省教育厅科学技术研究计划青年人才项目(Q20131708).

无法满足当前我国钢铁工业的发展需求,2020 年我国进口铁矿石 11.7 亿吨,对外依存度高达 80% 以上^[2]。因此,对我国储量较大的复杂难选高磷鲕状赤铁矿^[3]的开发利用具有重大的意义。

高磷鲕状赤铁矿嵌布粒度细,矿物组成较为复杂,有害杂质磷的含量较高^[4],且经常与赤铁矿紧密共生使得难以脱除。为了有效利用高磷鲕状赤铁矿,研究者开展了大量的提铁脱磷^[5]科研工作。何文浩等^[6]采用微波碳热还原-磁选工艺对鲕状赤铁矿提铁脱磷进行了研究,考察了还原温度、碱度、添加剂用量和原矿粒度等因素对提铁脱磷效果的影响,从而实现了 69.42% 的脱磷率指标。闵程等^[7]采用复配阴离子捕收剂 915BM,对某高磷鲕状赤铁矿进行了反浮选试验研究,从而获得了低磷高品位铁精矿。赵栋等^[8]采用正交实验确定了高磷鲕状赤铁矿酸浸脱磷的最佳工艺,并在最佳条件的基础上进行了酸浸过程中脱磷和铁损反应的动力学研究。Xu C Y 等^[9]研究了高磷鲕状赤铁矿直接还原焙烧脱磷过程中的除磷机理。Zhou W T 等^[10]探究了磁化焙烧浸出过程中的高温预处理提铁脱磷效果。

高磷鲕状赤铁矿的脱磷技术种类繁多,微生物浸出脱磷技术以低碳、经济以及工艺过程简单等优点引起了研究人员的重点关注^[11]。笔者利用从土壤中筛选出的一株产酸黑曲霉,以鄂西某高磷鲕状赤铁矿为研究对象,重点研究黑曲霉在矿浆中的脱磷效果及特性,以期该类复杂难选铁矿石的有效利用提供新的途径。

2 材料与方法

2.1 材料

2.1.1 供试菌株

供试菌株为前期从实验室土壤中经多次分离、纯化和筛选所得的一株黑曲霉菌株。

2.1.2 铁矿石来源

研究所用高磷鲕状赤铁矿采自湖北鄂西某地,样品呈樱桃红色,原矿主要化学成分分析见表 1。原矿主要为赤铁矿,铁品位较低,仅为 43.7%,有害物质磷的含量较高,达到 0.85%,脉石矿物主要为 SiO₂ 与 Al₂O₃ 等。

2.1.3 培养基

采用 PKO 培养基,pH 值为 6.0,其主要成分为:蔗糖 10 g,(NH₄)₂SO₄ 0.5 g,NaCl 0.1 g,MgSO₄·7H₂O 0.1 g,KCl 0.2 g,MnSO₄ 0.004 g,FeSO₄ 0.002 g,Ca₃(PO₄)₂ 3.0 g,蒸馏水 1 000 mL。

表 1 矿样的化学成分分析

成分	含量/%
TFe	43.700
FeO	1.640
Fe ₂ O ₃	60.350
SiO ₂	18.640
Al ₂ O ₃	6.700
CaO	3.630
MgO	0.650
MnO	0.160
Na ₂ O	0.120
K ₂ O	0.750
P	0.850
S	0.023
As	0.002

2.2 方法

2.2.1 浸出脱磷实验

浸出脱磷研究采用 3 个容量为 250 mL 的锥形瓶,各盛装 100 mL PKO 无磷培养基,分别加入 1 g、2 g、4 g 高磷鲕状赤铁矿矿粉,配置成 1%、2%、4% 的不同矿浆浓度。每个锥形瓶内接种 2 mL 的黑曲霉孢子悬浮液,悬浮液中的微生物浓度为 10⁸ cfu/mL。锥形瓶在空气浴恒温振荡器中振荡 12 d,振荡器温度为 30 ℃,转速为 150 r/min,浸出脱磷体系的初始 pH 值为 6.0。

2.2.2 脱磷特性的测定

每天监测脱磷体系的 pH 值,采用磷钼蓝分光光度法每 3 d 测定一次溶液中可溶性总磷的浓度。根据实验前后溶液中磷含量的变化计算高磷赤铁矿的脱磷率。

2.2.3 有机酸的测定

有机酸的测定参考薛应钰^[12]和许昌超^[13]等的方法,将赤铁矿浸出液进行离心分析,对上清液采用膜孔尺寸为 0.22 μm 的微孔滤膜进行过滤。采用 Agilent1260 高效液相色谱仪进行分析,确定浸出脱磷体系有机酸的种类和浓度。色谱条件:色谱柱为 SB-C18 柱,流动相为甲醇-1 mmol/L KH₂PO₄ (V/V=5:95),流速为 1.0 mL/min,检测波长为 203 nm,进样量为 10 μL。

