KUANGYEWEISHENGWUYUYOUTONGJINDENGXIJUNJINCHU

矿业微生物与铀铜金等细菌浸出

王昌汉 等 编著
丁德馨 主审

中南大学出版社

封面设计：易红卫

ISBN 7-81061-711-7

9 787810 617116 >

ISBN 7-81061-711-7/TL·001

定价：16.00 元

矿业微生物与铀铜金等细菌浸出

王昌汉　童　雄　才锡民
王文涛　谢水波　王帅力　编著
樊希葆　伍衡山
丁德馨　主审

中南大学出版社

矿业微生物与铀铜金等细菌浸出

王昌汉　童　雄　李锡民
王文海　谢水波　王帅力　编著
樊希葆　伍衡山
丁德馨　主审

□责任编辑　刘石年
□出版发行　中南大学出版社
社址：长沙市麓山南路　邮编：410083
发行科电话：0731-8876770　传真：0731-8710482
电子邮件：csucbs @ public. cs. hn. cn
□经　　销　湖南省新华书店
□印　　装　湖南飞蝶新材料有限责任公司衡阳印务分公司

□开　　本　850×1168 1/32　□印张 6　□字数 150 千字
□版　　次　2003 年 3 月第 1 版　□2003 第 3 月第 1 次印刷
□书　　号　ISBN 7-81061-711-7/TL・001
□定　　价　16.00 元

图书出现印装问题，请与经销商调换

前　言

微生物浸铀和溶浸采铀是最近五十年来几乎同时迅速发展起来的一种新的采矿技术。与此同时，微生物浸矿也随着溶浸采矿技术而得到发展，特别是对难浸金矿取得十分突出的效果。生产实践证明，微生物浸矿对发展采矿技术，保护环境，提高矿山企业的经济效益和资源利用率有重大意义，是21世纪生物工程的组成部分。

微生物浸出目前主要指氧化铁硫杆菌等自养细菌的浸出，所以简称细菌浸出。细菌浸出是一个比一般化学浸出更复杂的反应过程，目前还在迅猛发展，其浸出规律已基本掌握。细菌浸出是一种特殊浸出方法，有其独特之处，既有细菌生长繁殖和生物化学反应，又有浸矿剂和矿物之间的化学反应，而且前者比后者慢得多，所以前者不仅制约了反应速度，而且也限制了其应用范围。随着菌种的发展、驯化的加速及应用范围的扩大，出现了许多激动人心的前景。

微生浸铀或微生物浸矿始终不能与溶浸采铀和溶浸采矿截然分开，其使用条件与溶浸采矿十分密切，所以在学了溶浸采矿之后才便于深入学习微生物浸矿的有关知识。

本书由王昌汉等编著，丁德馨任主审。第一章由王昌汉编，第二章王昌汉、童雄合编，第三章、第四章、第五章由王昌汉、童雄、才锡民合编，第六章由才锡民、王昌汉、伍衡山合编，第七章由王昌汉、才锡民、付水波、樊希葆合编，第八章由童雄编，第九章由童雄、才锡民、王昌汉合编，第十章由才锡民编。参加本书的编著者还有王文涛、王帅力。

本书主编深感目前尚缺乏一种适合于采矿工程专业的新教材

——微生物采矿学，而已出版的与此有关的书非常少，这是编写本书的主要原因之一。

考虑到主编力量有限以及促进学习者加强查阅参考资料的能力，本书中引入或制作的图件较少，恳请谅解。

由于微生物浸矿是一门正在不断发展的交叉学科和新的技术，加上编著者的水平和经验不足，书中不当之处在所难免，恳请批评指正。

王昌汉　丁德馨

2003.5

目 录

第一章 概述 …… (1)
第一节 微生物浸矿的发展沿革 …… (1)
第二节 微生物浸矿的发展动态 …… (3)
思考题 …… (5)
第二章 微生物基本概念 …… (6)
第一节 微生物在生态系统中的地位 …… (6)
第二节 微生物的主要类群 …… (7)
第三节 微生物的营养类型 …… (10)
第四节 微生物的营养物质 …… (14)
第五节 微生物代谢 …… (17)
第六节 微生物的遗传与变异 …… (20)
思考题 …… (24)
第三章 矿业微生物基础 …… (25)
第一节 概述 …… (25)
第二节 矿业微生物的应用、分类及有关术语 …… (26)
第三节 矿业微生物的来源和特性、采养及保藏 …… (31)
第四节 细菌计数和细菌生长特征 …… (45)
思考题 …… (50)
第四章 微生物浸矿基本理论 …… (51)
第一节 细菌浸矿基本原理 …… (51)
第二节 微生物浸矿的动力学研究 …… (57)
第三节 影响微生物浸矿过程的因素 …… (59)
思考题 …… (73)
第五章 微生物浸矿方法及其工程应用 …… (74)

第一节 概述 …… (74)
第二节 微生物浸矿方法及其工程应用范围 …… (90)
第三节 细菌培养、浸矿剂连续制备与再生培养设施 …… (96)
思考题 …… (100)
第六章 铀矿石的细菌浸出 …… (101)
第一节 细菌浸出铀的反应和工艺流程 …… (101)
第二节 铀矿石的细菌浸出应用实例 …… (102)
第三节 铀矿石的细菌搅拌浸出 …… (110)
思考题 …… (111)
第七章 铜矿石的细菌浸出 …… (112)
第一节 铜矿石细菌浸出的基本反应和工艺流程 …… (112)
第二节 铜矿石的细菌浸出应用实例 …… (114)
思考题 …… (125)
第八章 难处理金矿的微生物氧化浸出 …… (126)
第一节 难处理金矿浸出的影响因素与氧化预处理方法 …… (126)
第二节 含砷难处理金矿的微生物氧化浸出 …… (130)
第三节 含碳质物难处理金矿的微生物氧化浸出 …… (135)
第四节 含金黄铁矿的微生物氧化浸出 …… (138)
思考题 …… (141)
第九章 某些矿石的微生物浸出 …… (142)
第一节 有色和稀有金属矿物的微生物浸出 …… (143)
第二节 复杂多金属矿石的微生物浸出 …… (150)
第三节 黑色金属矿物的微生物浸出 …… (152)
第四节 煤以外的非金属矿的微生物浸出 …… (158)
第五节 煤中硫的微生物浸出 …… (163)

第六节 无活性微生物对铀和其他金属的浸出 …… (167)
思考题 …… (169)
第十章 微生物浸矿的技术经济分析 …… (170)
第一节 金矿细菌氧化工艺与其他工艺方法比较 …… (170)
第二节 工厂建设投资对比 …… (171)
第三节 不同氧化工艺生产费用对比 …… (173)
第四节 细菌氧化工艺生产费用分析 …… (174)
第五节 细菌氧化与焙烧工艺经济效益对比 …… (176)
思考题 …… (178)
参考文献 …… (179)

第一章 概 述

第一节 微生物浸矿的发展沿革

浸矿微生物学是从其母体——古老的微生物学脱胎而出，它是利用微生物学的基础理论与技术，研究有关矿物的浸出与微生物的性质及影响因素之间的关系，随着客观实践的需要，该学科逐渐丰富和发展。对这门新形成的学科定义、内容、任务及理论尚在发展完善之中。实践已证明，地球上许多矿物的迁移和矿床的形成与微生物的生物化学和机械性活动有关。如淋积或后生的铀矿床的形成就和微生物的活动有关，海底锰结核矿床的生成也与微生物关系十分密切。

我国是世界上利用微生物浸矿获利最早的国家，不过是在采铜、铁过程中不自觉地利用了自发生长的某些自养细菌浸矿。西汉《淮南万毕术》里有“白青（硫酸铜）得铁则化为铜”的描述。在公元 11 世纪大量应用了这种工艺，北宋时代，又记载有“胆水浸铜”，即形象地描述其颜色酷似胆水的酸液浸铜的方法。宋代在公元 1040 年用该法产铜量已超过百公斤，置换铜所需的铁量达 145×10^4 kg，产铜占当时总产量的 15% ~ 25%，仅江西铅山铜采矿场就年产 19×10^4 kg，安徽铜官山铜采场还超过铅山。关于这一点，国内外的实际资料已证明，绝大部分矿山的酸性矿坑水中生长有自养菌（T. F.），现在有这种现象，过去也应该有这种现象，西汉的“白青得铁则化为铜”应该是细菌浸矿的自然现象。国外于 1762 年亦报导西班牙人曾在 RioTito 矿利用井下矿坑水浸出含铜黄铁矿中的铜，但当时也不清楚细菌的作用。1947 年柯尔默

(Clomer)首先发现矿坑水中含有一种可将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的细菌,指出这种细菌在金属硫化矿的氧化和矿山坑道水酸化过程中起着重要作用。1951 年坦波尔(Temple)和辛凯尔(HinKle)从煤矿的带酸性的矿坑水中首先分离出一种能氧化金属硫化物的细菌,并命名为氧化铁硫杆菌。葡萄牙的"镭公司"从 1953 年开始从事自然浸铀的研究,其方法是利用铀矿石中原有的或外加的黄铁矿,在水和空气的共同作用下产生 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-},使铀氧化成 UO_2^{2+} 而溶解出来,这是率先浸铀的例子。1954 年布莱涅(Buyner)等人从废铜矿堆的渗水中进一步分离出了氧化铁硫杆菌,并在室内用此菌对几种含铜硫化矿进行了试验和验证,肯定了该菌能氧化这些铜矿物。美国肯尼柯特(Kennecott)铜矿公司的犹它(Utah)矿,利用该菌渗滤浸出硫化铜矿成功,第一个取得了细菌浸矿的技术专利。从 20 世纪 60 年代起,细菌浸铜技术已正式用于工业生产,仅美国就有几十个矿山和公司利用细菌浸矿法每年从贫矿和铜矿废石中生产了大量廉价铜。

与微生物浸铜技术发展的同时,铀的细菌浸出也取得了相当大的进展,葡萄牙"镭公司"最早取得细菌浸铀成功,并于 1956 年在第二届国际和平利用原子能会议上,发表了"铀的自然浸出法"的详细研究报告。该报告之后,"镭公司"为了进一步验证报告的结论,取了一些铀矿石做试验,在一些小矿山发展了堆浸法并获得了公认的成功。此后,细菌浸矿理论研究和应用开始受到世界各国的重视,不少国家,特别是产铀大国付出了不少精力,不断地开展了贫矿及表外矿石中回收铀的工作,到 20 世纪 60 年代该技术已达到工业生产规模。如加拿大的伊利奥特湖地区乃是世界有名的铀产地,该区的斯坦洛克自 1964 年起在采空区内利用细菌采铀,平均每月能回收 U_3O_8 6 804 kg,占该铀矿总产量的 7%。其他几个产铀国家,如美国、前苏联、南非、澳大利亚、法国也不甘落后,利用细菌开采贫铀矿。还有的铀矿山利用细菌的氧化作用提高铀水冶厂的回收率,提高了经济效益。

我国微生物浸矿技术起步并不晚,20 世纪 60 年代初在安徽铜官山有色金属公司松树山铜矿曾用就地破碎细菌浸矿法获得成功的应用,稍后 711 铀矿的地表细菌堆浸也取得了试验成果。20 世纪 90 年代又涌现了一批成功应用或试用微生物浸矿的矿山。最近,德兴等铜矿地表废石细菌堆浸也取得了成功。

第二节 微生物浸矿的发展动态

目前世界各国微生物浸矿成功地应用于工业化生产的主要是铀、铜和金、银等矿山,使用范围从细菌堆浸法逐步扩展到了地浸法和就(原)地破碎浸矿法,正在向锰、钴、镍、钒、镓、钼、锌、铝、钛、锡、铊和钪等扩大。从总体上看,所浸矿石品位一般限于贫矿、废石和表外矿。细菌浸铀和铜除了起到降低成本的作用以外,还起到了降低可采品位,减少对环境的污染作用,特别能减少带酸性矿坑水对环境的危害。近十余年来许多细菌浸矿研究人员把注意力指向了某些硫化矿,例如含砷、有机碳、锑、包裹金、微细粒金等含金矿石的生物氧化工艺研究。因为采用传统的氰化法提金方法,较易形成"贵损"等现象,金的浸出率也很低。经过较长时间的实践证明,用这种细菌氧化法成本低、投资少,又不污染环境,所以很受青睐,是一种可以替代其他氧化方法的新技术,目前用此法生产的金量占有很大的比重。

近 20 年细菌浸矿的研究工作非常活跃,国内外研究工作者对细菌浸矿工艺、细菌的分离和鉴定方法、细菌生物生长测定、浸矿菌种的驯化与改良技术、浸出动力及浸出机理等进行了深入研究,出现了几种细菌浸矿理论。

细菌浸矿速度一直是研究人员注意的问题,国外经过研究使金矿的氧化周期由 7 ~ 10 d 缩短到 3 ~ 4 d;使黄铜矿细菌浸出速度达到 1 000 mg/(L · h)以上,用 100 h 就可以浸出黄铜矿中 60% 以上的铜。为了进一步解决如上所述细菌浸矿最大的缺点——反

应速度慢的问题，正在试探利用某些金属离子（如 Cu、Co、Ag 等）催化细菌氧化反应的速率。上述金属之所以能催化金属硫化矿的氧化反应，是由于这些金属阳离子取代了矿物表面层硫化矿晶格中原有的金属离子，如 Cu^{2+}、Fe^{2+} 等，从而增加了硫化矿的导电性，提高了硫化矿的电化学氧化反应速率。

浸矿细菌的驯化培养一直是提高浸矿效率和浸出效果的重要课题，但经典的诱变育种和驯化方法工作量非常大、周期也长，解决驯服菌种的绝招将是生物基因工程学。

在迄今发现的地下微生物中，有的微生物具有惊人的生存能力，它们能够在 113 ℃的高温和 1 000 个大气压的高压下及强酸性、强碱性的环境中生存。近年来国外人工培养出一种嗜热硫杆菌，能耐 60～80 ℃高温（一般浸矿细菌最适宜温度为 30～35 ℃左右），这种菌种氧化含硫金精矿的效果比氧化铁硫杆菌好。目前已培养出一种也可以在碱性条件（pH 8～10）下进行浸矿的菌种。

浸矿的新菌种不断增加，如某些真菌的代谢产物——柠檬酸溶解铁矿物，可除去制造玻璃原料中的铁，此技术也可以用真菌代谢产物使锰矿溶解。此外，利用细菌脱去煤炭中的硫，用硅酸盐细菌富集含硅多的低品位铝土矿等。

最近日本从静冈县油田中发现的微生物，具有在无氧环境中分解石油或者合成石油的可能性，一旦成功，将有利于解决能源问题和防止环境污染。

综上所述，可以看出，当今细菌浸矿的内容不仅包括细菌从矿物中提取矿石中的有用组分，还包括用生物方法除去提取有用组分时的干扰成分，即微生物除了应用于浸出有色金属矿物外，还在黑色金属、非金属、稀有金属、煤以及净化矿坑水等领域，也有许多令人鼓舞的前景。另外，浸矿微生物除了氧化亚铁杆菌外，还有许多其他类型。

思考题

1. 简述微生物浸矿的沿革及我国古代在微生物浸矿发展史上的地位。

2. 矿业微生物向哪几个方面发展？

第二章 微生物基本概念

第一节 微生物在生态系统中的地位

在整个自然界生态系统中，存在数以亿万计的肉眼不可见的生物（只有能分辨0.2μm的光学显微镜才能见到），它们就叫微生物。它们与植物、动物一起在生态系统中各自担负着不同的任务。绿色植物是主要的生产者，它们利用太阳光能将无机物合成为最初的有机质，构成食物链的第一级；动物是主要的消费者，它们以有机质为食料，又将其转化成不同形态的有机质；而微生物，既是有机质的初级生产者（如藻类，光合细菌等），又是有机质的消费者，但最为重要的，由于微生物具有十分强大而多样的腐生、寄生能力，因此，它们成为自然界生态系统中有机质的主要分解者。三大类物质在循环中的作用与地位，如图2－1所示。

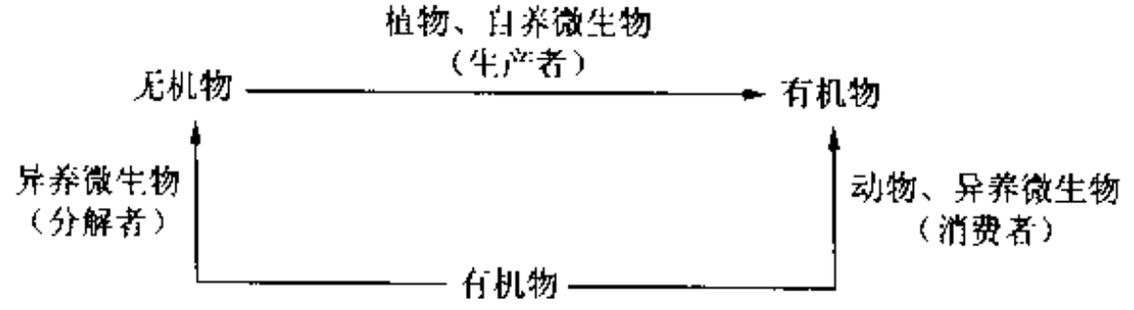


图2－1 生物在物质循环中的作用

从中看出，在异养微生物群的联合作用下，人类环境中存在的形形色色的各种有机物均可逐渐被降解与转化，最终又形成最简单的无机物，从而完成自然界的物质循环。

第二节　微生物的主要类群

微生物的种类繁多，在自然界广泛分布，在土壤中、空气中、水体中（地下坑道高酸性水中）、物体表面、生物机体上，都存在着不同种类和数量的微生物。过去人们一直认为不存在能够在温度高、压力大、氧气和养分缺乏的地下深处长时间生活的微生物，现在看来某些菌种不是这样。

微生物之以能在外界环境中广泛分布，是由于微生物具有许多特性，如它形体微小、繁殖快、有各种类型的休眠体，如芽孢（在细胞内形成一个圆形、椭圆形或圆柱形的，对外界不良环境条件有强抵抗力的休眠体，称为芽孢，由于形成于细胞内，又称为内生孢子）。微生物能利用各种不同的基质，在环境中容易发生变异等等。

微生物的种类，尚无精确统计数，目前已被发现的种类只是自然界微生物中的一小部分。

当前微生物可以分为三大类群：

1. 原核细胞型微生物。这类生物仅有原始核，无核仁亦无核膜与细胞浆隔开，缺乏细胞器，具有 DNA 和 RNA，包括细菌、放线菌、蓝细菌、螺旋体等。

2. 真核细胞型微生物。细胞核分化程度较高，有核仁、染色体、有核膜包绕与细胞浆分开，在细胞浆内有细胞器，具有 DNA（脱氧核糖核酸）和 RNA（核糖核酸），包括真菌、藻类（有叶绿素）与原生动物等。

3. 非细胞型微生物（病毒）。体积极微小，只能在细胞内增殖，具有 DNA 或 RNA，有两种病毒，即动物病毒、植物病毒等。

一、原核细胞型微生物

原核微生物种类甚多，若细胞结构比较简单，没有核膜包围，

因而一般没有固定的形态,则称为原核。原核微生物中占重要位置的是细菌,其次是放线菌和蓝细菌(亦称蓝藻)。

(一)细胞大小

细胞很小,长度在0.1~10 μm之间,在光学显微镜下可见,电子显微镜下见超微结构。

(二)细菌细胞的基本构造

细菌细胞由以下部分组成:

1. 细胞壁。细胞壁是包在细胞表面坚韧而有弹性的膜性结构,其作用是使细胞具有固有形态,对细菌具有保护作用。

2. 细胞质膜。简称质膜或细胞膜,位于细胞壁内层,紧密地围绕在细胞质外面。

3. 细胞质及内含物。包在细胞质膜以内的细胞物质,除细胞核以外均为细胞质。

4. 细胞核。细胞核比高等生物的核简单得多,仅含具有遗传特性的DNA物质及少量RNA和蛋白质。

5. 荚膜。疏松和透明的胶状物质,起到供应养料水分的作用,也具防止吞噬之功用。

6. 芽孢。某些细菌到一定生长期后,如前所述在内形成一个对外界不良环境条件有强抵抗能力的休眠体,它对环境及辐射等均有强大的抵抗能力。

7. 鞭毛。有些细菌表面上伸出细长的、波浪形弯曲的丝状物,是细菌的运动器官,称为鞭毛。

8. 菌毛。许多细菌生长一些比鞭毛更细的、较短、直硬、数量也多的细丝,称为菌毛,也叫伞毛。不同菌毛具有不同的功能,有的作为细菌接合时遗传物质的通道,称为性菌毛;有的是细菌病毒吸附点;有的可附着到哺乳动物细胞或其他物体上。

(三)细菌的繁殖与菌落特征

1. 细菌的繁殖一般为无性繁殖,即分裂繁殖,表现为横分裂,且以一分为二分裂方式繁殖为主,形成的子细胞常大小相等。

2. 细菌在培养基上发育生长，几天之内即可由一个或几个细菌细胞，分裂繁殖成千千万万个细胞，形成大量细菌集聚，成为肉眼可见的群体，称之为菌落。

（四）细菌种类

细菌种类繁多，美国的《伯杰氏细菌鉴定手册》将其分为19大群。常见的细菌有球菌、杆菌与螺菌三大类。

1. 球菌。球菌呈圆球形，多数为革兰阳性细菌，且多数不能运动，多为需氧性，有的为厌氧性。

2. 杆菌。分为芽孢杆菌与无芽孢杆菌。

（1）芽孢杆菌，有内生孢子称为芽孢，大多数为革兰阳性细菌，能运动。

（2）无芽孢杆菌，区分为革兰阳性或阴性两种无芽孢杆菌，前者无鞭毛不能运动，后者多数能运动。

①革兰阳性无孢杆菌以乳杆菌科为代表。厌氧或微需氧，发酵产生乳酸，广布于自然界中，成为发酸腐败之源，也可用于生产乳酸、酸牛奶、酸白菜及泡菜。

②革兰阴性杆菌端生鞭毛，为无芽孢杆菌，可分为：

a）硝化杆菌；

b）假单孢菌科：本科杆菌较大，短到中等长度，革兰阴性，需氧、异氧型；

c）硫杆菌科：本科是氧化硫和无机硫化物类最活跃的细菌，大多数为自养型，无光合色素则不能进行光合作用，可将硫化氢及硫磺氧化为硫酸盐。细菌呈直杆状、弯杆状或球状，属革兰阴性，能运动。