3 结果与讨论

3.1 黑曲霉培养液的 pH 值变化

黑曲霉是一种重要的工业微生物,它具有分泌

有机酸的能力。黑曲霉的脱磷作用与自身的产酸能力有巨大的联系,产酸能力越强则脱磷效果越好。实验中采用的一株黑曲霉在液体培养基中培养 8 d 的 pH 值变化曲线如图 1 所示,黑曲霉的产酸能力较强,在培养初期菌液的酸度就从初始值 6.0 急剧下降至 4.08,2~4 d 后菌液中的生物量逐渐增加,菌液的 pH 值降低至 1.97,随后的几天内菌液的酸度缓慢下降并逐渐达到稳定状态,8 d 时的 pH 值维持在 1.60 左右。

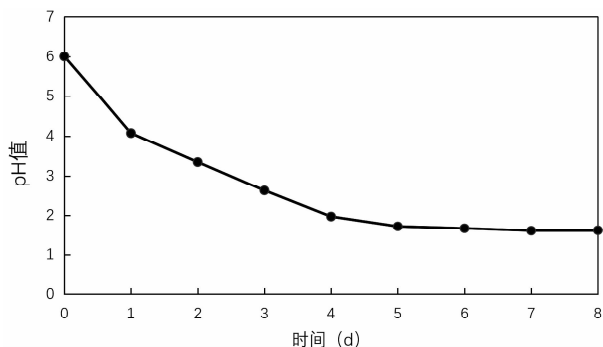


图1 黑曲霉培养液的 pH 值变化曲线

3.2 黑曲霉的脱磷效果

黑曲霉脱磷过程中矿浆 pH 值的变化情况和脱磷率变化情况分别见图 2 和图 3。脱磷过程中黑曲霉的生长可以分为 4 个阶段:1~4 d 为第 1 阶段,4~6 d 为第 2 阶段,6~10 d 为第 3 阶段,10~12 d 为第 4 阶段。由图 2 可知,在脱磷过程的第一阶段,由于黑曲霉真菌的大量生长繁殖,分泌产生的有机酸使得浸出体系中的 pH 值快速降低;在第 2 阶段,此时真菌黑曲霉的活性最高,根据微生物监测达到对数生长期;在第 3 阶段,随着黑曲霉菌株的逐渐死亡,产生的有机酸逐渐被浸出体系中赤铁矿的磷所消耗殆尽,脱磷体系的 pH 值因此逐渐升高;在第 4 阶段,脱磷体系的 pH 值变化幅度较小,脱磷过程基本结束,最终达到较稳定的状态。

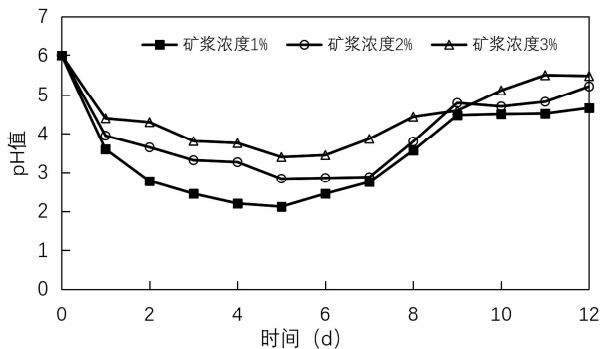


图2 黑曲霉浸出赤铁矿脱磷过程中不同矿浆浓度 pH 值的变化曲线

如图 3 可知,黑曲霉对高磷鲕状赤铁矿在不同矿浆浓度条件下的浸出脱磷均能取得一定的效果。在矿浆浓度较低的条件下降磷效果非常好,能够在较短的(12 d)浸出周期内实现高达 81.37% 的脱磷率,使得铁矿石中的磷含量由 0.85% 降低到 0.16%。真菌黑曲霉主要分泌一些低分子的有机酸,这些有机酸不仅使培养液的 pH 值下降,还与矿浆中的金属离子相结合,使矿石中的有害物质磷被溶解释放出来,同时,黑曲霉的生长繁殖又利用了被有机酸溶解出来的磷作为自身的营养物质。但是随着高磷鲕状赤铁矿矿浆浓度的增高,黑曲霉的脱磷效果逐渐减弱,脱磷体系中消耗的溶解氧量大幅度增加,导致黑曲霉活性不足,且高浓度矿浆中铁矿石颗粒之间的机械碰撞几率随之增大,机械碰撞对附着在矿石颗粒表面的黑曲霉细胞结构产生了较为严重的破坏。

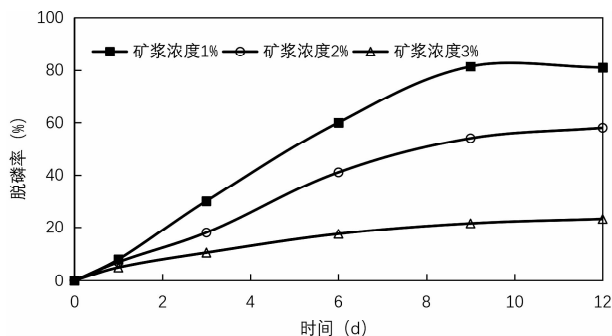


图3 黑曲霉浸出赤铁矿脱磷过程中不同矿浆浓度的脱磷率变化曲线

3.3 脱磷浸出液分泌有机酸的种类与含量

HPLC 分析结果如表 2 所示,表明实验用黑曲霉菌株在高磷鲕状赤铁矿脱磷过程中主要分泌草酸、柠檬酸、葡萄糖酸和苹果酸 4 种有机酸,有机酸含量为 8.4 g/L,其中柠檬酸含量最高,为 3.9 g/L,占所产有机酸总量的 46.43%;草酸产量次之,为 2.5 g/L,占 29.76%;葡萄糖酸与苹果酸含量较少。由此可见,脱磷体系中低分子有机酸的产生导致了溶液 pH 值的下降,从而促进了黑曲霉对高磷鲕状赤铁矿的浸出脱磷。