这是一种能利用硫磺作能源，同化二氧化碳的硫杆菌，在强酸下可以生长，最适宜的pH值为2.0～3.5。在自然界硫的转化中起重要作用。在工业上已用于细菌浸矿。

③革兰阴性的周生鞭毛的无芽杆菌：有氮菌科、根瘤菌科等。

3. 螺菌。

此外,还有放线菌、蓝细菌等。

二、真核细胞型微生物

真核细胞型微生物包括真菌、藻类和原生动物。

(一)真菌

真菌包括酵母菌、霉菌及蕈菇等。细胞中有完整的细胞核,它与高等生物一样进行有丝分裂,繁殖主要靠孢子。

真菌与藻类相似,但无叶绿素,不能进行光合作用,因而它是异养型微生物,靠腐生或寄生生存。真菌有细胞壁而原生动物无此壁。

真菌与细菌的区别在于,前者的细胞构造较复杂,有完整核膜的细胞核,其体积一般比细菌大。真菌无自养型和厌氧型,对营养需求简单,适于酸性环境中生长。真菌分类很多,如:

1. 酵母菌。酵母菌常生长于有糖环境中,有的能用于石油脱蜡。

2. 霉菌。霉菌引起物品霉烂,可用它生产酒精、有机酸、抗生素等。

(二)藻类

藻类和真菌的主要区别在于藻类有叶绿素,可进行光合作用。藻类有单细胞与多细胞两种,多细胞藻类个体可以长达数百米。但藻类的细胞分化较低级,没有高等植物的根、茎、叶、花。

藻类生存于水中的表层,称为浮游生物,是低等植物中一个大的类群。

原生动物和非细胞型微生物在此从略。

第三节 微生物的营养类型

微生物营养条件各异,而种类也千差万别。根据碳素来源不同,将微生物分为自养型(利用 CO_2)和异养型(碳源来自有机物)

两大类；根据能量来源再将其分为光能营养型（利用日光能）及化能营养型（利用无机或有机物氧化作用所产生的化学能）两大类。

根据碳素来源与能量来源不同，同时顾及电子供体利用之不同，可将微生物分为光能自养型、光能异养型、化能自养型和化能异养型4种营养类型。藻类和大部分浸矿细菌如氧化铁硫杆菌属于自养型，大部分细菌及全部酵母菌、霉菌都属于异养型。称自养型为无机营养型，而异养型为有机营养型。

一、光能自养型

光能自养型微生物体内含有光合色素，利用光作能源、CO_2作碳源、无机物作为电子供体，使CO_2还原并合成菌体细胞有机物。藻类、蓝菌（蓝藻）等属此。

细菌的光合作用与高等绿色植物的光合作用相似。

高等绿色植物 $CO_2 + H_2O \xrightarrow[\text{叶绿素}]{\text{光能}} [CH_2O] + O_2$

光合细菌（绿硫菌）$CO_2 + 2H_2S \xrightarrow[\text{菌绿素}]{\text{光能}} [CH_2O] + 2S + H_2O$

所述高等绿色植物和绿硫菌都是利用光能还原二氧化碳为有机物，所不同的是高等绿色植物由水中获得氧还原CO_2，同时放出氧气；而绿硫菌则从硫化氢中得到氢，放出硫磺。因此，荷兰学者Ven Niel提出光合作用通式如下

$$CO_2 + 2H_2A \xrightarrow[\text{光合色素}]{\text{光能}} [CH_2O] + H_2O + 2A$$

二、光能异养型

光能异养型微生物利用光作为能源，有机质作为电子供体，其碳源来自有机物，也可利用CO_2。其光合作用反应式为：

$$2\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHOH + CO_2 \xrightarrow[\text{光合色素}]{\text{光能}} 2H_3COCH_2 + [CH_2O] + H_2O$$

异丙酮　　丙酮

与光合硫菌不一样，这类微生物（如红螺菌科）属兼性光能营养型与厌氧型。大多数菌种在有光与黑暗下均能生长，在有氧条件下能合成光合色素。此类微生物主要生理性状列于表2－1。

表2－1 光能型微生物主要性状

生物类型	电子供体	与O_2关系	主要碳源	固氮作用	在黑暗中生长
真核：藻类	H_2O	需氧	CO_2	不能	能
原核：蓝细菌	H_2O	需氧	CO_2	能	不能
紫细菌					
硫　菌	H_2S，H_2	厌氧	有CO_2	能	不能
非硫菌	有机物	兼氧	有机质	能	能
绿细菌	H_2S，H_2	厌氧	CO_2	能	不能

三、化能自养型

此类微生物生长需要无机物，在氧化无机物的过程中获取能源，同时无机物又作为电子供体，使二氧化碳还原为有机碳化物。用作产生能源的无机物有：NH_3，NO_2，Fe^{2+}，H_2S，S^0，S_2O_3，H_2 等。如亚硝化单胞菌属可进行下列变化：

$$2NH_3+2O_2 \longrightarrow 2HNO_2+4H+158\times 4.186kJ$$

$$CO_2+4H \longrightarrow [CH_2O]+H_2O$$

贝氏硫菌属进行下列变化

$$2H_2S+O_2 \longrightarrow 2H_2O+2S+126\times 4.186kJ$$

$$CO_2+H_2O \longrightarrow [CH_2O]+O_2$$

化能营养的一般图式如下：

$$\text{无机物质}+O_2 \longrightarrow \text{氧化产物}+\text{能量}$$

$$CO_2+(4H) \longrightarrow [CH_2O]+H_2O$$

几乎全部化能自养型菌为专性氧菌。自然界中此类菌虽少，仅30余种，但其专性很强，一种菌只能氧化一种特定的无机物，在自然界物质循环中作用至为重要。化能自养菌的主要生理性状列于表2－2。

表2－2　化能自养菌细菌主要生理性状

生物类型	碳源	能源	电子受体	与氧气关系	利用有机物能力
硝化菌					
氨氧化菌	CO_2	NH^+	O_2	需氧	极有限
亚硝酸氧化菌	CO_2	NO_2^-	O_2	需氧	极有限
硫细菌					
专性	CO_2	H_2S、S、$S_2O_3^-$	O_2	需氧	极有限
兼性或混合型	CO_2 和/或有机物	H_2S、S、$S_2O_3^-$ 和/或有机物	O_2	需氧	有限
铁细菌	CO_2 或有机物	Fe^{2+}	O_2	需氧	绝大多数菌无限
氢细菌	CO_2	H_2	O_2	需氧	无限
产甲烷菌	CO_2	H_2	CO_2	厌氧	极有限
利用甲烷菌	CH_4、CH_3OH	CH_4、CH_3OH	O_2	需氧	极有限

四、化能异养型

化能异养型是微生物最普遍的营养类型。它们的碳源与能源均来自有机物，在分解有机物的过程产生能源，利用其中一部分供给自己合成所需。这类微生物又分为腐生和寄生两类。前者是利用无生命的有机物，后者则依靠活的生物体而生活，在腐生和寄生之间，存在着不同程度的既可腐生又可寄生的中间类型，称为兼性腐生或兼性寄生型。

化能异养微生物广泛存在于自然界，无论在有氧无氧，酸性碱性、高温低温等各种生态条件下，只要有有机质存在，均见它们的足迹，它们在自然界物质循环中作用至为重要，与人类关系极其密切。

然而，上述四大代谢类型的划分并非绝对。例如，按照能源不同而划分的光能型与化能型之间存在着两种能源均可利用的兼性型或混合型。红螺菌在有光厌氧条件下可利用光能，而在黑暗通气条件下又可利用有机质氧化产生的化学能以推动其代谢作用。又如，按碳源不同所分成的自养型与异养型之间也没有绝对界限，氢细菌在完全无机的环境中可以从氧化氢的过程中取得能量，还原 CO_2 成为自身有机质，而当环境中含有有机物时，它们便直接利用有机物而行异养生活，故称为兼性自养菌。再就异养微生物而言，它们的许多菌种（也可能全部菌种）都可以利用 CO_2，所不同的是，它们不能以 CO_2 作为惟一的碳源，而其主要碳源系来自有机物，其合成反应所需用的能量也来自于有机物的氧化作用。

第四节 微生物的营养物质

一、微生物体的化学成分

组成微生物体的化学成分主要为碳、氢、氧、氮、磷、硫、钾、钙、镁、钠等元素，其次，还含有极微量的锌、铜、锰、钼、钴等。在矿物元素中磷的含量为最高，约占全部矿物含量的 50%；钾、镁、钙、硫、铁及钠次之，菌体鲜体重的 70% ~90% 为水分。

微生物细胞内的绝大部分元素均由有机物质组成，包括细胞的结构物质、营养物质与贮藏物质。所谓有机物质指蛋白质、核酸、碳水化合物和脂类、维生素、色素、抗生素或毒素等。

实验还证明，微生物各种元素，包括矿物质的含量，均随微生物的生理活性及生长环境不同而不同。如硫细菌的细胞中可积存大量的硫，铁细菌的鞘中可含大量的铁，硅藻外壳主要由硅组成等。此外，同一类微生物在生长的不同时期，各细胞内所含元素量也可发生变化。

二、微生物在自然界物质循环中的作用

上述多种元素构成生物体化学元素，微生物必须不断地从周围世界中取得这些化学元素才能生长、发育和繁殖，即从自然界不断吸收和利用各种营养物质，用以合成新的细菌物质并从中获取生命所需的能量。可是，这些元素在自然界的贮存量毕竟是有限的，而生命的延续和发展却是无尽的，二者之间的矛盾只有在自然界物质不断循环转化的条件下才能解决。只有解决了这种矛盾，生物界才能不断向前发展。

生物本身是自然界物质循环的主要推动者。生物所推动的物质循环过程称之为生物循环。生物循环是通过生物的生命代谢活动过程进行的，其主要途径可归为两个方面：①化学元素的有机质化，或称生物合成作用；②有机质的无机质化（图 2－1），或称分解作用，矿化作用。

化学元素的有机质化过程主要是由绿色植物和自养型微生物（藻类、少数细菌）完成的，它们利用日光能和化学能将二氧化碳和水合成为碳水化合物，碳水化合物再与氮、磷、硫等无机物相结合，合成为生物体的各种组成成分，并因此而实现了自然界化学元素的有机质化过程。在二氧化碳、水和各种无机物合成为有机物的同时，贮存了能量。植物是有机物质的主要生产者。

植物、动物和微生物都参加了有机物的分解过程。植物和自养型的微生物在合成有机物的同时，便进行着分解过程，但它们的合成作用的规模超过分解作用，在自然中积累有机质。

动物以有机质为食物，但吸取过程中将部分有机物分解为无机物（二氧化碳）。

异养型微生物与动物相似，两者均引起有机质分解和消失，但分解规模、数量、分解彻底的程度在无机化过程中，前者远远超过后者。人类环境中无论简单的或复杂的，天然的或人工合成的有机物，均能在微生物联合作用下，一步步降解，直到变为无机物为

止,这样生态平衡得以保持,人类社会得以生存发展,微生物得到营养和繁殖。当然微生物的营养物质来源各异,尤其碳素和氮素的来源差别特别大,如碳的来源有的为 CO_2,有的也可从现有有机物中获取,对氮素有的既可吸取空气中的 N_2,也可从无机或有机氮化物中取得,甚至有的微生物可以使用其他生物不能利用的有毒的物质,如硫化氢、一氧化碳、黄曲霉素等。

三、微生物需要的主要无机盐

无机物也是微生物生长不可缺少的营养物质。无机物的主要作用除前述之外,尚有维持酶的作用,调节细胞的渗透压、氢离子浓度、氧化还原电位等。某些无机物尚可作为微生物的能源。

无机物中的无机盐是微生物重要的营养之源,也可以在含无机离子的有机物分解过程中取得营养。自养微生物可利用无机盐作能源。微生物所需的主要无机盐简介如下:

1. 硫。硫是代谢过程中起重要作用的物质,如硫胺素、辅酶A,硫或者硫化物是某些自养微生物的能源。微生物可从含硫无机盐或有机硫化物中获得硫。

2. 磷。磷是微生物细胞内的合成核酸、核蛋白、磷脂和其他含磷化合物的重要元素,也是许多重要辅酶的成分,如辅酶A、辅酶Ⅰ、辅酶Ⅱ等。高能磷酸键在能量贮存及传递中有重要作用。另外磷酸盐还是主要的缓冲剂。据称,所有研究过的细菌中,其生长均要磷。

3. 微生物生长需镁的参加,革兰阳性细菌对镁的要求量超过阴性。如缺镁,细胞就会停止生长,核糖先行破坏。镁是机体中的重要元素,如作为己糖磷酸化酶、肽酶等的活化剂,也是光细菌菌绿素的重要成分。微生物利用硫酸镁或其他镁盐为镁源。

4. 铁。铁是细胞中过氧化氢酶、过氧化物酶、细胞色素、细胞色素氧化酶的组成部分,缺铁会使这些酶受到阻碍,使生长受影响。自养菌中的铁细菌从铁的氧化中得到能量,也从硫酸铁中获

得能量。

5. 钾。钾是细胞中的重要阳离子，是许多酶的激活剂。钾在细胞内积累的浓度往往要超过细胞外的浓度许多倍，与原生质胶体特性和细胞质膜透性有重要关系。微生物中钾取自无机钾盐、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾。

6. 钙。钙是细菌芽孢的重要成分，在细菌芽孢耐热方面起关键作用。由于钙是重要阳离子，它成为某些酶（如蛋白酶）的激活剂。各种水溶性钙盐可作为微生物钙盐。

7. 铜等微量元素。如前所述，微量元素也是微生物生长所需的，它们往往强烈地刺激微生物的生命活动，因许多微量元素参加酶蛋白的组成或者酶受到它们活化，缺微量元素不但引起微生物生命活力降低，甚至无法生长发育。不过需量极少，在培养基中含量仅 1×10^{-7} 即可，一般微量元素混入其他营养物和水中，即能满足要求，不必另加。如铜是一些酶的组成成分；锰是黄嘌呤氧化酶的组成成分；钴参入维生素 B_{12} 的组成；许多酶的活性靠锌激活；铜、钼在微生物的固氮中起特殊作用。

有些微生物还需要一些特殊微量有机物，称之为生长因素（即生长因子），如维生素类物质，主要是维生素 B 族化合物。此外还有某些氨基酸、嘌呤、嘧啶等。

从上可以看出，微生物是杂食性生物，能吞噬各种各样的无机和有机物质，但不同的菌种有不同的培养基，对这个问题的了解有利于浸矿技术的应用和发展。

第五节　微生物代谢

微生物和其他生物一样必须不断进行新陈代谢才能维持生命，新陈代谢有同化和异化两种作用。同化作用即合成作用，指微生物不停地从外界获得营养物质合成为它自身细胞物质的过程，同时吸收能量；异化作用即分解作用，是微生物将自身的或外来的

各种复杂有机物分解为简单的化合物的过程，同时释放能量，分解中所产生的中间产物及能量又可用于同化作用。分解最终产品排出体外。此两作用在微生物体内同时进行。

一、酶

微生物代谢活动中发生各种不同的生物化学变化，几乎全部是由酶所催化而进行的。一种酶催化一种或一类反应，一个微生物细胞含有几百到几千种酶。这些酶会在一定场所按一定的排列顺序，作有序活动，体现生物体高度精确的组织与指挥功能。

酶是一切生命活动的推动者，没有酶就没有生命。

（一）酶的性质与作用特征

1. 酶是蛋白质。酶由蛋白质组成，是生物化学作用的催化剂，其特性是分子量大、成胶状体存在、为两性化合物，有等电位点、高凝固性、任何引变蛋白质因素都易破坏或阻抑酶的作用，与无机催化剂相比，酶脆弱易失活。

2. 酶有专一性。酶的催化作用有高度专一性，一种酶只催化一种或一类反应。

3. 酶促进作用的可逆性。酶本质上可逆，但实际上由于能量、基质、产物等具体条件的制约，有些反应是可逆的，有些不可逆。凡能量变化不大的反应一般不可逆。

4. 酶的作用条件。酶的活性表现在它的反应速度，受到酶的浓度、产物浓度、温度、pH、抑制剂和激活剂等因素的影响。

（二）酶的种类

酶的种类多，分单成分酶、双成分酶、结构酶与诱导酶、内酶和外酶等。

最近国外研究人员从地下高温气体喷出的洞穴中发现了“超好热菌”，并利用它开发出能够高效增殖 DNA 的酶。例如利用 PCR 方法在大量复制 DNA 过程中，用耐热酶进行多次升降温度，以达复制目的。这种酶增殖的最佳温度为 95℃，耐热性好，增殖

速度也快。此外，利用这种性质开发出的特殊酶，使原来需要约2小时的DNA复制工作缩短到约30分钟，而且复制的精确度也很高。

二、微生物的呼吸作用

呼吸作用，是新陈代谢过程中的异化作用，呼吸时各种有机物质进行氧化分解，并释放出能量。生物体内的氧化作用主要是以脱氢的方式（同时失去电子）进行的。因微生物的种类不同，氢和电子的受体亦有不同，有有氧呼吸、无氧呼吸和发酵作用3种类型。

（一）有氧呼吸

有氧呼吸是以分子氧作为氢及电子的最终受体的呼吸作用。这类微生物体内既有脱氢酶类又有氧化酶类。由细胞色素系统组成的呼吸链传递电子并将电子传递过程中释放的能量合成ATP，此过程称作电子传递磷酸化或氧化磷酸化。分子氧经酶激活形成O^{2-}，与$2H^{+}$结合生成水。在呼吸过程中，有机质可以彻底氧化分解为CO_2与H_2O。以葡萄糖为例：

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 能量$$

有氧呼吸产生的能量极高，1分子葡萄糖通过氧呼吸氧化后净生成38分子ATP。

（二）无氧呼吸

无氧呼吸不能以分子氧接受氢及电子，而是以某些无机氧化物（如SO_4^{2-}，NO_3^{-}，CO_2等）作为氢及电子受体，如硫酸还原菌在无氧存在时，可以用SO_4^{2-}为受氢体：

$$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \xrightarrow{脱氢酶} 6CO_2 + 24[H] + 能量$$

$$24[H] + 3H_2SO_4 \xrightarrow{硫酸还原酶} 3H_2S + 12H_2O + 能量$$

（三）发酵作用

发酵作用亦是无氧条件下进行的呼吸作用，但它是以有机质

为分解过程的中间产物作为氢及电子受体。此种作用的最终产物为中间体的还原物，不再进行分解，故发酵不是彻底的氧化作用，例如乙醇发酵，酵母菌在无氧存在时可进行乙醇发酵作用。以葡萄糖为呼吸基质的转化过程中有乙醛形成，酵母菌可以以乙醛为受氢体，使之还原成乙醇。

$$CH_3CHO + NADA_2 \xrightarrow{\text{乙醛还原酶}} CH_3CH_2OH + NAD$$

由于分子分解作用不彻底，故在发酵过程中产生能量亦很少，只有两个分子 ATP 生成。

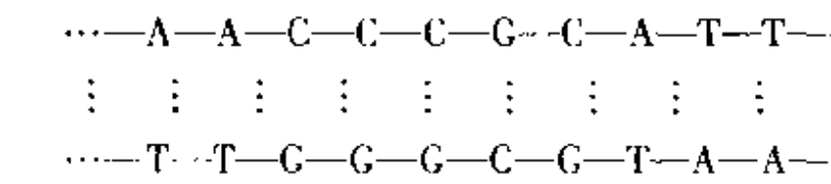
第六节 微生物的遗传与变异

微生物有固有的遗传性。所谓遗传性是指亲代生物将其特征传给子代的一种潜力，即当子代生活在适宜环境条件下时，可出现与亲代相似的形态与生理特征。但微生物的遗传性有稳定和保留的一方，也会有其变异的一面，称为遗传的变异性。

一、遗传变异的物质基础

微生物和其他生物一样，遗传的物质基础是核糖核酸(RNA)和脱氧核糖核酸(DNA)，不过前者属于少数“病毒”遗传物质基础，后者乃是绝大多数生物的遗传物的物质基础。

本节只简要介绍 DNA 有关问题。一个 DNA 分子由许多单核苷酸组成。每个核苷酸由磷酸、脱氧核糖核酸及碱基[腺嘌呤(A)、鸟嘌呤(G)、胞嘧啶(C)或胸腺嘧啶(T)]构成。理论研究认为，DNA 分子不是 1 根“多核苷酸链”，而是 2 根“多核苷酸链”整齐地排列，是双螺旋结构。该结构表示：1 个链上的碱基总是和另 1 根链上的碱基相对应而存在，即 A 必须与 T 配对，C 必须与 G 配对。因此核酸分子按下法简写：



基因(gene)是具有特定核苷酸顺序的核酸区段，是指生物体内有自我复制能力的遗传功能单位。遗传密码是指 DNA 链上的特定核苷酸排列顺序。

生物体内的无数蛋白质都是生物体内各种生物功能的执行者，但是蛋白质并没有自我复制能力，它是按 DNA 分子结构上遗传信息合成的。

二、微生物的变异

微生物比高级生物易发生变异，主要原因是体积小、结构简单、比表面积大、与外界环境联系极为密切，加上微生物繁殖迅速，容易接收外界影响，因此微生物容易变异。

微生物的变异有非遗传型变异和遗传型变异两类。

(一)非遗传型变异

非遗传型变异的特点是微生物在没有改变 DNA 的情况下发生的某些性状变化，比如，环境发生变化，使某些调节基因活化而产生某种诱导酶，青霉素可以诱导金黄色葡萄球菌产生青霉素酶。这类变异因未改变 DNA，所以可逆，即当其诱导条件不存在时，这种变异也不存在。此外，这类变异往往涉及群体细胞，该群体内许多细菌同时产生变异。