表2 黑曲霉浸出液分泌有机酸的种类与含量 (单位:g/L)

有机酸种类	含量
草酸	2.5
柠檬酸	3.9
葡萄糖酸	1.6
苹果酸	0.4

4 结论

以湖北鄂西某高磷鲕状赤铁矿为研究对象, 采用黑曲霉进行微生物脱磷实验, 主要结论如下:

(1) 所选育出的一株黑曲霉具有较强的产酸能力, 黑曲霉在液体培养基中培养, 生长过程中菌液的 pH 值从 6.0 降低至 1.6。黑曲霉的产酸能力与脱磷作用有着紧密的联系。

(2) 黑曲霉对高磷鲕状赤铁矿中的磷具有较强的脱除能力, 在低矿浆浓度下脱磷率为 81.37%, 矿石中含磷量由 0.85% 降低至 0.16%。相对于传统微生物湿法冶金中细菌浸出时间较长的缺点, 真菌黑曲霉的脱磷周期只需要较短的 12 d。黑曲霉的脱磷机理一方面是由于微生物在生长过程中分泌的大量有机酸能够对矿石中的胶磷矿产生溶解作用, 另一方面是由于黑曲霉的菌体与矿石形成了复合体, 菌丝以及真菌分泌物侵蚀了铁矿石, 使铁矿石中的胶磷矿晶体结构被彻底破坏。

(3) 低分子有机酸是黑曲霉菌株具有浸出脱磷能力的主要原因。黑曲霉浸出生长代谢过程中分泌出柠檬酸、草酸、葡萄糖酸和苹果酸 4 种有机酸, 其中柠檬酸的产量远超过其他有机酸, 是溶磷真菌黑曲霉产生的最重要的溶磷有机酸。

本研究为溶磷真菌的在矿业中脱磷方向的应用提供了理论与技术支撑。

参考文献:

[1] 中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报告 2021 [EB/OL]. [2022-01-10]. http://www.mnr.gov.cn/sj/sjfw/kc_19263/zgkczybg/202111/P020211105382622991767.pdf.

[2] 张松波, 吕振华, 王晓波, 等. 战略引领稳步提升钢铁行业资源保障能力[J]. 冶金经济与管理, 2021(05): 14-16.

[3] 陈泽坤, 孙体昌, 吴世超, 等. 脱磷剂及焙烧温度对高磷鲕状赤铁矿石还原产物磨矿特性的影响[J]. 金属矿山, 2021(11): 97-103.

[4] 杨双平, 刘海金, 王苗, 等. 高磷鲕状赤铁矿磷的存在形态及脱磷机理[J]. 钢铁, 2021, 56(10): 65-73, 90.

[5] 白春霞, 李宏静. 高磷鲕状赤铁矿脱磷选矿工艺现状分析[J]. 现代矿业, 2021, 37(01): 117-119, 125.

[6] 何文浩, 陈雯, 王鑫, 等. 鲕状赤铁矿微波碳热还原-磁选提铁脱磷实验研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(05): 92-94, 99.

[7] 闵程, 胡向梅, 张汉泉. 复配阴离子捕收剂在高磷鲕状赤铁矿反浮选中的应用[J]. 矿冶工程, 2017, 37(02): 49-53.

[8] 赵栋, 李光强, 王恒辉, 等. 高磷鲕状赤铁矿酸浸脱磷动力学[J]. 钢铁研究学报, 2017, 29(11): 883-891.

[9] Xu C Y, Sun T C, Kou J, et al. Mechanism of phosphorus removal in beneficiation of high phosphorous oolitic hematite by direct reduction roasting with dephosphorization agent[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(11): 2806-2812.

[10] Zhou W T, Han Y X, Sun Y S, et al. Strengthening iron enrichment and dephosphorization of high-phosphorus oolitic hematite using high-temperature pretreatment[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2020, 27(4): 443-453.

[11] 胡纯, 龚文琪, 李育彪, 等. 高磷鲕状赤铁矿还原焙烧及微生物脱磷试验[J]. 重庆大学学报, 2013, 36(01): 133-139.

[12] 薛应钰, 叶巍, 杨树, 等. 一株溶磷菌的分离鉴定及溶磷促进作用[J]. 干旱地区农业研究, 2019, 37(04): 253-262.

[13] 许昌超, 郑富海, 李铤, 等. 土壤中一株溶磷菌的筛选和溶磷能力初探[J]. 安徽大学学报: 自然科学版, 2019, 43(05): 103-108.