(二)遗传型变异

由于微生物个体细胞的 DNA 发生改变，而导致某些性状的改变，这种变异多涉及个体细胞，是不可逆的，且能相对稳定地进行遗传。这类遗传变异的本质目前尚处于研究之中，是当前生物工程研究的重要内容，具体有：

1. 基因突变。生物性状突然发生可遗传的变化视为突变。突变包括基因突变(点突变)和染色体畸形突变。常见微生物以

基因突变为主。所谓基因突变是由于 DNA 链上的一对或少数几对碱基发生改变而引起的。突变可以在自然情况或人工条件下产生，前者称为自发突变，后者叫诱发突变（诱变）。自发突变机会少，通常每 $10^6 \sim 10^9$ 个细菌的细胞才发生一次突变。为了改变细菌性能，提高诱变效果，利用某些物理与化学因素如紫外线、X 射线、氮芥、亚硝基胍等作用于微生物时，可大大提高其突变频率，这种作用称为诱变。具有诱变作用的因素称为诱变物（或称为诱变剂）、诱变剂种类繁多，作用方式各异，其引起 DNA 分子结构发生变化有碱基置换型及移码突变型等。

2. 基因重组。将两个不同性状单体细胞内的遗传基因转移至另一个单体细菌内；并使之发生遗传性变异的过程，称为基因重组。真核微生物有性杂交、准性生殖、原核微生物中的转化、转导、溶原转换和接合等均属基因重组内容。

下面介绍原核微生物几种基因重组方式：

（1）转化：受体细胞直接吸收了来自供体细胞的游离 DNA 片段，并把它整合到自己的基因中，从而获得供体细菌部分遗传性状的过程，称为转化。受体菌取得的 DNA 可能是人工提出的，也可能是供体菌溶解后释放的。

（2）转导：通过温和噬菌体的媒介，可利用供体菌中的 DNA 片段携带入受体细胞中，从而使受体细胞获得了供体菌的部分遗传性状，称为转导。转导在自然界中较普遍。但转导必须由温和噬菌体作介导，而不是所有这类细菌均有转导能力。

（3）溶原转变：当温和噬菌体感染其寄主细胞而使后者发生溶原化时，因噬菌体基因加入寄生主的基因组而使后者获得某些新生态的过程，称溶原转变，亦称噬菌体转换。当寄主丧失这一噬菌体时，通过溶原转变而获得的性状也同时丧失。

（4）接合：两个完整的细胞直接接触，由体菌传递大段 DNA（包括质粒）遗传信息的过程，称为接合。在细菌和放线菌中都存在着接合现象，其中研究最清楚的是大肠埃氏菌。决定其性别的

因子称为F因子(致育因子),是一种质粒。凡具F因子的菌株,其细胞表面会产生1~4条性伞尾,其功能是在接合过程中转移DNA。

对于微生物遗传变种本质、理论、机理和过程的研究正在不断深化,正在努力促进微生物的育种实践,诱变育种、杂交育种、基因工程育种、细菌驯化方法与技术相继问世,并已在实践中应用于工农业生产、医学、改造环境及浸矿工作中。

三、微生物的生理和形态特征鉴别

如前所述,微生物的遗传与变异的鉴定的依据是否出现与亲代相似的形态与生理等特征,也是确定其类别根据。

观察细菌的形态可用单染法和革兰染色法等,目前用得较普遍的方法是革兰法,因细菌通过染色后,即可从光学显微镜下观察微生物的形态和结构。此法的特点是一种复染色法,应用结晶紫与番红两种不同性质的染料进行染色,试验操作中的关键在于严格掌握乙醇的脱色程序,以及一定要使用新鲜幼龄的菌体进行涂片,其操作步骤如下:

(1)涂片:将待检细菌进行染色法涂片、风干、固定。固定中通过火焰2次即可;

(2)初染:加草酸氨结晶紫染液染色1 min,水洗;

(3)碘液固定:滴加卢戈碘液冲去残水,覆盖涂片1 min,水洗;

(4)乙醇脱色:用95%的乙醇滴洗涂片处,至流洗出的乙醇不呈现紫色时,立即用水冲净乙醇,脱色时间约20 s,视涂片厚薄而各有差异;

(5)复染:用番红(或称沙黄)染色液染色1~2 min,水洗,风干后镜检。

思考题

1. 微生物在生态系中的作用和地位是什么?

2. 当前微生物分哪三大类群? 原核微生物中占重要地位的是什么?

3. 根据碳素来源及能量来源不同,微生物分为几种营养型? 浸矿细菌多属哪种类型?

4. 微生物代谢的涵义是什么?

5. 微生物的遗传与变异特性对微生物浸矿有什么指导意义?

第三章　矿业微生物基础

第一节　概　述

矿业微生物学是利用微生物的生物化学作用原理，选择性地将铀矿物或其他有用矿物浸出来，或从溶液中除去或者回收有用矿物，或者分解、合成有用矿物的新学科。目前已广泛应用细菌将矿物浸出的方法处理低品位铀矿石、铜矿石、难浸金矿石，对含硫化物（如黄铁矿）的矿石尤其有效。因为，实践已充分证明，没有细菌的作用，硫酸和硫酸高铁的生成速度十分缓慢，加入细菌以后，既能提高有用矿物的浸出率，缩短浸出时间，又能节约非生物浸矿剂的消耗量。铀的浸出实践证明，加入细菌与不加入细菌浸矿的差别是比较大的。

这类直接或间接地参与金属硫化矿物的氧化和溶解过程的微生物，自发地生长在金属硫化矿和煤矿的矿坑水及土壤中，可以找到（通过取样进行光学显微镜观察）它们的踪迹。

这种矿坑水中生长的微生物可作为菌种。为了提高浸出效果和浸出速度，一般从矿坑水中或从微生物人工培养库里挑选菌种，通过适宜的培养基培养，然后加入溶浸液中进行浸矿，但溶浸液中不能含有氯化汞（$HgCl_2$）等有毒的能杀死浸矿菌的物质。此外培养细菌的菌种最好取自矿坑水。

第二节 矿业微生物的应用、分类及有关术语

一、矿业微生物的应用方法及分类

矿业微生物的应用范围在日益扩大,生产工艺、应用机理和方法的研究一直很活跃,目前,矿业微生物的应用方法可初步分为以下几方面:

(一)矿业微生物类型及浸矿作用

浸矿微生物的主要作用是通过参与金属硫化矿物或氧化矿物的氧化和溶解过程,选择性地把铀和其他矿物浸出来。

浸矿细菌近20多年来发展很快,可以细分为:

1. 耐高温微生物。在浸矿中,温度同细菌的生长有重要关系,在适宜温度下浸出量多,一般在30~35℃最好,高于或低于此温度,浸出量降低。但国外目前已培养一种嗜热硫杆菌,可耐60~80℃高温。试验证明,这种细菌氧化含硫金精矿的效果超过氧化铁硫杆菌。澳大利亚培养出一种中等耐热菌,为混合培养菌,可耐40~50℃温度,浸出效果好(表3-1)。

2. 耐毒浸矿微生物。上述混合培养菌,经进一步驯化不但能耐40~50℃(因它可抵抗细菌氧化金属硫化矿的放热反应)的温度,而且可耐质量浓度为15 g/L砷,比较适于处理含FeAsS的难浸金矿。

3. 在宽范围pH内最佳生长的细菌。在细菌浸出中,调节反应的pH是细菌生长最重要因素之一,一般pH在2~3范围内,细菌生长良好;在pH为2以下时,其生长速度降低,pH为0.5以下不能生长。但目前的研究表明,最佳生长的pH范围为0.5~6.0(表3-1)。

4. 快速浸矿微生物。为了加速浸出速度,通过研究,黄铜矿浸出速度已达800 mg/(L·h),英国Davy Mckee公司于1988年搞

了一个“分离器－发生器”的概念设计，使金矿氧化周期由7～10 d缩短为3～4 d；有人利用某些金属离子加快细菌氧化反应速度，催化金属硫化矿氧化反应的原因，是由于金属阳离子取代了矿物表面层硫化矿晶格中原有金属离子，如Cu^{2+}、Fe^{2+}等。

5. 碱性条件的浸矿细菌。某些反硝化细菌，在含硝酸盐的弱碱性条件下（pH 8～10）进行厌氧培养，可将硝酸盐还原成氮络合物形成的碱，浸出铜、铼等矿物。

6. 耐高浓度Cl^-细菌。目前正在驯化耐高浓度Cl 的浸矿剂，已达到5 g/L的菌株。若利用铁氧化细菌氧化$FeCl_2$，再生成$FeCl_3$作浸矿剂对浸矿有利。因为用$FeCl_3$作贵金属和多种有色金属浸矿剂，其效果比$Fe_2(SO_4)_3$好。

表3－1　近年推广应用的浸矿微生物

微生物名称	最佳生长温度/℃	最佳生长pH	形态学特征	特殊的生理学特性
氧化亚铁硫杆菌	5～40（28～35）	1.2～6.0（2.5～2.8）	杆状，大小（0.3～0.5）×（1.0～1.7）μm，典型革兰阴性菌，单鞭毛，可动	严格好氧，严格无机化能自养，可氧化铁、还原态硫（S、$S_2O_3^{2-}$）、铀及硫化矿
氧化亚铁钩端螺旋菌	（30）	1.5～4.0（2.5～3.0）	螺旋状，（0.2～0.4）×（0.9～1.1）μm，典型革兰阴性菌，有鞭毛，可动	严格好氧，严格无机化能自养，可利用铁和黄铁矿为能源，但不能氧化硫
氧化硫硫杆菌	5～40（28～30）	0.5～6.0（2.0～3.0）	杆状，0.5×（1.0～2.0）μm，典型革兰阴性菌，单鞭毛，可动	严格好氧，严格无机化能自养，可氧化还原态硫（S、$S_2O_3^{2-}$），但不能氧化铁和金属硫化矿
布赖尔利叶硫球菌	55～80（70）	1.0～5.09（2.0～3.0）	球状，0.8～1.0μm，典型革兰阴性菌，不可动	严格好氧，无机化能营养条件下可氧化Fe^{2+}、S_0和硫化矿
嗜热硫氧化菌	20～60（50～55）	1.1～5.0（1.7～2.4）	杆状，典型革兰阴性菌	严格好氧，在无机化能营养条件下，可氧化Fe^{2+}、S^0和硫化矿，形成内生孢子

表3-1列出了近20年内推广应用的浸矿微生物，从表中可见：氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌、布赖尔利叶硫球菌、嗜热硫氧化菌的最佳生长温度与没有驯化前的最佳生长温度（小括号内的温度）差别很大。最佳生长pH对比小括号内所示值也区别很大。

（二）从溶液中吸附回收或积累除去金属

一些微生物可从溶液中除去或回收金属和其他矿物，对于降低生态环境的恶化，净化被污染的水质起十分重要的作用，利用细菌除去煤炭中的硫，利用某些真菌的代谢物——柠檬酸溶解铁矿物，除去制造玻璃原料中的铁，利用真菌代谢物使锰矿物溶解，利用还原高价锰使之溶解，除去含锰银矿中的锰，利用硅酸盐细菌如黏液芽孢杆菌在代谢中释放多醣化合物的特点，使硅酸的硅氧烷链断裂，可以除去某些矿物中的硅，如利用硅酸盐细菌富集含硅多的低品位铝土矿，以及去掉铀矿水冶过程中的硅，利用微生物对石油进行降解及净化等。大量试验证明，吸附和沉积矿物的机理是不相同的。

表3-2为一些可从溶液中吸附和沉积金属的微生物。

（三）分解和合成矿物

最近研究表明，在一定条件下，利用微生物可合成或分解某种天然物质，开发新的物质。如日本研究工作者，从静冈县油田中发现的微生物，可能具有在无氧环境中分解石油或合成石油的可能。若这种可能性得到证明，将有利于解决能源问题和防止环境污染。也将开发微生物新功能的工程应用。

本书主要介绍矿业微生物中浸矿方面的内容，限于篇幅，对其他研究方面不作赘述。

表 3－2　可从溶液中吸附和沉积金属的微生物

类别	名　称	沉积金属地点	沉积金属种类
细菌	铜绿假单胞杆菌、大肠杆菌 K－12	细胞外膜、胞内胞膜、胞内极性基团或胞壁黏肽	Cd^{2+}、U Hf、Os、Pb、Zr、Fe^{3+}、K、Na、Mn、Mo、Mg、Co、Rb、Cr、Cu、Se、La、Pr、Sm、U、Fe^{2+}、Ru、Ni、Hg、Pd、Pt、Au、In
	枯草牙孢杆菌	胞壁	Fe^{3+}、Mn、Cu、Zn、Hg、Au、Ag、Ni、Pb、Cu、Co、Fe^{3+}、Ni、Zn、
	生丝动胺菌	粘液层	
真菌	酿酒酵母	完整细胞	Co、Cd、Zn、Ni、Cu、Mn、Th、UO_2^{2+}
	银霉	胞壁	
	黑曲霉		Co、Co^{2+}、UO_2^{2+}、Th
藻类	小球藻		Cd^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}
放线菌	放线菌纲		Th、UO_2^{2+}
	链霉菌属		

二、矿业微生物浸矿名词术语

矿业微生物浸矿所用的名词术语较多，下面介绍本书常用的术语名词。

（一）微生物溶浸液、微生物浸矿剂和微生物浸出液

微生物溶浸液（有时简称浸矿液或溶液）是在浸矿过程中所用的含微生物溶液；而配制含有微生物溶浸液的生物化学试剂称微生物浸矿剂；用含有微生物的生物化学试剂浸矿后得到的含有有用组分的溶液称为浸出液，其中已达到合格含量的称为产品液，又称为富液或贵液（含金、银者）。

(二)有用组分的浸出率

有用组分的浸出率是指被微生物溶浸的矿石经过浸出后,溶解到溶浸液中的有用组分与浸出前矿石中有用组分总量的百分比。可用以下公式表示:

$$浸出率=\frac{浸出液中有用成分浓度\times浸出液体积}{矿石品位\times被浸矿石量}\times100\%$$

(三)微生物溶浸液单耗量

单位被浸矿(t)所消耗的含微生物溶浸液的量(kg),用下式表示:

$$含微生物溶浸液单耗量=\frac{含微生物溶浸消耗量}{被浸矿石量}(kg/t\ 矿)$$

(四)微生物浸矿

微生物浸矿也叫微生物浸出,主要指氧化铁硫杆菌(T. F.)等自养细菌浸出矿石,因此通常叫细菌浸出。

(五)微生物溶液渗流

含微生物的溶液在多孔介质中(如破碎后的矿石集合体、砂岩)的流动称为微生物溶液的渗流。

根据达西定律,微生物溶液渗流速度可用下式求得:

$$u=KJ$$

式中,u——渗流流速,$m\cdot d^{-1}$;

J——流程长度范围内的水力坡度;

K——渗透系数,$m\cdot d^{-1}$,该系数与多孔介质的孔隙率及微生物溶液的性质有关。微生物采矿可用这个系数表示矿岩渗透性的大小。

矿岩渗透性是对微生物浸矿有较大影响的因素之一。渗透系数过小,浸矿溶液与矿石中的有用组分接触时间短,特别是微生物浸矿反应速度慢,需要更长的时间,才能取得更好的效果;渗透系数过大,则含微生物的溶液流速过大,与有用组分接触时间短,同样取不到好的效果,具体数据要根据实测才能确定,一般渗透系数

小于0.1 m·d^{-1}和大于10 m·d^{-1}均不宜用地浸法，0.1～0.5 m·d^{-1}和5～10 m·d^{-1}可用，1～5 m·d^{-1}最适合用。影响渗透系数的因素除矿岩性质和构造（节理、裂隙、断层）、孔隙率大小以外，还与矿岩含泥率、裂隙和断层的分布特点有关。如页岩用常规方法测出的孔隙率可能较大，但由于含泥率高，加入微生物溶浸液后，泥质膨胀、渗透性大大变差，所以含泥率不大于15%～20%，最大不超过25%。断层裂隙分布均匀与否，也直接影响浸出效果，若它们分布不均，虽然渗流速度适合，但溶液向断裂径流，微生物溶液接触不到裂隙间有用组分，因而浸出率亦低。

（六）微生物溶浸液浸矿角

用微生物溶浸液向矿堆淋浸过程中，溶浸液所能湿润到达矿石堆范围的边界线，该线与水平面的夹角称为微生物浸矿角。界线以外为浸矿液不能达到的区域，称为微生物溶（淋）浸死带，以内为微生物淋浸区可控制范围，这一概念对微生物浸矿十分重要。

（七）微生物浸液浓度

微生物浸液浓度是单位体积内所含微生物数量，如每升（L）的细菌数。

第三节　矿业微生物的来源和特性、采养及保藏

一、浸矿微生物的品种、来源及特性

在矿坑中生存的细菌有不少报道，目前已用人工培养了许多新菌种，并逐步在生产和推广应用。用于矿物浸出的微生物大部分为自养菌，在繁殖和生长中，不要求任何有机营养，而纯粹靠无机盐生存。它们的共同特点是生长在普通微生物所不能生存的强酸性矿坑水中，对革兰染色呈阴性反应，能运动，这些异养菌用间接法或直接法浸出矿石。下面简单介绍几种生产中的自养型细菌。

(一)氧化亚铁硫杆菌

浸矿细菌中常用此种自养菌,属棒状体,其形状和特性见表3-3。该菌的能源为Fe^{2+}和还原态硫,其能力可氧化所有硫化物,为前所述,在pH为1~6内良好生存,生长最佳条件为pH 2~2.5之间,最佳成长和生长温度为28~35 ℃之间。这种细菌的特点是:生长在低pH环境中,但细胞质内部的pH接近中性,其细胞的pH的梯度最大。这种杆菌的繁殖以小时计,分裂方式一次分成两个相同的杆状体,长后再分,分裂速度呈指数增加。浸出时,矿浆细胞数达10^9~10^{10}个/mL。含亚铁液体培养基中亚铁被氧化呈红棕色,最后由Fe^{3+}水解生成氢氧化物或铁矾而沉淀。固体培养基上生长成棕色菌落。

(二)氧化硫硫杆菌

这种菌为圆头短杆状,以单个或成双、成短链状,两端各有一油滴,通过油滴将培养基中硫溶入而后吸入体内进行氧化。这种细菌氧化元素硫的能力比氧化硫化合物的能力大,所以产生较多的酸,并有强的耐酸性能,可耐5%的硫酸。此外,这种细菌能耐80~10 V的电压,抗电流密度为4 A/dm^2。

(三)氧化铁硫杆菌

该菌为圆头短杆状,将亚铁离子氧化成高铁离子,在液体培养基中由于生成Fe^{3+}使培养基由浅绿色变成红棕色,在固体培养基上长成红棕色菌落。

以上三种自养菌的性能很相似,且难以区别,有人视为一种细菌,定名为氧化铁硫杆菌(简称T. F.)

(四)排硫杆菌

排硫杆菌是硫杆菌中常见者,呈杆状,存活期一周左右,它将硫代硫酸盐氧化成元素S,又可将S氧化成硫酸。排硫杆菌在液体硫代硫酸盐培养基上可以生成小而圆的菌落,由于生成硫沉淀,菌落呈黄色。

表 3-3 几种浸矿常用微生物生理特征

繁殖条件 \ 种属 / 项目	氧化硫硫杆菌	聚硫杆菌	氧化亚铁硫杆菌	氧化亚铁铁杆菌	氧化铁硫杆菌	钟阳沟硫杆菌
	土壤中 坑内水中	地下水中 坑内水中	酸性坑水中	酸性坑水中	酸性坑水中	酸性沟硫杆菌
细菌大小/μm	0.6×1.0	0.5× (1.5~2.0)	0.5×1.0	(0.6~1.0)× (1.0~1.6)	0.5× (1.0~1.5)	0.5× (1.5~2.0)
鞭毛类型	单鞭毛		极生鞭毛	极生鞭毛		极生鞭毛
最适宜温度/℃	28~30	28	30	15~23	32	28
最适宜 pH	2.0~3.5	2~4	1~6	3.5	2.85	2~4
革兰染色	−	−	−	−	−	−
运动性	+	+	+	+	+	+
利用硝酸盐作氮源	−	+	+		+	+
利用硫酸铵作氮源	+	+	+	+	+	+
液体氧化硫酸亚铁	−	−	+	+	+	+
培养基 氧化硫磺	+	+	−	−		+
培养基 氧化硫代硫酸钠	+	+	+	−		+
琼脂培养基 氧化硫酸亚铁	−	−	+	−	+	+
琼脂培养基 氧化硫代硫酸钠	+	+	+	−	+	
硅胶培养基 氧化硫酸亚铁				+		+

(五)蚀阴沟硫杆菌

蚀阴沟硫杆菌与氧化硫硫杆菌相似,但这种细菌的氮源是来自硝酸盐和氨离子,不能利用亚硝酸盐。

上述几种或表3-3所列出的几种菌都属于化能自养菌,它们靠氧化培养基中的亚特离子或硫化合物取得能量,以空气中的CO_2作为碳源,并吸收培养基中的氮、磷等无机盐营养,合成菌体细胞。它们之间除利用的能源有差异外,其他性质都十分相近。这些菌体生活需要氧气,属于好氧菌。

二、浸矿微生物培养基

(一)含义

微生物赖以生存、成长和繁殖或积累代谢产物的营养基质和环境叫培养基。它是生产微生物品、应用、驯化及科学研究等方面的基础。培养基的研究一直是一项保密性较强的工作,因为各类微生物所需的营养不同,培养方式不同,效果也各异,所以培养基种类也不同,目前约有数千种之多。

(二)配制培养基的原则

1. 适于微生物营养的需求和环境。对目前应用较广的自养型浸矿微生物主要是无机物性的培养基,具有较强的生物合成能力,可以简单地将作为培养基的物质及CO_2合成构成细菌自己的糖、脂肪、蛋白质、核酸、维生素等物质。培养浸矿用的微生物的培养基列入表3-4、表3-5和表3-6(仅列入部分)。由表中可见,每种细菌都有自己的特有的培养基配方,这些配方是经过研究者试验之后提出的。

2. 营养物质的浓度配比适当。如高浓度蔗糖反而抑制细菌因子,若浓度合适时是良好的营养物质,又如谷氨酸发酵时,C:N=4:1时,菌体大量繁殖;当积累少量谷氨酸,C:N=3:1时,产生大量谷氨酸,菌体繁殖受到抑制。按一般规定,培养基中各种营养要素比例为$H_2O>N>P>S>$其他元素$>$生长因子。

表 3-4　氧化亚铁铁杆菌使用的培养基

组　成	莱顿培养基 /(g·L⁻¹)	9K 培养基 /(g·L⁻¹)	利森 /(g·L⁻¹)
$(NH_4)_2SO_4$(g)	0.15	3.0	0.15
KCl(g)	0.5	0.1	0.05
K_2HPO_4(g)	0.5	0.5	0.05
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$(g)	0.5	0.5	0.05
$Ca(NO_3)_2$(g)	0.01	0.01	0.01
蒸馏水(mL)	1000	700	1000
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	质量分数为 10% 溶液 10 mL	质量分数为 14.38% 溶液 300 mL	30.46
pH	2	2	2

表 3-5　氧化硫硫杆菌使用的培养基

组　成	瓦克斯曼培养基/(g·L⁻¹)	ONM 培养基/(g·L⁻¹)
$(NH_4)_2SO_4$(g)	0.2	0.2
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$(g)	0.5	0.03
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$(g)	0.25	0.03
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$(g)	0.01	0.001
KH_2PO_4(g)		0.4
蒸馏水(mL)	1000	100
硫磺粉末	10	10
pH	2.0~3.5	2.0~3.5

3. 调节酸碱度到适宜的程度。大多数细菌、放线菌的 pH 在 7.0~7.5 之间；酵母菌和霉菌则偏酸性，pH 为 4.5~6.0；而浸矿

微生物所需 pH 为 1.5 ~3.5。且微生物在长生和代谢过程中往往会引起培养基酸碱度变化，这种变化会对微生物生长造成负面效果，比如氧化硫铁杆菌培养基，在浸出含硫高的矿石时，会产生大量硫酸，进一步提高酸度。为了保持培养基处于较稳定的 pH，在培养基中配制一定的缓冲剂或将不溶性的碳酸盐加入其内，例如磷酸氢盐、磷酸二氢盐、磷酸盐等。

表 3-6 氧化铁硫杆菌的培养基

组　成	可尔马培养基/($g \cdot L^{-1}$)
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$(g)	0.1
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$(g)	5
KH_2PO_4(g)	3
$(NH_4)_2SO_4$(g)	0.2
$CaCl_2$(g)	0.2
蒸馏水(mL)	1000

* 氧化铁硫杆菌的培养基，除此表所列外，莱顿和 9K 培养基均能使用。

4. 培养基产生的代谢物所产生菌的生理和遗传特性应相吻合，同时还要考虑该代谢物的化学组分，例如谷氨酸和乙醇发酵生产过程中，由于两者含氮量不同，谷氨酸含氮量高，乙醇又不含氮，所以在培基中加入的氮源也不能一致。

5. 要创造使培养基顺利生长的环境，如适于培养基发育的温度光线和空气，这一点要参照浸矿细菌生长和繁殖所要求满足的条件，例如这类细菌对紫外线极端敏感，不能在日光下曝晒，否则难以生长，因此在培养基培养细菌时应注意此点。

(三)培养基的类型

培养基按照其制成的物理状态可以分为液体的、固体的和半固体的培养基，其中液体培养基常用于大规模的工业生产以及生理代谢等基本理论的研究工作。液体培养基加一定的凝固剂，便成为固体培养基。常用的凝固剂有琼脂、明胶、硅胶等。固体培养

基为微生物的生长提供了一个营养表面，在这样一个营养表面上生长的微生物可形成单个菌落。因此，固体培养基在微生物的分离、鉴定、计数、保藏等方面起着相当重要的作用。

含少量琼脂的培养基(0.2%～0.5%)称为半固体培养基，此培养基可用来观察细菌运动特征，鉴定菌种、噬菌体的效价滴定等。

1. 按照培养基的组成物质的化学成分，可以将培养基分成合成的与天然的两种培养基，前者是用化学成分完全了解的物质配制成的，后者是采用化学成分还不清楚或化学成分还不恒定的天然有机物制成的，例如肉浸汁、豆芽汁、玉米粉、牛奶、血清等。天然培养基配制方便，而且比较经济，因此除实验室常用外，更适合生产上大规模培养微生物之用。合成培养基成分比较精确，重复性强，但价格昂贵、微生物生长较慢，故一般适合在实验室做有关营养、代谢、分类鉴定、生物测定及选育菌种、遗传分析等研究工作。

2. 按照培养基的特殊用途，可分为加富的、选择的和鉴别的培养基三种。

加富的培养基是于培养基中加入血清、动物或植物组织提取液，用以培养营养要求比较严格的某些异养微生物。

选择性培养基是根据某一种或某一类微生物的特殊营养要求或对一些物理、化学条件的抗性而设计的，它可以把所需要的微生物从混杂的其他微生物中分离出来。例如含有石蜡油作碳源的培养基可以分离出利用石蜡的微生物。

鉴定培养基是在培养基中加入某种试剂或化学药品，使培养后会发生某种变化，从而区别不同的微生物，例如，在不含糖的肉汤中加入各种糖类及指示剂，由于细菌对于各种糖类所产生的发酵作用不同，因此，有的细菌利用某些糖类产酸或产气，有的只产酸不产气，有的既不产酸也不产气，利用微生物发酵糖类的特点，可以鉴定菌种。

三、浸矿微生物的采集、分离、培养及保藏

浸矿细菌分布很广，土壤、水体及空气中都可能存在。但相对比较集中的地方是金属硫化矿物及煤矿的酸性矿坑水，所以采集这类菌种的最佳取样点是铜矿、铀矿、金矿、煤矿等有酸性矿坑水的地方。如何从这些地方采集菌种及在实验室中培养所获得的菌株，是浸矿技术取得成功的先决条件。对研究与使用者来说，工业微生物也可从菌种保藏机构直接购买，这样可以节省时间，减少工作量，但这样获得的菌种常常没有从自然界中采集的野生菌适应性强，故人们常常从自然界中采集。

（一）浸矿微生物的采集与繁殖

氧化铁硫杆菌（T. F.）广泛存在于金属硫化矿山、煤矿的酸性矿坑水中，据美国矿业局的调查发现，300 个硫化矿山，仅有 4 个没有发现这种细菌，占 1.33%，一般不用担心采集不到这种细菌，采集这种细菌的步骤是：

取 50～250 mL 的细口瓶，洗净、消毒处理并配好胶塞，用牛皮纸包扎好瓶口，置于 120 ℃烘箱中灭菌 20 min，待冷却后即可作为细菌取样瓶，根据将来工作的性质，选择适当的矿山采取水样（菌样）。例如，细菌将来的工作主要为氧化黄铜矿，可到含铜硫化矿的矿山采取，如主要为氧化毒砂或砷黄铁矿，则可以到含砷高的毒砂、砷黄铁矿矿山采取，依次类推。这样采取的菌样可以尽快、尽可能地满足工作需要。如矿坑水的 pH 为 1.3～3.5 并呈红棕色（说明有 Fe^{3+} 存在），则可能存在氧化铁硫杆菌，可对此水样进行分离培养。另外还可取矿坑岩壁上已氧化变为棕褐色的潮湿矿块。取样量以瓶中物总量不超过瓶容积的 2/3 为宜。取样完后应立即贴上标签，标明取样时间和地点。取样时将牛皮纸取下，用一只手拔去瓶塞，另一只手持瓶接收或舀取水样，水样不能取满，须留一定空间存空气。取完样后立即盖好瓶塞，并用牛皮纸包好，带回实验室。

为了分离培养所需细菌，还需配制好专供这种细菌生长的利森或9K培养基，配好的培养基用蒸气消毒15 min，然后在无菌操作下分装于数个事先洗净并灭过菌的100 mL的三角瓶中。每瓶中装培养基20 mL，用洗净干燥的洗液管分别取1～5 mL水样加到各三角瓶中，塞好棉塞置于20～30 ℃恒温条件下静置培养（或震动培养）7～10 d。由于细菌的生长繁殖，三角瓶中培养基的颜色由浅绿色变为红棕色，最后在瓶底出现高铁沉淀（与空白对照）。变化最快、颜色最深的三角瓶中细菌的浓度较自然环境中的细菌浓度大大增加，约可达10^7～10^8个/mL。

可用以下方法对所培养的氧化铁硫杆菌进行初步检查和鉴定：

（1）肉眼观察。如有该菌生长，则培养基中的亚铁将被氧化变成高铁，培养基的颜色由浅绿色变成红棕色，最后产生高铁沉淀。

（2）重铬酸钾容量法测定。用重铬酸钾容量法测定培养液中的亚铁变成高铁的数量，变化快的，说明细菌生长旺盛。

（3）显微镜观察。通过显微镜观察细菌的形成及是否具有氧化铁硫杆菌及其形状特征。

（二）浸矿生物的分离与纯化

经上述过程繁殖的细菌培养液仍含有大量的杂菌，必须进行分离与纯化，才能获得目的菌株的纯培养，所作的方法有稀释涂布平板法和终点稀释法。

1. 稀释涂布平板法。取上述已繁殖好的细菌培养液1 mL，用pH 2.5的稀硫酸溶液，按每次稀释10倍，依次稀释成为10^{-1}、10^{-2}、10^{-3}、10^{-4}、10^{-5}、10^{-6}浓度的稀释液。吸取稀释度为10^{-4}、10^{-5}、10^{-6}的稀释液各0.2 mL，然后分别接种到3个预先准备好的9K琼脂固体培养皿中，涂布均匀，记下对应稀释度。于培养箱中倒置培养，直至固体培养基表面出现铁锈色圆点状小菌落。将单独小菌落挑起，每个小菌落分别接种在4～6 mL 9K培养基的小试

管中，或接种到盛有以硫菌矿代替 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的 9K 培养基的小锥瓶中振动培养。这样培养出的即为单一菌的纯培养。

2. 终点稀释法。取繁殖好的菌样 1 mL，注入盛有 9K 培养基 9 mL 的试管中，混合均匀，然后再从此试管中吸取 1 mL 注入另一盛有 9K 培养基 9 mL 的试管中，依次类推制成 10^{-1}、10^{-2}、10^{-3}、……10^{-10}各种稀释度的培养液。将 10 支试管均放入生化培养箱中培养，7～8 d 后取出。由于各管中原始菌浓度不同，培养液颜色变化不一，颜色深浅与原始菌浓度成正比。若第 7 支试管变色而第 8 支试管不变色，则认为第 7 支试管极有可能含单一菌的纯培养。以此菌液为基础重复上述过程即可获得单一菌的纯培养。

这种方法简便，但有可能分离出的纯培养并不是所希望的菌株，而平板分离则可同时分离出多种菌的纯培养。

3. 纯培养的检验。T. F. 菌可能会被兼性自养的嗜酸硫杆菌、化能自养的氧化硫硫杆菌污染。为检验所获得菌株的纯度，可将上述获得的纯培养分别接种到适合于杂菌生长的培养基如瓦克斯曼培养基，牛肉汤培养基等等，观察是否有菌生长，如无，表明所获菌是纯的，如有，则表明所获菌株不纯，需再次分离。

（三）菌种保藏

将 T. F. 接种到含 Fe^{2+} 或硫化矿的 9K 培养基中，充分生长后（一般超过对数生长期），停止培养，并向其中加入少许 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$，移入 4 ℃的冰箱中保存，此法适合短期保存。每月尚需转种一次。

要想长期保藏菌种，可用砂土－黄铁矿保藏法、冷冻干燥法、液氮冷冻干燥法、液体石蜡保藏法等。下面介绍简便的砂土－黄铁矿保藏法。

砂土－黄铁矿保藏法是将培养 48 h 的 T. F. 培养液转移到灭过菌的试管或安瓿瓶中，瓶中预先装有砂土与黄铁矿的 1∶3 混合物。砂土、黄铁矿均经过清洗、干燥、灭菌。每 1～2 mL 菌浓度为 10^9 个/mL 的细菌培养液，混入砂土－黄铁矿混合物 2～3 g，将试

管塞紧蜡封或将安瓿封好，室温保藏。此法可保藏菌种 2.5～3.0 a。

（四）浸矿菌种的驯化与改良

1. 浸矿菌株的驯化培养。细菌依赖一定的环境而生存，改变一种细菌已适应的环境，会给细菌的生长带来不利的影响，过分改变环境因素，会造成细菌死亡。和所有的微生物一样，浸矿细菌的细胞膜也有渗透性，该膜似半透膜，可以透过水，但对其他物质有选择性。与其他生物细胞相比，细菌对渗透压的变化有较强的适应能力，但这种适应能力有一定限度。所以如果外界的盐分浓度过高，会抑止细菌生长，甚至会由于渗透压过大，造成细菌死亡。

重金属离子可使细菌蛋白质凝固，所以大部分重金属离子对细菌都有毒性作用，超过一定限度，细菌会因细胞脱水而死亡。非金属离子对细菌的影响小些，但浓度过高也不行，有的非金属离子如 F^-，细菌对它很敏感，浓度超过百万分之几就会严重抑制细菌生长。

所幸的是，浸矿细菌对外界环境的变化有较强的适应能力，就是说有较大的可塑性，可以通过驯化的办法，使细菌逐步适应严酷的外界环境，办法是在逐渐变化外界条件的情况下对细菌进行转移培养。在驯化过程中，那些对新环境不适应的细菌死亡了，而某些活力较强的细菌会发生变异，演变成耐性更强的细菌而活下来，形成新的耐性菌株。

培养细菌对某种金属离子耐受力的方法是：首先在装有一定体积培养基的三角瓶中加入较低浓度的该金属离子，然后接入要驯化的细菌进行恒温培养，开始细菌不适应，要较长时间才能生长，待细菌适应并能正常生长后，将它再转移到含有更高浓度金属离子的培养基中继续培养，依次类推，每转移一次都提高金属离子浓度，如此进行下去，就可以获得对该金属离子具有较强耐性的菌株。表 3－7、表 3－8 说明氧化铁硫杆菌对铀和铜离子适应力的驯化结果。氧化铁硫杆菌对 F^- 很敏感，未驯化的细菌，在 F^- 浓度

超过 10 μg/mL 的环境中生长很困难，通过驯化，可获得 10 g/L F^- 环境下正常生长的菌株，这充分说明，该菌的可塑性是很大的。

表 3-7 氧化铁硫杆菌对铀适应性的驯化

铀浓度 /(mg·L^{-1})	氧化培养基中全部 Fe^{2+} 所需时间/d				
	驯化前细菌	第一次转移	第二次转移	第三次转移	第四次转移
0	4	4	4	4	4
100	4	4	4	4	4
200	4	4	4	4	4
300	7	4	4	4	4
400	7	4	4	4	4
500	7	4	4	4	4
600	7	10	4	4	4
700	不生长	10	7	7	4
800		不生长	10	7	7
900			10	7	7
1000			不生长	10	10

表 3-8 氧化铁硫杆菌对铜适应性的驯化

铜浓度 /(mg·L^{-1})	氧化培养中全部的 Fe^{2+} 所需时间/d			
	驯化前	第一次转移	第二次转移	第三次转移
0	4	4	4	4
10	4	4	4	4
20	4	4	4	4
30	6	4	4	4
40	10	4	4	4
50	11	7	4	4
80	11	7	4	4
100	11	7	4	4
150	不生长	7	4	4
200	不生长	不生长	7	6

总之，为了提高微生物浸矿的效率，可以通过人工方法对其进行驯化育种。对细菌进行性状改良，应考虑以下几个因素：

①细菌生长速度（生物量增加速率）；

②CO_2 固定速率；

③对硫化矿的耐受能力；

④对重金属的耐受能力；

⑤细菌在矿物颗粒上的黏附速度及细菌在矿物颗粒和溶液中的分布情况；

⑥细菌保藏的稳定性。

只有考虑了这些因素，才能获得较满意的细菌浸矿效果。表3-9给出了野生T.F菌株与经过驯化的高效菌株浸出Cu/Zn混合精矿的效果对比。

表3-9　野生菌与活性菌浸出效果对比试验结果

比　较　参　数	野生菌	活性菌
每毫升矿浆中菌数	10^6	10^9
氧化 Fe^{2+} 效率/%	100	300
氧化硫化精矿细菌活性/(O_2 μL·min^{-1})	0.1	2.0～3.5
抑制细菌活性30%～40%所需 Cu^{2+} 浓度/(g·L^{-1})	1.5	15.0
抑制细菌活性30%～40%所需 Zn^{2+} 浓度/(g·L^{-1})	8.0	100
矿浆中细胞与矿物颗粒粘附达到平衡时所需时间/h	120～300	1～5

由表3-9可知，经过驯化的菌株活性比野生菌株的活性高得多。有人对一野生菌株进行驯化，其对金属离子的耐受力大为提高，结果如下：

金属离子浓度/(g·L^{-1})	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Fe
野生菌株	17	10	24

驯化菌株	120	40 ~ 50	150 ~ 170
提高倍数	7	4 ~ 5	6 ~ 7

培养对某种硫化矿的适应菌株的方法与此类似。

总之,这种方法是最常用也是最简单的一种方法。

2. 诱变育种。不同的野生 T. F. 菌株氧化硫化矿的效率不同,抵御各种极端环境的能力也不同。在自然环境下,存在大量的基因稳定、适应了具体环境因子(如硫化矿床类型、环境 pH、金属离子浓度)的突变体。变异的程序决定了自然环境下氧化速度。

虽然人们对利用遗传学方法获得优良菌株有极大的兴趣,但如何利用经典诱变育种方法来获得高效的 T. F. 菌株,尚未有详细报道,下面介绍诱变育种的基本环节。

(1)挑选优良的育种菌株。具有以下性状的菌株可作为育种菌株:

①具有很高的氧化亚铁或元素硫的活性;

②在固定培养基或滤膜上可再生生长;

③已有相当程序的变异。挑选优良的育种菌株的方法是采用平板分离法,找出符合上述性状的菌株。

(2)诱变试验。诱变即用物理或化学手段来加大细菌的突变几率。这些用来诱发突变的物质称为诱变剂。到目前为止要获得 T. F. 的突变体,可以采用以下的几种诱变剂:

①紫外线照射量为 100 ~ 160 $J \cdot m^{-2}$;

②乙烯亚胺浓度为 0.4 ~ 0.6 $g \cdot L^{-1}$,处理 1 ~ 3 h;

③N - 甲基 - N′ - 硝基 - N 亚硝基胍 0.1 $g \cdot L^{-1}$,处理 10 ~ 30 min。

后两种化学诱变剂的诱变终止方法都是大量稀释。

(3)突变菌株的检出。经诱变剂处理的菌株,可能含有所需的突变菌株,这就需要尽快将其检出。检出方法仍是平板分离法。只有那些效率提高很多而又能稳定遗传的突变菌株才是所需的突

变菌株。

由以上所述过程可见，经典的诱变育种工作量非常大，周期长。到目前为止，世界上使用的大多数菌种是驯化的野生菌。人们希望基因工程给浸矿微生物的育种带来革命性突破。

第四节　细菌计数和细菌生长特征

一、浸矿微生物生长的测定方法

（一）测量生长量的方法

（1）细胞体积的测定。将一定体积的菌悬液放在刻度离心管中；离心后观察沉淀细胞的体积。

（2）称重法。将一定量的菌液离心或过滤，得到菌体，经洗涤后即可称其湿重或干重。

（3）比浊法。使用光电比色计测菌液的透光度，或自行制作比浊管进行目测。

（4）含氮量测定。蛋白质是细胞的主要物质，含量一般比较稳定，而氮又是蛋白质的重要组分。细菌的含氮量约为原生质干重的14%，氮含量与蛋白质的关系如下：蛋白质总量 = 6.25 × 含氮量(%)。先用克氏定氮法测出细胞含氮量，然后根据公式算出生长量。

（5）DNA 含量测定。DNA 与20%的3,5－二氨基苯甲酸－盐酸溶液能显示特殊的荧光，根据这一原理测出 DNA 的含量，即可推算出细菌的总量。每个细菌平均含 DNA 8.4×10^{-14}g。

（6）生理指标测定法。有些生理指标如耗氧量或 CO_2 等代谢产物的量在一定条件下与群体生长量成正比，故可作测定生长量的指标。

（二）测量细胞数的方法

（1）直接计数法。菌液样品置于血球计数器内，在显微镜下

直接观察计数，也可以将待测样品与已知浓度的菌液或红细胞等量混合后，固定并染色，然后参照已知浓度的样品，按比例计数出未知样品的菌数。

(2)平板菌落计数法。菌液充分稀释后，取样涂布在琼脂平板上培养，最后根据长出的菌落数和稀释倍数算出样品中的活菌总数。

(3)液体稀释法。将单细胞或单孢子的悬浮液按次序逐级稀释，经过培养后，以临界生长的稀释度来推算样品中活菌总数。

上述几种方法适用于单细胞单孢子的测定。对于丝状霉菌可通过测量菌落直径或面积来衡量它们的生长速度。总之，测定生长的方法很多，实际工作中应根据研究的对象和工作条件而加以选择。

二、浸矿细菌活性的测定

细菌的活性是微生物浸矿的重要参数。在硫化矿浸出中，它表示细菌在单位时间内氧化目的矿物的量。很显然，由于浸出过程中有细菌的直接作用，加之细菌计数困难，且浸矿实际条件千差万别，故很难完全表示出细菌在单位时间内的浸出效果。目前表示细菌活性的方法很多，主要有：亚铁离子的氧化速率，CO_2 的固定速率(即吸收速率)，氧的消耗速率以及目的矿物的氧化速率等。常用方法为亚铁离子氧化速率法。

氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} 是 T. F. 的重要特征。Fe^{2+} 氧化速度快，表明细菌代谢旺盛，活性高，其他具有良好充气与搅拌功能的装置也可达此效果。

测定方法如下：抽取 25 mL 待测菌液(或矿浆)于装置中，测定其中 Fe^{2+} 浓度，然后根据测得的 Fe^{2+} 浓度值，补加 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 至 Fe^{2+} 浓度达 10 ~ 15 $g \cdot L^{-1}$，再准确测定 Fe^{2+} 浓度，这时的 Fe^{2+} 浓度即为起始浓度 C_0。

将装置置于恒温箱内充气培养 2 h，温度保持在 30 ℃，再测菌

液中 Fe^{2+} 浓度，即最终 Fe^{2+} 浓度 C_{fc}。细菌活性可使用下式计算：

$$A = (C_0 - C_f)/2$$

式中　A——测得的细菌活性，$g \cdot (L \cdot h)^{-1}$；

C_0——起始 Fe^{2+} 浓度，$g \cdot L^{-1}$；

C_f——最终 Fe^{2+} 浓度，$g \cdot L^{-1}$。

对固定化细菌的活性，亦可用与上面公式类似的方法测定。

三、微生物生长特征曲线

在适宜的液体培养基中将少量的单细胞微生物接入，并在适宜的条件下进行培养，结果会怎么样呢？通过定时取样测定细胞数量，发现微生物的生长速度不是始终如一，而是会随时间而有规律地变化。如果以培养时间为横坐标，以菌量的对数值或生长速度为纵坐标作图，可获得图 3－1 的曲线，称为生长曲线。这条曲线刻画出了单细胞微生物在单次培养条件下从生长繁殖开始到凋亡全过程的动态变化规律。

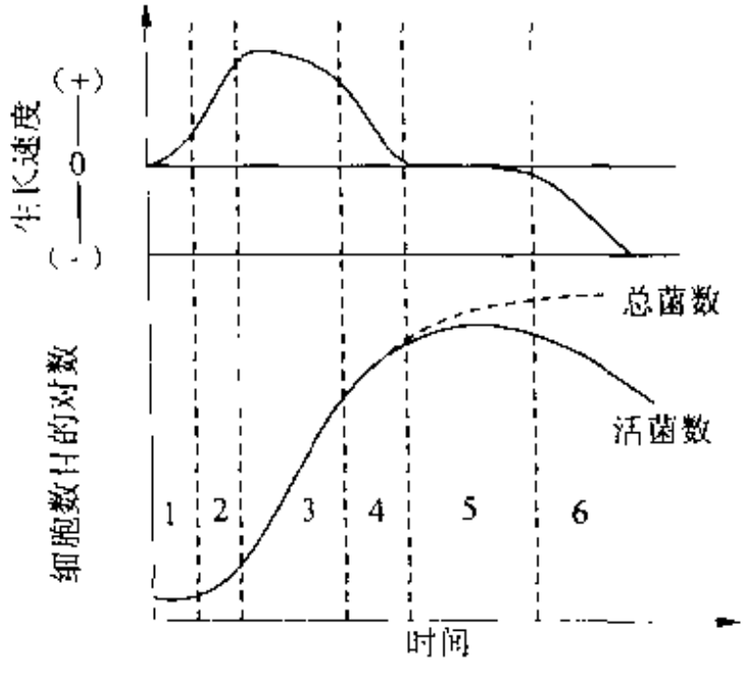


图 3－1　细菌生长曲线

1，2—延迟期；3—对数期；4，5—恒定期；6—凋亡期

测定细菌的生长曲线对于掌握细菌生长规律很重要。通过生长曲线可以知道细菌在哪个时期活动并代谢活跃，哪个时期衰老而濒于死亡。这样可根据需要选择不同时期的菌种，如以快速氧化 Fe^{2+} 为目的，则可收集对数期的细菌；若保存菌种，最好取稳定期菌。

测生长曲线的关键是测量细菌数量，可用前述的方法测量。

根据微生物生长速度的不同，可将菌体生长划分为 4 个时期，如图 3－1 所示。

（一）延迟期

延迟期又称调整期、停滞期或延缓期。在这一时期内生长速度近乎于零，细菌数几乎不变。处于延迟期细胞的特点是代谢活跃，表现为胞内 RNA 含量增高，原生质嗜碱性加强，对氧的吸收、CO_2 释放以及脱氨作用也很强，容易产生各种诱导酶，外观表现为细胞粗长。此时的细胞对外界不利因素的影响较敏感。

延迟期的长短受多种因素的影响，但主要和菌种的遗传特性、菌龄以及移种前后所处的环境有关。延迟期短的只有几分钟，长的达几个小时。延迟期太长不利于工业生产，因此应尽量设法缩短延迟期。常用的措施有增加接种量，采用最适菌龄（即处于对数期的种子），以及在种子培养基中加入发酵培养基的某些成分，使细菌加快对发酵过程的适应。

（二）对数期

对数期又称指数期，此生长期最显著的特点是细菌细胞数目以稳定的速率按几何级数增加。细胞代谢最活跃，繁殖最快。在对数生长期，根据细胞增加的总数可以计算出细胞每分裂一次所需的时间（代期，以 G 表示，亦称菌数倍增时间）、单位时间内繁殖的代数（即生长速率，以 R 表示）。

设对数期 t_1 时刻的菌数为 N_1，由于它是二等分裂值，故经过 n 次分裂后 t_2 时间的菌数 $N_2 = N_1 \cdot 2^n$ 于是有：

$$\lg N_2 = \lg N_1 + n\lg 2$$

所以繁殖代数：

$$n = (\lg N_2 - \lg N_1)/\lg 2 \tag{3-1}$$

因为代期

$$G = \frac{t_2 - t_1}{n} \tag{3-2}$$

(3－1)式代入(3－2)式

$$G = \frac{(t_2 - t_1)\lg 2}{\lg N_2 - \lg N_1} \tag{3-3}$$

根据定义，生长速率

$$R = \frac{n}{(t_2 - t_1)} \tag{3-4}$$

所以

$$n = R(t_2 - t_1) \tag{3-5}$$

将(3－5)式代入(3－2)式

$$G = \frac{1}{R} \text{或} R = \frac{1}{G} \tag{3-6}$$

假定 t_1 时间的细胞数为 10^5 个/mL，经 600 min 培养后 t_2 时间的细胞数达 10^{11} 个/mL，那么按上述公式可算出：

繁殖代数 $n = (\lg N_2 - \lg N_1)/\lg 2 = 20$(代)

代期 $G = \dfrac{(t_2 - t_1)\lg 2}{(\lg N_2 - \lg N_1)} = 30(\text{min}) = 0.5(\text{h})$

生长速率 $R = \dfrac{n}{t_2 - t_1} = 2$(代/h)

处于对数期的微生物，个体形态和生理特性比较一致，生长快，代期短，是发酵生产的良好的种子，也是研究菌株代谢的良好材料。

(三)恒定期

恒定期又称稳定期或最高生长期，此时菌量最多。整个培养物中活细胞总数处于动态平衡，即新增殖的细胞与死去的老细胞数几乎相等，因此外表看上去这时的生长速度趋于零。

细菌细胞为什么不能按对数期的高速度无限地生长呢？这是

由于营养的物质消耗，有害产物累积，以及 pH 值、氧化还原电位等物化条件不适宜所致。恒定期的微生物在数量上达到了最高峰。因此，在以获取菌体为目的的生产中，恒定期是最佳的收获期。菌体的总产量与所消耗的营养物质之间有一定关系，称之为产量常数（Y）。Y = 菌体总生长量/消耗营养物质总量。Y 值的大小表明了该微生物同化效率的高低。稳定期的细胞内开始积累肝糖、脂肪粒等贮藏物。大多数芽孢菌在此阶段形成芽孢。这时期也是积累代谢产物的重要阶段。生产上常通过补料、调整 pH、调温等措施来延长稳定期，以积累更多的发酵产物。

（四）凋亡期

继恒定期之后，细胞死亡速度超过繁殖速度，群体中活菌总数逐渐下降，出现“负生长”。到了最后一段时间，活菌按几何级数下降，有人称它为“对数死亡”阶段。到了衰亡期，细胞内含颗粒更明显，液泡出现，有的菌体开始自溶，并释放出一些产物，如氨基酸，酶或抗生素等。

认识和掌握细菌生长曲线和生长规律，不仅对指导浸矿生产具有很大的意义，而且对科学研究也是十分必要的。以上介绍的典型生长曲线，主要适合于细菌、酵母等单细胞微生物，包括适合于 T. F. 在 9K 培养基的生长情况。另外有关丝状微生物生长规律的研究报道还比较少，在此不多叙述。

思考题

1. 矿业微生物的涵义是什么？

2. 矿业微生物的应用有几种方法？

3. 矿业生产中常用哪几种微生物？

4. 什么是矿业微生物？什么是培养基？配制培养基的原则是什么？

5. 怎样做好浸矿微生物的采集、分离、培养及保压？

第四章　微生物浸矿基本理论

本章将阐述微生物浸矿基本原理，微生物浸矿动力学以及影响微生物浸矿的主要因素。

第一节　细菌浸矿基本原理

自20世纪50年代发现浸矿微生物以来，经过多方面的研究和浸矿实践（特别是近10年），对微生物浸矿过程的规律和作用原理已基本了解，但许多学者对此问题的解释，尚有四种说法：第一种认为细菌不对矿物及矿石中的有用组分直接起作用，有用组分的浸出是通过纯化学反应进行的，称为间接作用理论；与此相反的另一种说法是，细菌本身对矿物及矿石中的有用组分起直接作用，称为直接作用理论；第三种叫复合作用理论，即微生物浸矿是上面两种作用相结合的浸矿过程；第四种叫破硫膜作用理论。这里应当指出，由于微生物浸矿主要是指氧化铁硫杆菌（T.F）等自养细菌的浸矿，所以一般把微生物浸矿叫做细菌浸矿。现将细菌浸矿所涉及的一些主要反应过程及各主要研究者所认可的反应机理介绍如下：

一、纯化学反应浸出理论

氧化硫硫杆菌，聚硫杆菌等具有使元素硫氧化的能力，在溶浸液中生成硫酸。氧化亚铁铁杆菌、氧化亚铁硫杆菌等都是具有把$FeSO_4$氧化成$Fe_2(SO_4)_3$的能力，使溶浸液中的$Fe_2(SO_4)_3$含量大大增加。如前所述，H_2SO_4溶液及$Fe_2(SO_4)_3$溶液为含铀矿物浸出及其他矿物浸矿中普遍使用的有效浸矿剂。但通常依靠自然

氧化所生成的 H_2SO_4 及 $Fe_2(SO_4)_3$，其速度是极其缓慢的，若有各种细菌参与时，则像用了触媒似的，反应速度加快了。下面以细菌参与多种金属硫化物构成的矿石中作用为例进行说明，一般这类矿石都含有黄铁矿（FeS_2），这种矿石在无细菌参与下仅在有氧及水存在的情况下缓慢地被氧化，生成 $FeSO_4$ 及 H_2SO_4。

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

在有细菌参与情况下，能很快地把硫酸亚铁氧化生成 $Fe_2(SO_4)_3$。

$$4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

生成的 $Fe_2(SO_4)_3$ 对金属硫化矿物起作用，把有用组分以硫酸盐的形式溶解出来。例如将 U(Ⅳ)氧化为 U(Ⅵ)，将辉铜矿氧化成硫酸铜，则

$$UO_2 + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow UO_2SO_4 + 2FeSO_4$$

$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S$$

黄铁矿和 $Fe_2(SO_4)_3$ 发生反应生成 $FeSO_4$ 及 H_2SO_4：

$$FeS_2 + 7Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O \longrightarrow 15FeSO_4 + 8H_2SO_4$$

再由细菌使以上三个反应式生成的 $FeSO_4$ 氧化生成 $Fe_2(SO_4)_3$：

$$4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 \longrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

这样，反应在溶浸液中反复产生，浸出作用不断进行。如果在溶浸液中有细菌存在，反应生成元素可以被这种细菌氧化，生产出更有益于浸出的 H_2SO_4 溶浸液：

$$2S + 3O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{细菌}} 2H_2SO_4$$

二、细菌直接作用理论

持细菌浸矿直接作用观点的认为：细菌不依赖于 Fe^{3+} 的触媒作用而直接浸出不含铁的矿物，如铜蓝、辉铜矿、黝铜矿、辉锑矿和雄黄。这一现象还可以通过照片清楚地观察到硫结晶体被细菌浸

蚀的痕迹。因此，所谓细菌直接浸出是指细菌与矿物表面接触，将金属硫化物氧化为酸溶性的二价金属离子和硫化物的原子团。

在有水和空气（氧气）存在的情况下，在氧化铁铁杆菌、氧化硫硫杆菌以及氧化铁硫杆菌等细菌及其复合细菌的作用下，许多金属硫化矿会发生如下直接浸出反应：

（1）黄铁矿（或者含金黄铁矿）

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{细菌}} 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\text{细菌}} 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

（2）毒砂

$$2FeAsS + 3H_2O + 13/2O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} 2H_3AsO_4 + 2FeSO_4$$

（3）黄铜矿

$$CuFeS_2 + 4O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} CuSO_4 + FeSO_4$$

（4）铜蓝

$$CuS + 2O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} CuSO_4$$

（5）硫砷铜矿

$$4CuAsS + 6H_2O + 13O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} 4H_3AsO_4 + 4CuSO_4$$

（6）砷钴矿

$$4CoAsS + 6H_2O + 13O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} 4H_3AsO_4 + 4CoSO_4$$

（7）闪锌矿

$$ZnS + 2O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} ZnSO_4$$

（8）辉钼矿

$$MoS_2 + 3O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{细菌}} H_2MoSO_4 + H_2SO_4$$

（9）辉锑矿

$$Sb_2S_3 + 6O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} Sb_2(SO_4)_3$$

（10）硫化锡矿

$$SnS + 2O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} SnSO_4$$

(11)元素硫

$$2S + 3O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{细菌}} 2H_2SO_4$$

(12)锰矿物

铜蓝和辉铜矿等可以加速 T. F. 浸出锰矿物的速度,反应如下:

$$MnO_2 + Cu_2S + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{细菌}} CuS + Cu(OH)_2 + MnSO_4$$

$$4MnO_2 + 4CuS + 6O_2 + 2H_2O + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{细菌}} Cu_4SO_4(OH)_6 + 4MnSO_4$$

(13)稀有金属镓和锗的硫化矿

$$Ga_2S_3 + 6O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} Ga_2(SO_4)_3$$

$$Ge_2S_3 + 6O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} Ge_2(SO_4)_3$$

细菌浸矿过程中由于存在 $Fe_2(SO_4)_3$,通过 Fe^{3+} 的氧化作用上述许多反应也能发生,所以很难说明反应是由细菌直接作用的。要证明细菌能够直接氧化金属硫化矿,须排除 Fe^{3+} 的氧化作用。萨顿(Sutton)等人(1963)和邓肯(Duncan)等人(1964)都曾证明:在无 Fe^{3+} 条件下,通过显微镜观察,细菌可以浸出辉铜矿和铜蓝。有人用纯的人造铜蓝(CuS)进行细菌浸出研究,通过显微镜观察,发现细菌是吸附在被侵蚀的矿物表面,在细菌浸出过的 CuS 晶格表面也有明显侵蚀的痕迹。还有人用细菌侵蚀元素硫,在硫的表面也有明显侵蚀的痕迹,细菌氧化硫的反应如以上所示,如果没有细菌,这样的反应是很难发生的。

有人用细菌和 Fe^{3+} 对比浸出辉铜矿(Cu_2S),发现二者的反应产物不同,Fe^{3+} 氧化产生元素硫,反应如下:

$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S$$

而细菌氧化则不产生硫,反应如下:

$$Cu_2S + H_2SO_4 + 5/2O_2 \xrightarrow{细菌} 2CuSO_4 + H_2O$$

邓肯等人证明：氧化铁硫杆菌对硫的氧化作用比对 Fe^{2+} 氧化慢得多，但在用该菌浸出铜的硫化矿时并未看到元素硫积累，说明细菌在氧化硫化矿的同时将产生的元素硫及时氧化掉了。因为在浸出当中，发现细菌首先附在矿物表面，如果细菌只能氧化 Fe^{2+}，它应当存在于溶液之中，而当溶液中出现大量细菌时，浸出反应已经完成了。

有的研究者用细菌浸出高品位的黄铜矿时发现：用含 Fe^{2+} 的 9K 培养基浸出时，细菌生长很旺盛，但黄铜矿的浸出速度反而不如无 Fe^{2+} 时快。在培养基中加作为细菌能源的 Fe^{2+}，反而不利于黄铜矿的浸出，此现象也说明，黄铜矿的溶解，与其说是硫酸高铁化学氧化的作用，还不如说是由细菌直接对黄铜矿浸蚀的结果。

科兰斯(Corrans)等人用人工合成的已知组成的铜蓝和辉铜矿研究了细菌浸出的作用机理，发现有菌与无菌条件下铜蓝的浸出速度相差很大，铜蓝细菌浸出效果很好，无菌时效果很差，基本上没有浸出来。

由于浸出环境中没有 Fe^{3+} 及其他氧化剂，所以浸出作用只能是由细菌引起的，在浸出期间酸耗等于零。矿物 CuS 与 S 被等速浸出，反应如下：

$$Cu + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \xrightarrow{细菌} Cu^{2+} + H_2O$$

$$S + \frac{3}{2}O_2 + H_2O \xrightarrow{细菌} 2H^+ + SO_4^{2-}$$

总反应：　$CuS + 2O_2 \xrightarrow{细菌} CuSO_4$

用磨光的人造铜蓝进行同样浸出试验，用显微镜观测和电子探针分析表明：细菌浸出在整个矿物表面发生，浸出后矿物表面的化学组成未发生变化，说明浸出中没有转化为其他硫化物的中间过程，也没有产生元素硫。CuS 浸出的电化学反应如下：

$$CuS \longrightarrow Cu^{2+} + S + 2e^- \qquad \text{阳极反应}$$

$$2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \longrightarrow H_2O \qquad \text{阴极反应}$$

在研究中除分析矿物的浸出的速度外，还应用了电子探针和电位测量技术。静电位测定显示出细菌在阴极表面的去极化作用，细菌直接氧化了矿物晶格中的硫，所以在浸出中没有产生元素硫（见图 3－1）。细菌代谢过程中产生的氧化型酶（Oxide type enzyme）催化了矿物表面的阴极反应，因而促进了总的反应过程。所以说铜蓝的细菌浸出过程是受细菌直接作用机制控制的。除铜蓝外，煤炭中的细菌脱硫即对黄铁矿，陶土的细菌除铁都是细菌直接作用的实例。

三、微生物浸矿复合作用理论

微生物浸矿复合作用理论是指在细菌浸出过程中，既有细菌直接作用，又有通过 Fe^{3+} 氧化的间接作用；有时以直接作用为主，有时则以间接作用为主，但两种作用都不可排除，这是迄今为止绝大多数研究者都赞同的细菌浸矿机制。实际上，大多数矿石总会多少存在一些铁的硫化矿，所以浸出时 Fe^{3+} 的作用不可排除，上面提到黄铁矿浸出，就是两种机制同时存在的例子。

再如铜蓝可以被细菌直接氧化浸出，反应如下：

$$CuS + 2O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} CuSO_4$$

另一方面因为多金属硫化矿构成的复杂铜硫化矿中，一般都存在黄铁矿，黄铁矿在细菌作用下生成 H_2SO_4 和 $Fe_2(SO_4)_3$，从而构成铜蓝的间接反应如下：

$$CuS + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow CuSO_4 + 2FeSO_4 + S$$

以上两个反应的区别是：直接作用不产生元素硫，而间接作用产生硫和 Fe^{2+}，所生成的硫又被细菌氧化为硫酸，减少了细菌浸矿过程所需的硫酸用量，从而降低了浸矿成本。

其他许多矿物的细菌浸矿，一般只要这些矿物与黄铁矿共生，

就会同时存在直接浸矿作用和间接浸矿作用，问题只是何种作用占主导地位。

四、破硫膜作用理论

在浸矿过程中，矿石块表面覆盖着硫的薄膜，阻碍了溶浸液与矿石块表面的直接作用，若有细菌存在可以将硫膜氧化和破坏，使浸出得以继续进行。

第二节　微生物浸矿的动力学研究

微生物浸矿过程，既包括微生物生长繁殖及矿物之间的生物化学反应，也包括微生物浸矿与矿物之间的化学反应，影响这些反应过程之间的因素，有的相互统一，有的则相互矛盾和抵触。增加浸出过程的通气量和适当提高搅拌速度，对各反应过程都有利。但通气量特别是搅拌速度也是有个限度，否则不利于细菌浸出。另一方面，有利于矿物浸出化学反应的温度和酸度，却不一定对细菌生长有利，这是一个辩证的过程。相对于矿物浸出化学反应来说，细菌生长繁殖过程是个缓慢的过程，因此细菌浸出反应的总反应过程速度受细菌生长速度控制。

从试验和生产实践中我们知道，细菌浸出速度和浸出介质中细菌和浓度成正比，细菌浓度越高浸出速度越快。细菌生长繁殖速度受环境因素控制，由细菌生长特征曲线可知，细菌在对数生长期的曲线斜率为细菌生长率μ（μ为单位时间、单位体积内的细菌增长量）。当环境的通气量与其他条件固定时，生长率与培养基中某一组分浓度的关系如图4－1所示。

该曲线可表示为如下关系式：

$$\mu = \frac{\mu_m C}{K_S + S}$$

式中　μ——最大生长率；

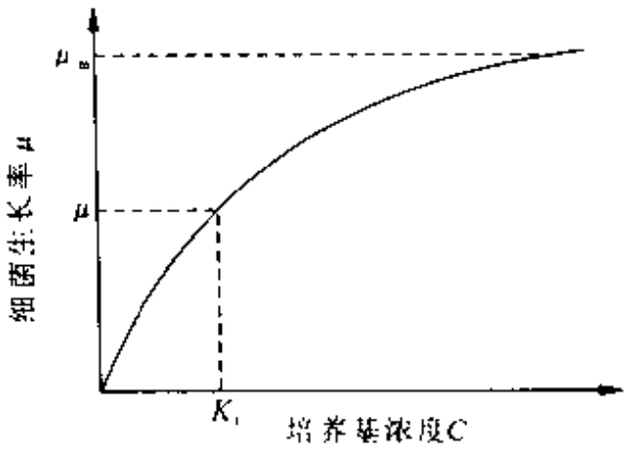


图4-1 细菌生长率μ与培养基浓度C的关系

C——培养基浓度；

K_S——常数(最大生长率一半时的培养基浓度)。

在矿物微生物浸出环境中，细菌从矿物取得营养，矿物好比是固体培养基，可取矿物的表面积为培养基浓度C。当连续培养达到稳定状态时，细菌生长繁殖和培养基消耗达到平衡，在此状态下可得到如下关系式：

$$dN/dt = \mu N - DN = 0$$

$$dC/dt = DC_f - DC - \mu N/Y = 0$$

式中 N——细菌浓度，$g \cdot L^{-1}$；

D——稀释率(新培养基添加率或旧培养基流出率)；

C_f——流入液体培养基的浓度；

C——培养基的浓度；

Y——每消耗1 g培养基所产生的细菌数。

由以上关系可知$\mu = D$，单位时间内细菌产量为：

$$DN = DY(C_f - K_s D/\mu_m - D)$$

由于细菌浸出速率和细菌产量成正比，则此时培养基的消耗率η为：

$$\eta = \frac{C_f - C}{C_f} = (C_f - K_s \frac{D}{\mu_m - D})/C_f$$

由以上两式可以看出，稀释率D越低，培养基在容器内停留

时间越长，则培养基的利用率越高。如果在此设备中进行连续细菌浸出，则浸出剂的消耗率越高，得到的浸出液金属浓度越高。相反，如果稀释率越高，则菌液流出量越大，但细菌浓度较低。如果用于浸出，浸出液金属浓度也较低。为取得更理想的细菌培养或者浸出效果，在实践中要采用适当的稀释率，以控制细菌的产率和浓度以及理想的浸出速率。

当浸出矿石的品位较高、粒度较细时，相当于为细菌提供充分的培养基，此时氧气的供应量就成为细菌产量或矿石中金属浸出量的限制因素，因此可引出如下关系式：

$$dx/dt = a(C^* - C) - qN$$

式中　x——培养容器或浸出设备中溶解氧的浓度；

C^*——同样温度下氧的饱和溶解度；

q——细菌耗氧率，$mL \cdot (g \cdot h)^{-1}$；

N——细菌浓度；

a——常数，和传质系数有关。

在细菌连续矿石搅拌浸出条件下，x 存在最佳值，上式中的其他项 C^*、q、N 都是固定的，所以要取得充分的供氧量和理想的溶解氧浓度 x，只有改变常数 a。由上式可看到，供气量与 a 成正比，而 a 值与传质系数有关，传质系数越大，a 值越大。要提高传质系数，应使供气的气泡细小，进入容器液体时气体要充分散开，尽量减小传质边界的厚度，提高气液混合的湍流度。在堆浸条件下，提高供气量的有效办法是采用喷淋方式布液，间接地周期性地向矿堆注入浸出剂，使矿石堆内保持良好的透气和通畅的渗透性。

第三节　影响微生物浸矿过程的因素

金属矿物的微生物浸出过程和矿物的化学浸出过程有所不同，微生物浸出是一个更复杂的反应过程，在这个过程中既有细菌生长繁殖和生物化学反应，又有浸出剂和矿物的化学反应。由于

细菌生长繁殖速度比矿物化学浸出反应慢得多，所以细菌的生长状态是整个细菌浸出过程的控制环节。

影响细菌生物生长、繁殖、浸矿的因素很多，以下分微生物因素、物理化学因素和工艺技术因素及其他四大类进行讨论。

一、微生物因素

影响细菌浸矿的微生物因素有：菌种、培养基、细菌的适应性及有害组分等。

（一）菌种

不同的细菌对矿物的氧化和浸矿作用是不同的。因此，根据矿石矿物类型培养所需细菌是至关重要的。目前，用于浸矿的细菌主要是氧化铁硫杆菌（T. F.），但是，在自然界或人为的细菌浸矿过程中参与生化反应的可能还有其他菌种，如氧化亚铁微螺菌（Lep - tospirillum ferrooxidans）、氧化硫硫杆菌和嗜酸硫杆菌（Thiobacil - lus acidophilus）[凯利（Kelly）等，1979]。因此，实际运用中，菌液是各种细菌的混合液，但重要的是通过控制条件，使主要细菌能在微生物浸矿过程中占统治地位，如当介质 pH < 1.0 时，氧化亚铁微螺菌有可能占统治地位，而 T. F. 的生长受到限制[诺里斯（Norris），1983]。

（二）细菌的适应性

所选的细菌，如氧化铁硫杆菌能否有效地对矿石如金矿发生微生物氧化作用，还决定于它对这种矿石的适应性。特别是当矿石中含有毒砂和辉锑矿等有害矿物和杂质时，细菌的适应就显得十分重要，必须花较长时间培养增强细菌的适应性。具有较强适应能力的细菌能将微生物氧化过程大为缩短（L. Eltich，1992）。

因为浸矿细菌浓度随适应时间的延长而增加，见表 4 - 1，所以细菌吸附到硫化矿物表面上的速度加快，因此，反应速度增大。所有硫化矿物的氧化率随细菌适应时间的延长而增大。氧化浸出金和银，回收率分别从细菌未适应时的 47.3% 和 75.5% 增加到适

应 12 个星期时的95.6%和98.02%。

表 4-1　细菌的适应时间对细菌浓度的影响

适应性时间(周)	0	4	8	12
平均细菌浓度/(细菌个数·mL^{-1})	10^6	2×10^7	10^9	10^{10}

(三)培养基的成分及氧和碳

浸出介质中必须含有足够数量的供细胞生长所需的养料,例如:氮、硫酸盐(如钾盐)、磷酸盐、镁、钙和其他微量元素。此外,还需从空气中摄取 O_2 和 CO_2。

1. 氮。氮由氨盐供给,是浸矿细菌最重要的养料之一,用于蛋白质和铁酸的合成。研究证明,在供给足够 CO_2 的情况下,培养基的各种营养中,只有氮对微生物浸矿效果影响明显。

2. 磷。磷(以磷酸盐形态存在)不仅在能量转移时需要,而且是 Fe^{2+} 在细胞外壁氧化时所不可缺少的。在其他营养成分供应充足时,磷酸盐浓度是浸出速率的限制因素。有人用细菌浸出黄铜矿证明,当磷酸盐含量为 15 mg·L^{-1} 时,可得到最大浸出速率,而浓度为 69 mg·L^{-1} 时浸出速率最高。

另外,磷矿石中的磷灰石矿物可以作为磷酸盐的来源。此外,磷酸氢二钾和磷酸二氢钾常常作为缓冲剂,但在浸矿时,它们往往不能成为缓冲剂,因为生化反应常常产生大量的酸。

由于多数矿石中都含有磷酸盐,所以浸出时可以不加或少加磷酸盐。

3. 能源。除提供细菌所需的营养外,还要提供细菌进行代谢活动所需的能源。浸矿细菌的能源主要是 Fe^{2+} 和 S 或已被还原的硫化物,在培养细菌时可以适当加入这些物质。硫除供给合成蛋白质硫基氨基酸外,细菌氨化 Fe^{2+} 也需要 SO_4^{2+},但是,硫酸盐浓度不能太高,一般超过 12 g·L^{-1} 后会阻止铁的氧化。

4. 氧和 CO_2。浸矿细菌一般是需氧微生物,氧的供给量会影响到铁的氧化速度和金属的提取率,有人作过测定,细菌生长中实

际消耗的氧，比水中溶解的氧多两个数量级，所以仅靠自然溶解在水中的氧远远不能满足细菌生长的需要，再加上溶液中氧的利用率很低，只有百分之四五，所以必须保持氧浓度在 0.29 mg·L^{-1} 以上(35 ℃)，有的资料报道氧的临界浓度可以低至0.1 mg·L^{-1}。此外，有资料报道：氧化 1 t 矿石需要 2 t 氧气，不论是处理原矿还是精矿，消耗量都相同。为使难浸矿石或精矿氧化快，要求氧的传递速度快。为保持适当的氧溶解浓度，矿浆必须充分搅拌。

在细菌堆浸中，提供什么样的供气条件一般要通过试验确定。此外，也可以用测定溶液中细菌浓度的办法比较通气效果的好坏。

在实际浸出作业中，溶液中通气的速度通常为 0.06 ~ 0.1 m^3·(m^3·min)$^{-1}$。一般情况下空气中的 CO_2 是可以满足细菌需要的，但有时为加快细菌繁殖速度，在空气中补加 1% ~5% 的 CO_2。

(四)有害组成和抑制组分

如果硫化矿中含有大量的黄铁矿和毒砂时，在微生物浸矿过程中会产生大量各种可溶性物质，例如 Fe^{2+}、Fe^{3+}、As^{3+}、As^{5+} 以及高浓度的 H_2SO_4。此外，还含有许多可溶性微量元素和其他物质。当这些物质和元素的浓度超过细菌能忍耐的程度，细菌将会中毒，其生长繁殖将受到抑制，据有关资料报道：经驯化后的细菌可以忍耐有害组分的浓度(g·L^{-1})为：As^{3+} + As^{5+} 15，Zn^{2+} 119，Ni 72，Co 30，Mn^{+} 40，VO_8 12，Cu^{2+} 56 和 Fe^{2+} 160，Ca^{2+} 4.9，Mg^{2+} 2.4。

某些金属的盐类对细菌的影响如表 4 -2 所示，由此表数据可以看到 F^- 对细菌氧化 Fe^{2+} 的能力抑制最明显，每升含 300 mg 氟离子就可以百分之百地抑制细菌对 Fe^{2+} 的氧化能力

(五)铁离子

在细菌生长环境的各种金属离子当中，铁离子是特别值得一提的。低价 Fe^{2+} 是氧化铁硫杆菌的能源，细菌将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 而获得能量，Fe^{3+} 又是金属矿物的氧化剂。Fe^{3+} 氧化金属矿物后被还原为 Fe^{2+}，细菌又将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}，此氧化还原过程不断

地反复进行，所以在浸出矿浆中同时存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+}，并且它们是浸出矿浆的电位和酸度的重要影响因素。

表 4-2　某些盐类对微生物的影响

盐类	浓度/(mol·L^{-1})	抑制氧化 Fe^{2+} 的能力/%
NaCl	0.2	0
	0.5	50
	1.0	90
KCl	0.2	0
	0.5	0
	1.0	90
Na_2SO_4	2.0	0
K_2SO_4	2.0	0
$Al_2(SO_4)_3$	1.0	0
$MnSO_4$	1.0	0
$NaNO_3$	0.35	0
	0.6	40
	0.8	100
NH_4NO_3	0.3	30
	0.8	100
NaF	3×10^{-4}	0
	1.7×10^{-3}	30
	6.7×10^{-3}	100

《The Chemistry of Aqueous Iron》一书对水溶液中铁的行为作了较全面的论述。水中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 都可形成一系列不同形式的离子化合物。在有氧条件下，在热力学上 Fe^{2+} 不稳定，会被氧化为 Fe^{3+}，反应如下：

$$2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + H_2SO_4 = 2Fe^{3+} + H_2O$$

在酸性介质中反应式为：

$$2FeSO_4 + \frac{1}{2}O_2 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

以下反应在常温条件下不易发生，当有细菌存在时，反应却以相当快的速度进行，并且反应是放热的，为细菌生长提供能量。

高价铁的浓度主要受铁的氢氧化物溶解度控制，随溶液 pH 变化，Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 可生成不同形式的沉淀物。

如果浸出时培养基中不加 Fe^{3+}，矿石中的黄铁矿受细菌氧化也会生成 Fe^{3+}，当 pH > 2 时，也会生成沉淀，但这时的沉淀物为 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$（氧化铁凝胶），是一种非结晶的胶状沉淀物，该沉淀物以类似悬浮物的形状附于矿石表面，不妨碍细菌与矿物接触，所以不影响细菌浸出过程。

3 价铁在水溶液中的溶解度有限，且与溶液的 pH、温度及其他离子存在情况有关。当 Fe^{3+} 的浓度超过它的溶解度或者溶液的 pH 时，部分 3 价铁开始水解而达成新的平衡，反应如下：

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+$$

这个反应对溶液有缓冲作用，水解反应还有以下平衡反应：

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

$$2[Fe(H_2O)_5OH]^{2+} \rightleftharpoons [Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+} + 2H_2O$$

以上三式的平衡是缓慢达到的，已沉淀的铁盐，特别是老化后的沉淀，再重新溶解是困难的。

矿石堆浸时可以看到，当浸出液通过矿石以后，流出液中总的含铁量往往下降了，因而妨碍矿石继续溶解，也有可能堵塞矿堆中的空隙，使矿堆渗透性变差，也许还会造成短路。可以用适当提高溶液酸度的办法来防止产生铁沉淀，为此浸出过程的酸度应控制在 pH < 2，最好是 pH 1.5 左右。有时也可以采用适当减少溶液浓度的办法控制铁沉淀现象。一般认为细菌浸出剂中需要有 Fe^{3+}，但过量 Fe^{3+} 对浸出过程反而不利。有人研究 Fe^{3+} 浓度对铜浸出率的影响时，发现当 Fe^{3+} 浓度高于或低于 0.3 $g \cdot L^{-1}$ 时，Cu 的浸出率达到最大值，为 72%；当 Fe^{3+} 浓度高于或低于 0.3 $g \cdot L^{-1}$，Cu 的细菌浸出率则迅速下降；当 Fe^{3+} 浓度为 0.005 ~ 0.09 $g \cdot L^{-1}$，Cu 的浸出率只有 13% 左右。总之，要根据实际情况控制浸出剂

的铁浓度，Fe^{3+}浓度的通常变化范围为0.5～10 g·L^{-1}。

二、物理化学因素

细菌浸矿物理化学因素主要包括pH值、温度，氧化还原电位等。

（一）pH

不同的细菌对pH有不同的适应范围。因此，在生化过程中要控制好pH，才能使所需要的细菌大量繁殖而使生化过程有效进行。如金精矿含有大量黄铁矿，在微生物氧化过程中会产生大量硫酸而导致pH降低，有可能低于氧化铁硫杆菌的正常生长范围（pH＜1.0），这时需要加入石灰或其他碱性调整剂以保持合适的pH范围。而在反应的初级阶段则需加硫酸使反应体系的酸度保持在pH 2左右。含金原矿中所含有黄铁矿相对少得多，因此，在微生物氧化过程中单凭氧化黄铁矿产生的硫酸有可能还不能保持足够低的pH，这时需加入适当的硫酸，以防止pH＞2.2而产生3价铁的沉淀物。所以对含金原矿石是否能用微生物来进行氧化预处理，硫化物产生的酸与矿石碱性组分耗酸的比例，是一个非常重要的必须考虑的因素。

pH给微生物生长带来不利的影响，主要表现在以下3个方面：

（1）pH的改变会引起微生物表面电荷的改变，进而影响它们对营养物质的吸收；

（2）pH的改变会影响培养基中有机化合物的电离，改变它们渗入微生物细胞的难易程度，因为大多数非离子状态化合物比离子状态化合物更容易渗入微生物的细胞。

（3）pH的改变会影响酶的活性，从而影响微生物细胞内的生物化学过程的正常进行。

（二）温度

温度是影响细菌生长的最重要的因素之一。它对细菌的影响

表现在两个方面:一方面随着温度的上升,细胞中的生物化学反应速度加快;另一方面温度上升到一定程度,开始对机体产生不利影响,如温度继续提高,细胞功能急剧下降甚至死亡,从而影响浸矿过程。

微生物可生长的温度范围较广,已知微生物在 -10 ~ 95 ℃均可生长,但每一种微生物只在一定的温度范围内生长。各种微生物有其最适宜的生长温度、最高生长温度与最低生长温度。随着温度的下降(从最适生长温度下降到最低生长温度),微生物的生长速率也随着下降,处于最低生长温度下的微生物的生长速率随温度升高而增加,达到最适生长温度时,生长速率最快,温度如再上升,达到最高生长温度时,微生物生长速率则显著下降。一旦超过最高生长温度,微生物不仅不能生长而且出现死亡。各种微生物的最低、最适、最高温度也因环境条件不同而变化。

微生物按其生长温度不同,大致可以分为 3 类,即低温微生物(15 ~ 18 ℃),中温微生物(20 ~ 40 ℃)和高温微生物(45 ~ 50 ℃以上)。浸矿微生物一般属于中温微生物,不过人们正在研究高温浸矿微生物、以便浸矿工艺更加简单、成本更低。据报道,国外有人培养出一种耐热硫杆菌(Sulpholopus),可以耐受 60 ~ 80 ℃的高温,还有人培养出一种中等耐热的硫杆菌,可以耐受 40 ~ 50 ℃的温度,试验证明耐热菌浸出金属硫化物精矿,效果要比氧化铁硫杆菌好,浸出铜矿、金矿、铀矿等矿石的 T. F.,最适合生长的温度一般认为 35 ℃,在生产实践中比较理想的是控制在 34 ~ 39 ℃之间(有的资料报道为 30 ~ 32 ℃)。值得注意的是,该生化反应是放热反应,因此在生产实际中热量积累可能超过 T. F. 最适生长温度,从而影响 T. F. 的生存。热量积累的程度主要取决于矿石中硫化矿(如黄铁矿、含铜硫化矿、毒砂等)的含量、氧化程度、氧化速率以及矿浆浓度等因素。为使反应系统保持在最佳温度范围内,在某些情况下,反应系统需要有冷却装置来控制温度;相反,若矿

石中硫化矿物含量太少，则反应系统可能需要加温装置。

（三）氧化还原电位

氧化还原电位（E_h）对微生物生长有明显影响。氧化环境具有正电位，还原环境具有负电位。矿浆中 E_h 与氧分压有关，也受 pH 的影响。pH 低时，氧化还原电位高；pH 高时，氧化还原电位低。通常以 pH 为中性时的值表示，E'_h 就是指在 pH 为 7 时的氧化还原电位。自然环境中，氧化还原电位的上限是 $E_h = 0.82$ V，这时在环境中存在高浓度 O_2；而没有利用 O_2 系统时的情况，下限是 $E_h = -0.42$ V，则是一个富于 H_2 的环境。

各种微生物所要求的 E_h 值不一样，一般好氧性微生物在 E_h 值 +0.1 V 以上均可生长，以 E_h 值为 +0.3 ~ 0.4 V 时为适合。厌氧性微生物只能在 E_h 值低于 +0.1 V 以下生长。兼性厌氧微生物在 +0.1 V 以上时进行好氧呼吸，在 +0.1 V 以下时进行发酵。

在微生物生长过程中可以改变浸矿矿浆的氧化还原电位。如微生物借代谢作用产生还原性抗坏血酸，H_2S 或有机硫氢化物［半胱氨酸、谷胱甘肽、二硫苏糖醇（dithiothreitol）］等可降低氧化还原电位。O_2 的消耗也将使 E_h 值下降。往培养基中通入空气或加入氧化剂可提高氧化还原电位以培养好氧微生物，例如浸矿细菌 T. F.；于培养基中加入还原性物质能降低氧化还原电位，以培养厌氧微生物。

高铁离子 Fe^{3+} 间接氧化硫化矿是一个取决于溶液氧化还原电位的电化学过程，从能斯特方程看，E_h 取决于 Fe^{3+} 离子与 Fe^{2+} 之比，当溶液中铁主要以 Fe^{3+} 离子形式（即氧化态）存在时，E_h 就高。E_h 是培养活性的一种量度。康尼楚阿斯（Kimnitsas）和普利（Pooley）在进行微生物氧化砷黄铁矿 - 黄铁矿中发现 E_h 随固体（矿物）浓度增加而下降，萨古奇（Sakaguchi）等在从黄铜矿精矿浸出铜时也作了同样的研究，1% 固体浓度时的最终 E_h 较高，为 515 mV，固体物浓度高于 26% 时，最终 E_h 降至 470 mV，下降 45 mV。E_h 的下降可能是由于两种不同的因素引起的。第一，较低的细菌

-固体比可能是导致高铁离子的细菌再生步骤成为速率限制步骤,从而导致 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 之比降低;第二,其他效应例如较高的剪切条件或高浓度下,毒素及摩擦作用的存在可能抑制细菌对 F^{2+} 的氧化能力。

总之,E_h 可以指示反应系统氧化能力的强弱,对于黄铁矿的氧化,通过细菌的作用产生较多的 Fe^{3+},体系必须保持较高的氧化还原单位($E_h > 500$ mV),这样才能氧化黄铁矿和毒砂。

三、工艺技术因素

工艺技术因素包括矿石粒度、矿浆浓度等。

(一)矿石粒度

关于矿石粒度,对细菌堆浸来讲,只要不影响空气流通和溶液的渗流速度,矿石粒度越小越好,小粒度矿石可获得较快浸出速度和较高浸出率,这是因为矿石粒度减小,可以增加矿石的比表面积,从而增加微生物与欲浸矿物的接触机会,但是粒度减小到某一临界值,例如铜矿物为 7 μm 以下时,与金属矿物共生的脉石矿物的表面积太大,副作用也大。有研究者发现,堆浸中矿块的细菌浸矿深度 15 mm 左右,主要与矿石裂隙和毛细作用有关。对于搅拌浸出,每种矿石存在一个最佳粒度,一般通过试验确定。

(二)矿浆浓度

在细菌堆浸当中,发现大部分细菌吸附于矿石上,从矿石堆中流出的溶液,细菌含量并不高,说明细菌本身具有较大的表面活性,有吸附于固体物的倾向。在搅拌浸出中,也发现有这种现象,大部分细菌吸附于矿粒表面,固液分离之后,溶液中的细菌含量有限。实际上正是由于这些紧密吸附在矿物表面的细菌,才促进了矿物浸出。

通过试验研究发现,细菌搅拌浸出中矿浆的含量(矿浆浓度)对细菌生长及矿石浸出效果影响很大,当矿浆浓度为 10% ~20% 时,细菌生长和浸出效果不受影响,当矿浆浓度大于 20% 时,金属

浸出率明显下降，而浓度达到30%以上时，发现细菌很难生存，说明矿浆中的固体物含量高时，对细菌不利。这可能是因为搅拌中的矿粒之间产生摩擦作用，使矿粒上的细菌脱落，因而影响浸出效果，也可能摩擦会造成细菌损伤，使细菌数量减少，活性降低。另外，随着矿浆浓度增大，均摊于各个矿粒的细菌数目将会减少，这恐怕也是高浓度矿浆不利于细菌浸出的原因。

四、其他影响因素

其他影响细菌浸矿的因素有很多，例如表面活性剂、光照、催化金属离子、渗透压等。

（一）表面活性剂

细菌浸出速度相对较慢，这是细菌浸出的主要缺点，通常搅拌浸出要几天，而粗粒度的渗滤和堆浸要数十天甚至百天才能完成浸出作业，有研究者想利用表面活性剂改善矿石的亲水性和渗透性，以达到加快浸出速度的目的。试验证明，有些表面活性剂是有这种作用的。

邓肯等人较早地研究了活性剂对细菌浸出的影响，他们认为对细菌浸出有促进作用的表面活性剂有如下3种：

（1）阳离子型表面活性剂：甲基十二苯氯化铵、双甲基十二基二甲苯、咪唑啉阳离子季胺盐等；

（2）阴离子型表面活性剂：辛基磺酸钠、氨基脂肪酸衍生物等；

（3）非离子型表面活性剂：聚氧乙烯山梨醇酐单月桂脂（吐温20）、苯基异辛基聚氧乙烯醇、壬基苯氧基聚氧乙烯乙醇等。

表面活性剂可以改变矿物表面性质，增加矿物的亲水性，有利于细菌和矿物接触。每种活性剂存在一个最佳使用浓度，在此浓度下活性剂促进浸出效果最明显（见表4－3）。

由表4－3结果可以看到，3种活性剂中以吐温20的效果最好，该活性剂的最佳使用浓度为0.003%。通过加表面活性剂，邓

肯等人将细菌浸出黄铜矿的速度由 20 mg·(L·h)$^{-1}$提高到 500 mg·(L·h)$^{-1}$。

表 4-3 表面活性剂浓度对黄铜矿浸出的影响

活性剂浓度	黄铜矿浸出率/%			
/%	不加	1	2	3
0	8.3			
0.0001		57.2	22.2	28.9
0.003		74.4	44.5	58.8
0.05		31.8	27.3	19.5
0.1		23.9	19.9	15.1
0.5		21.0	11.9	11.4
1.0		12.1	15.9	18.6

注:1—吐温 20;2—聚氧乙烯山梨醇单棕榈酯;3—聚氧乙烯山梨醇单硬脂酸脂。所用细菌为氧化铁硫杆菌。

(二)光照

所有微生物对紫外线都很敏感,所以可用紫外线灭菌,用于浸矿的细菌,如果暴晒在直射日光下,细菌即使不死亡,它们的活力和生长繁殖也会受到不利影响,有人发现在暴露于阳光下深 0.6 m 以内的浅培养池中,几乎观察不到细菌的氧化作用。暴露于阳光下的堆浸矿堆表面,细菌的作用也很弱,例如,在同样温度(25 ℃)下,氧化铁硫杆菌在黑暗中浸出黄铁矿的效果,比在白天浸出的效果要好。

阳光直接照射,杀死微生物,主要是因为蛋白质和核酸都有高度吸收紫外线的能力,核酸的吸收光谱恰在 260 nm 处,正是紫外线杀菌能力最强的波长。当紫外线的照射剂量还不足以造成细胞死亡时,常由于对核酸的部分损害而使细胞内的 DNA 发生突变。因此,紫外线照射微生物育种工作是一种方便而有效的诱变方法,也将是培育浸矿细菌的方法之一。

(三)金属离子

大多数金属硫化物的氧化反应速度都很慢,加入一些适当的

催化离子，可使反应明显加快，这一现象在许多年前由布乔林（Bjorling）发现，在金属硫化矿的细菌浸出当中，也发现了这种现象。为了找到一种处理西班牙塞维利亚（Sevilla）地区复杂金属硫化物精矿的经济工艺过程，巴列斯特（Ballester）等人研究了一些金属离子（Cu^{2+}，Hg^{2+}，Bi^{3+}，Co^{2+}，Ag^{+}）对金属浸出闪锌矿和复杂金属硫化物精矿的影响。研究中所用细菌为氧化铁硫杆菌。细菌在无铁的9 K培养基中培养，以闪锌矿或黄铁矿作为能源，浸出试验在500 mL玻璃半球形的反应器中进行，搅拌器转速为150 $r \cdot min^{-1}$，通过含CO_2为1%（体积）的空气，矿浆浓度为5%，每千克精矿加2 g催化剂，浓度相当于0.1 $g \cdot L^{-1}$。

据有关研究者的看法，Ag^{+}催化金属硫化矿的反应过程如下：

$$CuFeS_2 + 4Ag^{+} \longrightarrow 2Ag_2S + Fe^{2+} + Cu^{2+}$$

Ag^{+}取代硫化矿晶格表面的Fe^{2+}和Cu^{2+}，在细菌作用下，Fe^{2+}很快被氧化为Fe^{3+}，Fe^{3+}又与Ag_2S作用，反应如下：

$$Ag_2S + 2Fe^{3+} \longrightarrow 2Ag^{+} + 2Fe^{2+} + S$$

Ag^{+}催化离子得到再生，又可继续同黄铜矿作用。各种催化离子对细菌浸出闪锌矿和复杂金属硫化矿的结果如表4－4所示。

表4－4　细菌和催化剂作用100 h时金属的溶解率

催化剂种类 浓度/（$g \cdot L^{-1}$）	闪锌矿锌溶解率 Zn/%	复杂硫化铜锌溶解率	
		Cu/%	Zn/%
不加催化剂	50.0	26.5	98.2
Hg^{2+}（0.03）	59.0	32.5	100.0
Bi^{3+}（0.03）	78.4	28.6	84.0
Ag^{+}（0.03）	85.1	90.0	84.0
Co^{2+}（0.03）	67.0	55.0	90.5
Cu^{2+}（0.03）	57.0		
Cu^{2+}（0.1）	81.5		
Cu^{2+}（0.5）	87.5		

由浸出率变化看，不同催化离子的作用效果差别较明显，对于复杂硫化矿：$Ag^{+} > Hg^{2+} > Co^{2+} > Bi^{3+}$，对于闪锌矿 $Cu^{2+} > Bi^{3+} > Co^{2+} > Hg^{2+}$。然而由金属浸出率来看，复杂硫化矿的顺序是：$Hg^{2+} \approx Co^{2+} \gg Bi^{3+} \approx Ag^{+}$；闪锌矿为：$Bi^{3+} \approx Ag^{+} > Hg^{2+} > Co^{2+}$。

细菌溶解 $CuFeS_2$ 的阳极反应为：

$$CuFeS_2 = Cu^{2-} + Fe^{2+} + 2S + 4e^{-}$$

细菌的作用是将 S 氧化为 H_2SO_4，将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}，从而促进了总的浸出反应。

重金属离子 Ag^{+} 和 Hg^{2+} 对细菌毒性较大，但艾曼（Imai）认为上述离子的浓度为 10^{-4} mol·L^{-1} 时，不影响氧化铁硫杆菌氧化铁和硫的能力。而 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 离子在试验浓度下（10^{-3} mol·L^{-1}）也不影响细菌对铁和硫氧化。浸出当中，Cu^{2+} 浓度增加许多倍，研究者认为 Cu^{2+} 浓度 20 g·L^{-1} 对细菌生长无影响。

米勒（Miller）和奥蒂洛（Portllo）研究了银离子和黄铜矿之间的反应，也认为是 Ag^{+} 取代了黄铜矿晶格中的 Cu^{2+} 和 Fe^{2+}，生成 Ag_2S。由于细菌的作用，Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+}，Fe^{3+} 又去氧化 Ag_2S，结果在 Ag_2S 表面生成的 S 膜。但他们认为在催化剂作用下，Ag_2S 表面生成的 S 膜是疏松多孔的，不像没有 Ag^{+} 催化时牢固，因而不会影响细菌对黄铜矿的氧化浸出。

由化学反应角度看，银的催化作用使浸出速率提高是有限的，甚至在实验误差范围之内，但当接种入细菌时，银的催化作用就明显地表现出来。因为细菌可将生成的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}，Fe^{3+} 又去氧化 Ag_2S 使反应加速进行，在此，细菌被看成电子传递者。

目前还看不出此项研究用于工业生产的可能性，如果能将银完全回收，则该技术的经济效益会明显起来。不过该研究对解释银的催化机制和硫化矿的浸出机制是有帮助的。

（四）渗透压

适宜于微生物生长的渗透压范围比较广，而且微生物往往对渗透压有一定的适应能力。突然改变渗透压将使细菌失去活性，

但逐渐改变渗透压，则细菌常能适应这种改变。在海水、盐湖、水果汁中生长的细菌大部分可以逐渐适应在低渗透压的培养基中生长，也有些具有专性嗜好高渗透压的，它们必须在高渗环境中生长，在淡水内不能生存。中等嗜盐微生物可在2%盐溶液中生长，极端嗜盐的可在15%～30%盐溶液中生长。高度耐盐的常存在于死海和盐含量高的海水中。对一般微生物而言，它们的细胞如置于高渗溶液(20% NaCl)中，将通过细胞质膜从低浓度的细胞内进入细胞周围的溶液中，于是使细胞脱水而引起质壁分离，脱水的细胞不能生长甚至死亡，相反，如将细胞置于低渗溶液(0.01% NaCl)和水中，则水将从溶液进入细胞内引起细胞膨胀，甚至使细胞破裂。

日常生活中用高浓度盐或糖保存食物(腌渍蔬菜及肉类、蜜饯)等就是根据一般微生物不能耐高渗压的缘故，通常糖的浓度(50%～70%)要比盐的浓度(10%～15%)为高，因为盐所含量小，并能离解，在盐与糖溶液含量相等情况下，前者渗透压大于后者。

思考题

1. 微生物浸矿的基本理论有哪几种？你的认识如何？
2. 微生物浸矿的动力学研究得出了哪些结论？
3. 影响微生物浸矿过程的因素有哪些？

第五章 微生物浸矿方法及其工程应用

第一节 概述

一、微生物浸矿法与一般化学浸矿法的异同点

微生物浸矿的工艺与一般化学浸矿工艺相似之点，在于两者均是利用某种浸矿剂将矿石中的有用组分溶解出来，其过程都具有物理化学过程的特点。两者不同之点在：①细菌浸矿为一个比一般化学浸矿更复杂的反过程，其中不仅有一般化学反应，还有细菌生长繁殖以及在浸矿同时与其他物质进行物质交换的过程；②细菌浸出时不但有生物化学过程，而且有物理化学过程；③浸出条件中除了矿石可浸性，粒度等影响浸出以外，还有细菌生长条件只能在允许范围内；④细菌浸矿是一种特殊的浸出方法，适用于普通化学方法难以适应、难以浸出矿的条件，但也存在一定的局限性和一定的适应范围。

随着生物基因工程的发展，新的菌种的出现和菌种的驯化，将迅速推动生物浸矿技术向更高科学领域发展。

二、微生物浸矿前期研究工作

（一）前期研究工作的意义

浸矿前必须有详尽的前期研究工作，否则可能导致细菌浸矿的失败。加拿大和美国等国的细菌浸矿经验表明：①浸矿前必须要进行充分的资料收集和条件试验工作，研究内容全面、细致；②

要加强战略决策的大规模系统试验，包括摇瓶试验、细菌柱浸试验、室内微生物搅拌浸出试验、条件优化试验和现场扩大试验，以这些试验为基础，最后作战略决策研究。

（二）前期工作的研究内容

1. 研究项目

工艺矿物学、堆浸、槽浸及就地破碎浸矿等方法的流程，入堆矿石的破碎及其最佳粒度、矿体渗透性、浸出率、化学或细菌浸矿剂的选择、堆场或采场结构、筑堆方式、布液方式和速率、影响渗透性因素、强化浸出方式、提取方法、卸堆方法及环境保护等。

2. 工作步骤

（1）工艺矿物学研究。

（2）试验研究：分试验室试验、扩大试验和半工业试验、工业试验。

（3）可行性研究。

①根据扩大试验结果（或小型试验）做预可行性研究；

②根据半工业试验结果（或扩大试验）做可行性研究。

（4）设计：一般为两段设计，即根据批准的可行性研究报告，做初步设计，批准后再做施工图设计。

（5）施工建设及交工验收（指单体或车间）。

（6）试车、试生产、竣工验收投产。

3. 工艺矿物学研究

（1）矿床成因研究。根据堆浸法的浸出机理，矿床成因对浸出效果影响较大，主要表现为矿石的物质成分。有用组分（如铀）的赋存状况及含泥率等。对内生铀矿床来说，不同成因的矿石结构取决于围岩中溶液成分和成矿期与成矿后的沉积条件；如果矿物浸染被包覆在难溶于溶浸液的岩石集合体或大颗粒中，则浸出比较困难或要求破碎到较小的块度才有利于浸出；当矿石为充填裂隙型时，则呈脉状、细脉状、群脉状、胶结状，矿物呈细脉－浸染状构造赋存，处于裂隙壁上，这种矿床称为热液充填型矿床。此类

矿床对堆浸有利，特别是经爆破以后，矿石沿天然裂隙破碎，露出富矿石表面，使溶浸液直接与矿物接触，对提高浸出率、缩短浸出周期特别有利；当裂隙被矿物集合体充填，且其他金属矿物较远，则浸出过程较为复杂。此外，矿石节理裂隙的密度及其充填的状况对浸出也有影响，若矿石节理裂隙发育，充填又比较疏松，风化易碎，毛细管发育，则有利于浸出；若矿石风化破碎，或为氧化率高的二次富集带，但含泥量高，则不利于浸出。

根据矿石浸出难易程度，除矿石性质起决定作用以外，还与以下因素有关：

①风化易碎，裂隙发育，透水透气性能好的矿石最容易浸出；

②矿石坚硬，热液裂隙充填的内生矿床，有用矿物处于裂隙壁上，溶浸液以裂隙为通道，易与矿物接触，这种矿石浸出效果也好；

③矿石坚硬，矿物呈浸染状、星点状或乳滴状分布，这类矿石比较难浸出，浸出时，要着重试验和解决矿石粒度和浸出率及浸出时间的相关关系；

④矿石氧化率高低：氧化率高对浸出有利；

⑤含泥量的多少：若含泥量过高，不能直接浸出，可用其他方法进行处理。

实践表明，细菌浸矿法对矿石的硬度适应范围较广，从坚硬到中等坚硬的矿石均可采用。

(2)岩矿鉴定和矿物成分分析：从拟定进行堆浸的矿体中，取出有代表性的矿样，送往试验室或矿岩鉴定部门进行岩矿鉴定和矿物分析，从细菌浸矿角度出发进一步了解有用矿物在矿石中的存在形式、分布特点、品位高低、其他矿物成分的含量。这对确定浸矿方案、溶浸液配比等具有指导意义：如铀矿石以六价铀存在，铜以蓝铜矿、孔雀石、黑铜矿、硅孔雀石铜矿等形式存在时，对浸出有利；又如矿石中矿物成分对选择浸矿工艺也具有重要意义。如前所述，与有用金属伴生的长石和石英，它们的溶解度都是十分小的，即使有少量转入溶液中，也不会使工艺复杂化，但假如伴生物

中有碳酸盐存在，则经济效益下降或堵塞溶液通道；又如，当矿石中含有砷并以 $H_2AsO_4^-$ 形式存在，对细菌浸矿有毒害。

4. 试验研究内容和方法

试验研究内容包括取样、样品分析、摇瓶试验、微生物柱浸试验、微生物搅拌浸出试验、扩大试验、工业或半工业试验。

(1)取(采)样。取样就是从大量矿石中选取小部分矿样，以满足矿样分析和工艺试验要求，取样的根本要求是要有代表性，矿样的岩性、组分、品位必须能代表未来生产的矿山矿石，因此，取样时必须按地质取样的规定、方法和要求进行，取样时，必须有现场地质专业人员参加，以保证取样的代表性。

①取样方法。取样的方法很多，因取样的不同而方法各异。如对矿床、大批已采出的矿石、矿堆等就要采取不同的方法进行取样。取样一般包括两个步骤：

(a)从大批矿样中采取最初样品。

(b)把初样品缩分到适用于分析或工艺试验的最终试样。

把取样和试样缩分到便于运输和实验室分析和工艺性试验的方法有：

(a)不规则舀取法；

(b)规则舀取法；

(c)用堆锥四分法规则的缩分法；

(d)用机械截取流动矿料的某几部分。

不规则舀取法是一种简单的选取矿样的方法，可以从矿车、矿堆等地方取样，由于该法受到不规则和偶然性等因素的影响，其不准确性较大。

规则舀取法是在矿石层表面放上格网，从每个方格舀取矿石，作为最初试样，然后自最初样中取中间试样，最后取最终样。这种方法使矿石从多变少，可以相继进行方格取样或堆锥四分法缩分试样。

堆锥四分法是现今最流行的人工缩分方法。它是把要缩分的

矿石堆成锥体。堆放时，要把矿石放置于锥顶上，以使矿石在圆锥表面上均匀分布。

操作时，应注意使锥堆中心不移动并使物料顺着锥堆表面向四周均匀滑落。

堆成锥堆后，接着要把它拨平，如果是大锥堆，操作人员则需围绕着锥堆走动，用铲把矿石从锥堆的中央扒往四周。小堆时，需顺其径向插入平板，使平板转动，把锥堆拨平。在拨平时，也必须注意使细矿砂和粗矿砂沿径向方向均匀分布。锥堆拨平以后，把沙盘分为四等分(即90°角扇形)，砂盘表面的等分中心必须与原来的锥堆中心相吻合。将两个相对的等分弃去，将其余两等分合并作为缩分试样，进一步直接缩分，或者是先破碎，然后再堆成锥堆，并将其四等分。

②取样量和缩分。矿样的取样量与矿石的特性、矿石粒度等因素有关。目前，对取样重量较多地采用切乔特公式进行计算：

$$Q = k_c d^2 \tag{5-1}$$

式中 Q——最小取矿样重量，kg；

d——矿样最大颗粒直径，mm；

k_c——取决于矿石性质的系数。

实际上，试验的矿样量，主要根据分析和工艺试验的要求来确定，如工艺试验的次数多，则取样量应增大。

取样的目的是为分析和工艺试验提供具有代表性的矿样，因而所取的矿样就必须根据要求，对矿样进行破碎和缩分，以取得符合分析和工艺试验的最终试样。

缩减后的样品，在化学成分上应该与原始样品完全一致，缩减后样品的重量一般为200～300 g。其中的一半用作化学、矿物和其他研究，另一半作为副样。

在确定系数值 k_c，还须考虑矿物在矿石中分布的均匀程度、矿物的大小及含量等因素。根据地质勘探工作统一生产定额，不同矿石组成的系数值 k_c 参照表5-2。

表 5－1　不同矿石组分的系数(k_e)值

各种组分在矿样中的分布	系数值 k_e
均　　匀	0.1～0.3
不均匀	0.4～0.6
极不均匀	0.7～1.0

把大量的初试样 Q_1 缩分到小量的最终试样 Q_m 时，在缩分比 $S_e = Q_1/Q_m$ 的情况下，需要怎样的破碎比 ε（$\varepsilon = d_1/d_m$）？在此情况下有两种不同情况：①Q_1 比 Q_m 大，以致需要把矿石进行一段或数段破碎和细磨；②d_1 小得同试样所要求的最终大小相当，因而不需进行破碎。

在制定矿样破碎缩分流程时，除了破碎、磨矿和缩分作业以外，还必须按要求拌合。对大量矿样的取样流程的前两个阶段还要包括检查和控制筛分工作。对粒度为 d_{1-0} 的矿石取样，从中取出重 Q_1 的初样。把此数量的矿样加以辅助筛分，把筛上粒度为 $d_1 - d_2$ 的初样送去破碎到 d_2，同时重复进行筛分。检查筛分的筛上产物，返回一次破碎，辅助检查筛分的筛下产物，再合并，混合后送去进行一次缩分。一次缩分的结果，得到 $Q_2 = k_e d_2^2$ 的二次试样和为数 $Q_1 - Q_2$ 的弃料，二次试样为第二阶段缩分的原料。第二阶段缩分与第一阶段相似。第二阶段缩分的结果，得到三次试样 $Q_3 = k_e d_3^2$ 和 $Q_2 - Q_3$ 的弃料。缩分作业重复进行，直到获得最终试样 $Q_m = k_e d_m^2$ 为止。

对少量矿样进行取样而得到少量试样，流程可以免去辅助筛分从而得以简化。

当选择一段缩分的缩分比时，待缩分的试样重量 Q_m，试样重量 Q_{m+1} 的最大粒度 d_{m+1} 的大小和缩分比 S_e 之间的比值，可以由 $Q_m \geqslant S_e k_e d_{m+1}^2$ 公式中求出。在选择破碎比 $\varepsilon = d_m/d_{m+1}$ 时，应该考虑到最适宜的缩分比 $S_e = Q_m/Q_{m+1}$。

为求得缩分次数以及破碎比与缩分比之间的比值，宜用下述

公式：

如果 $Q_m = k_e d_m^2$ 及 $Q_{m+1} = k_e d_{m+1}^2$；

则

$$\frac{Q_m}{Q_{m+1}} = \frac{d_m^2}{d_{m+1}^2} \text{或} \varepsilon = \frac{d_m}{d_{m+1}} = \sqrt{\frac{Q_m}{Q_{m+1}}} = \sqrt{S_e}$$

即必要的破碎比等于已给缩分比的平方根。在进行四次缩分时，$Q_m = 2Q_{m+1}$，因每次缩分后，试样均减少一半。故在进行四次缩分时一段缩分的缩分次数 m 可由下列关系式求得：

$$S_e = \frac{Q}{Q_m} = 2^m$$

破碎比 $$\varepsilon = \sqrt{2^m} = 2^{\frac{m}{2}},$$

$$\lg\varepsilon = \frac{m}{2}\lg 2$$

缩分次数 $$m = 2\frac{\lg\varepsilon}{\lg 2} = \frac{2}{0.301}\lg\varepsilon = 6.651\lg\varepsilon$$

如果 $\varepsilon = 2$，则 $m = 2$。因而最小的破碎比等于 2 时，$m = 2$，$S_e = 4$。由此看来，每一阶段中的缩分次数不能少于 2。

例如矿石数吨，假定最大粒度 $d = 20$ mm，系数 $k_e = 0.2$，应从中取多少重量的最初试样，并缩分为试样重 0.3 kg 的最终试样。

解：①根据公式 $Q = k_e d^2$ 最初重量，求得

$$Q = 0.2 \times 20^2 = 80(\text{kg})$$

②求最终试样的最大粒度(d_m)

$$d_m = \sqrt{\frac{Q_m}{k_e}} = \sqrt{\frac{0.3}{0.2}} = 1.22(\text{mm})$$

显然，样品不经过破碎是不可能缩分的。

缩分第一阶段中的破碎可用颚式破碎机，这样就有可能按破碎比等于 4 进行破碎。在这样的场合下，

$$\varepsilon = \frac{d}{d_1} = 4, d_1 = \frac{20}{4} = 5$$

这样便可把样品缩分到 $Q = k_e d_1^2 = 0.2 \times 5^2 = 5$ kg。缩分比 $S_e = Q/Q_1 = 80/5 = 16$。因 $2^m = 16$，故缩分次数 m 为：

$$m = \frac{\lg 16}{\lg 2} = \frac{4\lg 2}{\lg 2} = 4$$

缩分第二阶段，矿体应在辊式破碎机内进行破碎，破碎比（ε）可选用 4～8。假定 $\varepsilon = 4$；$\varepsilon = \sqrt{2^m}$，$m = 2\dfrac{\lg\varepsilon}{\lg 2} = 2\dfrac{\lg 4}{\lg 2} = 4$，那么缩分次数便等于 4，缩分比等于 16。这样得到重为 5000/16 = 312.5 g 的最终试样，而最大粒度 $d_m = d_1/\varepsilon = 5/4 = 1.25$ mm，这与所给条件相符合。

（2）样品分析　主要是矿样的物理化学性质的鉴定，即测定矿石类型和物质组成，主要矿物的赋存状况和组成、浸染特性、晶体形状及其共生关系；测定原矿品位、原矿金属水溶性、原矿粒级组成及金属分布、原矿碎散度、原矿裂隙发育程度、孔隙度、湿度、含泥率、密度、堆密度、堆的自然安息角、溶浸角及溶浸范围等；测定化学组成，特别是要测定有用组分和有害杂质的化学含量，并得出全部分析结果。

（3）工艺试验

①试验矿样的制备。矿样的制备包括配矿、碎矿、筛分、称重和水分测定，并根据原矿品位情况及试验要求来确定矿样是否需要配矿，至于破碎的程度，则视原矿的物理化学性质而定。

一般进行实验室微生物浸矿试验方法有摇瓶试验、柱浸试验、槽浸试验、半连续浸出试验和连续浸出试验等 5 种方法。它们的目的是：确定矿石中金属的浸出率和浸出速度，寻找最佳浸出条件，模拟设计中的工业生产流程。

②摇瓶试验。摇瓶试验是微生物浸出研究的第一步。从微生物学上讲，它是一种分批培养方法。这种培养方法是在反应器中一次性加入培养基，然后接种工在一定条件下培养。此后直到培养结束不再加任何物料。浸出结束后放出培养液进行处理。

摇瓶试验的设备是锥形瓶和恒温生物摇床。使用摇床试验的最大好处是它可同时进行条件的试验，获得多种信息。故它特别适合于条件试验及菌种选育。摇床有单层与双层两种。采用恒温水浴振荡仪或者空气浴振荡仪进行摇瓶试验，它们的基本原理是一致的。

为避免产生矿石沉积，缩短浸出时间、矿样往往磨得很细，通常磨至 -40 μm。

试验一般用 100 ~ 500 mL 锥形瓶进行，瓶中加磨好的矿样 5 ~ 20 g，培养基 90 mL。为避免矿石中耗酸的碳酸盐矿物造成 pH 迅速升高，应先用硫酸调矿浆 pH，使之稳定在 1.5 ~ 2.5 之间。硫酸用量可作为矿石最高耗酸量的估计值。pH 稳定后才能进行接种。接种量一般为 1 ~ 15 mL（根据菌种浓度定）。所有这些均做完之后，即可封口（棉塞或牛皮纸）、贴上标签，记下起始参数。然后放入恒温摇床进行恒温培养。摇床振动频率以 100 ~ 200 次/min 为宜。过低易沉淀，过强又使矿浆溅出。

为保证浸出结果的可信度，同一条件试验最少重复两次。同时为对比无菌时纯化学浸出效果，可按上述条件再准备一份，加灭菌剂灭菌后亦按同样条件培养、监测。

试验开始，先测定矿浆 pH 和 E_h，并取样分析。取样应尽可能少，只要够分析即可。然后按一定的时间间隔，定时取样分析 Fe^{2+}、Fe^{3+}、电位、pH、SO_4^{2-} 浓度等。每次取样前应补蒸馏水以补偿水的蒸发损失，取样后记下矿浆重量，待下次取样前补水恢复。可按表 5 - 2 数据格式记录和分析结果。

摇瓶试验不能给出地浸、堆浸动力学方面的任何信息，也不能说明最终浸出率。因为浸出动力学和浸出率明显受粒度分布影响，而这种评价试验的粒度远低于实际浸出粒度。摇瓶实验的周期长短主要取决于细菌的适应程度，试验可持续数天甚至数周。

表 5－2　摇瓶试验数据记录表

瓶号	日期	室温/℃	矿浆温度/℃	重量/g	pH	电位/mV	Fe^{2+}/(g·L^{-1})	Fe^{3+}/(g·L^{-1})	备注
1									
2									
3									
4									
5									
6									

③微生物柱浸试验方法。无论浸出介质是否循环，柱浸可以作为地浸、堆浸的实验室模拟。浸柱直径应该大于矿石颗粒直径的 10 倍，这样可以减少壁效应，浸柱高度至少应该是其直径的 5 倍，使得浸液流能在柱内充分的分布。浸柱一般由 PVC 塑料或有机玻璃或带耐酸内衬的钢筒、陶瓷、水泥等制成。根据矿石粒度不同，浸柱尺寸也不同。单柱的高度介于 1 200 ~6 000 mm 之间，柱的高径比介于 3 ~40 之间。装入矿石量为 3 ~140 kg。矿石粒度为 3 ~50 mm，粒度越大，所用的矿石越多。装入矿石的最大块度不超过柱直径的 20%。对较大浸柱，为考查沿柱高矿石的浸出效果及测量温度等，沿柱高开有一些取样孔及测量孔。

柱底部设有多孔隔板，矿石即装填在此板之上。浸出液在底部容器中配制，该容器也作为收集浸出排出液用。浸液由可调流量蠕动泵来循环。顶部浸液喷嘴应保证布液均匀。pH 由电极 pH 计测量。pH 计还可自动调节溶液酸度，或者通过一控制回路，或者通过计算机调节泵给入酸或碱将 pH 控制在给定值。

为模拟工业生产中可能高达几十米的矿石层，可用几个浸柱串联操作。

浸出时，首先用硫酸预浸，待 pH 稳定后(1.5 ~2.5)，然后接种菌种开始菌浸。循环的浸出液量可根据具体情况而定，这方面

的数据较少。试验过程中需定期测量 pH、E_h 及金属溶解量。当浸出液中浸出目的金属的浓度达一定值时，应通过适当方法回收。如目的金属为铜时，可通过置换沉淀或溶剂萃取等手段回收铜。

柱浸温度控制可采用柱外加热方式达到，亦可通过室温控制来达到。

柱浸试验可获得矿石耗酸量、金属的浸出速度、pH 及 E_h 变化、适于浸出的粒度、浸出时间及合理的浸出制度（固液比、干湿周期、渗滤速度等）等可靠数据。此外，还可以根据浸出渣分析结果，按下式计算金属浸出率：

$$\eta = \left(1 - \frac{g \cdot \beta}{G \cdot \alpha}\right) \times 100\% \qquad (5-2)$$

式中 η——按矿石渣计算的金属浸出率(%)；

g——浸出渣干重(kg)；

β——浸出渣品位(%)；

G——原矿渣重(kg)；

α——原矿品位(%)。

总之，它可提供地浸、堆浸及就地破碎浸出法的可靠模拟数据，因为矿石粒度可与工业操作时相同。

柱浸不可避免的缺点是它的浸出周期有时长达数年，但实际上这正是典型的工业浸出特点。它的这一缺点可由其可靠的试验数据得到补偿，另外投资费用也比昂贵的几百吨甚至上千吨的半工业规模堆浸费用低得多。此外，一段柱浸指标不高，二段或多段柱浸有助于改善浸出的效果。

④实验室微生物搅拌浸出试验方法。当矿石粉碎至 1 mm 以下，才能获得满意的解离以暴露待浸矿物，但渗滤柱浸效率会迅速恶化，因为床层的渗透性变差，浸液偏流严重。在这种情况下，必须使用搅拌浸出以达到浸出液与所有的固相接触。

搅拌浸出设备是搅拌槽反应器，这种反应器的搅拌可通过机械的或空气搅动方式达到。实验室常用的小型搅拌浸出设备是发

酵罐和巴氏空气搅动浸出槽，浮选机也是一种很好的实验室浸出设备，但需作耐酸防腐处理。

浸出通常在2～6个浸槽中以连续半连续的方式进行。单槽浸出情况较少。单槽浸出与摇瓶试验相似，只不过搅拌充气优于摇瓶试验，其矿浆浓度一般高于摇瓶试验，其结果也较摇瓶试验更接近实际。

搅拌浸出的起始参数一般由摇瓶试验结果提供。它可以有两种工作方式：半连续或连续工作。

(a)半连续浸出试验方式：半连续搅出方式也称为重复给料分批培养。就涉及的设备而言，它是最简单的搅拌浸出方式。因为在这种浸出过程中，定期有新鲜培养基补加进来，同时又定期有浸出液取出，可以定期补充细胞的消耗，有害代谢物的定期测定冲稀、排出，各槽中参数基本保持稳定。它是介于分批浸出与连续浸出之间的一中间试验过程。

在半连续浸出过程中，可以考查摇瓶试验或其他批处理浸出中无法考查的矿浆部分变化对浸出率的影响。

半连续浸出的主要缺点是周期给矿导致过程参数不稳定。给矿间隔时间越短，这种半连续与连续方式之间的差别也越小。

半连续浸出的试验过程由以下两个阶段组成：过程建立阶段；过程监测的稳定工作阶段。

在过程建立阶段，给矿时间间隔不断减小，使细菌适应不断变化的流动特性。当过程的主要微生物学、化学和物理化学参数稳定之后，半连续浸出也就达到稳定状态。所谓稳定状态即浸出时间与有价金属的浸出率达到稳定值的状态。有价金属的浸出时间与停留时间是一致的。浸出时间取决于有机金属的浸出率、矿石的化学和矿物组成、给料粒度、使用设备类型及传质特性等等。与其他所有的浸出一样，停留时间越短，浸出率越低。在搅拌浸出过程中，最为关键的是要在不影响金属浸出率的情况下，最大限度缩短浸出时间。具体过程如下：

首先需要准备待浸物料与适应性菌种，此后即进入浸出装置的充满阶段。第一槽中的细菌按批量试验确定的条件进行培养；如果结果稳定，即可以将槽中的少量矿浆转移到第二槽，随后在第一槽中补加等量的新鲜矿浆。矿浆转移量一般根据参数是否稳定取 $\Delta V=(0.1\sim0.3)V_1$，即取第一槽矿浆体积的 10% ~30%。矿浆流量取于转移量与转移频率，因而在每一阶段均需保持这几个参数恒定。在从批处理向重复给料浸出过渡阶段，两次转移之间的时间间隔取决于过程分析结果是否稳定，一般在 36 ~48 h 之间。第二槽通过从第一槽中多次转移矿浆而充满；而每次转移之后，第一槽中应补加等量新鲜矿浆。一旦第二槽充满了，即可转移等量矿浆到第三槽，第二槽是由第一槽转移等量矿浆而补满，而第一槽则补加新鲜矿浆，依次进行。一旦各槽均已充满，则可从最后一槽转出 ΔV 作为最终产品。最后一槽又从其前一槽得到等量矿浆而获得补偿，依次直至在第一槽补加新鲜矿浆。如此即有一等量矿浆流在槽间流动。此后即进入第二阶段：稳定监测阶段。

停留时间可按下式计算（第 n 槽）：

$$t_n=\frac{V_n\cdot\tau}{\Delta V}$$

式中 t_n——第 n 槽中的停留时间，h；

V_n——第 n 槽的矿浆体积，mL；

ΔV——矿浆转移量，mL；

τ——矿浆转移的时间间隔，h。

t_n 的倒数即为 n 槽中矿浆稀释率 $D_n(h^{-1})$，如下式：

$$D_n=\frac{1}{t_n}$$

总停留时间 T(h)等于各槽停留时间之和

$$T=\sum_{i=1}^{n}t_i$$

如各槽体积相等即 $V_1=V_2=\cdots=V_n$，则总浸出时间 T(h)为：

$$T = \frac{V \cdot n \cdot \tau}{\Delta V} \tag{5-3}$$

式中　V——各槽的体积(指矿浆体积)；

n——总槽数；

其余参数同前。

根据过程的要求，矿浆的转移量可以改变，但建议最大转移量不超过槽体积的50%。因为转移量过大对过程影响大，造成浸矿过程波动而不稳定。所以缩短浸出时间应从提高转移频率入手。

整个试验过程中，均应进行化学分析，确定液相及固相的金属量，根据取样分析结果可计算出各槽中金属和硫的浸出率。

(b)连续浸出试验方式：如将上述几个重复给料浸出设备串联起来，第一个槽的流出物作为第二个槽的给料，而第二个浸槽的流出物又作为第三个浸槽的加料，如此直至最后一槽流出浸出产品，即可构成一连续给料(第一槽)而又连续排出产品(最后一槽)的多级连续浸出过程。

第一个浸出槽一般作为矿样准备槽，只有当该槽参数稳定后，才能以较小的流量向第二槽给矿。也只有当第二槽参数稳定了，才能向第三槽给矿。依次类推，直至所有的浸槽均充满矿浆。充满阶段矿浆可能不是真正连续流动。当各槽参数稳定后(pH、E_h、生物量、菌活性、溶液中金属离子浓度等)，才能逐步加大(每次增大15%～20%)矿浆流量，并且每增加流量一次必须重新等参数稳定后，才能再次增加流量。同样地，试验过程中应监测各槽中各组分在液相与固相中的分布。

n槽中浸出(停留)时间t_n(h)可按下式计算：

$$t_n = V_n / Q$$

式中　V_n——第n槽的矿浆体积，mL；

Q——矿浆流量，mL/h。

总浸出时间T(h)为各槽浸出时间t_i之和，如下式：

$$T = \sum_{i=1}^{n} t_i = \sum V/Q$$

(4)扩大试验(或半工业试验)。试验通常在野外进行,也可在室内进行,其实质是生产堆的缩小试验,也就是工程实施试验,目的如下:

①验证柱浸试验所获得的数据,尤其要验证金属回收率和浸矿剂消耗量两个关键指标;

②初步研究和确定堆的结构形式和参数,如堆高、筑堆面积等;

③考核堆场底垫的防渗漏情况;

④初步进行堆的经济评价;

⑤进行淋浸方法的研究。

试验应有一定的规模,几百吨至几千吨不等,应准确称重。堆高应接近于生产堆高度,通常应大于 1.5 m,矿石粒级应采用 10 mm、20 mm、30 mm、50 mm 、100 mm 和原矿等六个等级。对于易浸出矿石,通过半工业试验可以取得较好的效果,能找到确定设计生产堆场的基本参数。但对于难处理的复杂矿石,半工业试验还难以完全暴露出今后生产中的问题和把握住生产规律,在这种情况下,工业性试验不可缺少,以发现以前试验中未曾发现的问题。筑堆时防止离析。柱浸前用清水湿润矿石。

(5)浸出率计算(以浸铀计算为例)

柱浸试验铀的浸出率,有三种表示方法:

①渣计浸出率

如果浸出前后原矿样和渣重量变化不大时,可以用下式进行计算:

$$P_t = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \times 100\%$$

式中 P_t——渣计浸出率(%);

c_1——原矿铀品位(%);

c_2——浸出渣铀品位(%)。

如果浸出前后的重量变化较大时,则应按下式计算:

$$P_t = \frac{Q_1 c_1 - Q_2 c_2}{Q_1 c_1} \times 100\%$$

式中　Q_1——原矿样干重量，kg；

Q_2——浸渣干重量，kg。

②液汁浸出率：

$$P_L = \frac{\sum_{n=1}^{n} a_n V_n}{Q_1 c_1 \times 1000} \times 100\%$$

式中　P_L——液汁浸出率，%；

n——浸出级数；

a_n——第 n 级浸出合格液铀浓度，$g \cdot L^{-1}$；

V_n——第 n 级浸出合格液的体积，L；

c_1——原矿石铀品位，%；

Q_1——原矿石干重量，kg。

③液渣汁浸出率：

$$P_{Lt} = \frac{\sum_{n=1}^{n} a_n V_n}{\sum_{n=1}^{n} a_n V_n + Q_t c_t \times 1000} \times 100\%$$

式中　P_{Lt}——液渣汁浸出率，%；

Q_t——渣重量，kg；

c_t——渣铀品位，%。

其他符号同上。

对于没有铀分析结果的小量矿样或单独矿块的浸出试验，其浸出率计算可以用上式。

第二节 微生物浸矿方法及其工程应用范围

一、微生物浸矿方法

微生物浸矿方法有许多种，如非筑堆堆浸、筑堆堆浸、就地破碎浸出、地浸和容器浸出等。非筑堆堆浸是将大量低品位原矿或废石堆放在不透水的地面上（通常是在山谷里），然后自然地或人工地注入浸出液；人工方法有喷洒、浇灌或垂直插入管道等几种。浸出液渗透到底部以后，进入收集池转入金属提取工艺。它适宜处理贫矿和表外矿。筑堆堆浸的方法与非筑堆堆浸相似，且有专门建造的底垫，适合于处理贫矿、较富矿及难处理的贵金属矿石和经过破碎的矿石。就地破碎浸出一般用于浸出坚硬的井下矿石和巷道内残存的矿石或已经废弃的老矿山的矿石，浸出液的注入和收集可通过打井来实现。容器浸出由于基建费高，因此适于处理富矿和精矿。

目前按照一般的观点，从矿石和浸矿剂相互接触的方式看，可以将细菌浸矿方法分为以下两类：

第一类是浸矿剂如果在矿石层中移动，则可以分成堆浸法、就地破碎浸出法、地浸法和槽浸法四种。

第二类是浸矿剂如果与矿石颗粒同时移动，可以分为机械搅拌浸出法、空气搅拌浸出法和混合搅拌浸出法三种。

以下按照这种划分方式，分别介绍这些浸矿方法。

（一）微生物堆浸和就地破碎浸矿

矿石和废矿堆浸可能是最古老的湿法冶金方法，300 多年以前西班牙人就用于铜的回收。虽然矿石筑堆浸出和废矿堆浸出都称为堆浸，但是矿石堆浸通常指的是受多种因素控制的工艺过程，该堆是由机械或人工破碎的物料筑成的，并被设计成能在较短时间内达到所要求的金属回收率。而废矿堆浸是在矿山附近最合适

场地堆放的破碎废弃物料上进行的，在这种情况下，堆浸时间很长，有的可长达几年。

虽然如此，由于细菌堆浸是一种投资低、生产费用低的工艺，而且可以用来处理其他氧化工艺例如 BIOX 法也不易处理的非常贫的矿石如金矿石，所以仍然受到人们的青睐并得到迅速的发展和应用。

微生物堆浸是一个包括物理、化学和生物现象相互作用的复杂工艺过程，其生产费用主要取决于脉石的耗酸情况。

到目前为止，除硫化铜以外，细菌堆浸工艺还用于回收镍、锌以及从硫化矿物包裹金中回收金及氧化铀矿等。

微生物堆浸一般多在地面上进行，该工艺通常利用斜坡地形，将采出的未经破碎或经过破碎加工的矿石堆在不透水的地面上，形成矿石堆，在矿堆表面喷洒细菌浸矿剂进行浸出，在低处建集液池收集浸出液。有的在矿山附近形成的废矿堆上直接浸出，也有的利用尾矿堆浸出尾矿中的残留金属。该浸出工艺的特点（主要是非筑截浸出）为规模大，浸出时间长。对于大量贫矿石和废矿石的堆浸，每堆的矿石量可以是数万吨甚至上亿吨。如此大量的矿石，一般都不经过破碎，直接由井口或露天采场运入矿堆场地，矿石的粒度也比较大，最大直径可达到数百毫米，其中也有相当数量粒度小于数十毫米的矿石。由于粒度大，浸出时间也较长，一般为数十天，有时甚至要数年才能完成浸出作业。这种堆浸工艺的生产成本比较低，广泛用于处理大量贫矿、废矿和尾矿。

对于品位比较高的矿石，如要求回收率高和在较短时间内回收金属时，一般将矿石破碎成 -5 ~ -50 mm 的粒度，在不透水地面上堆成一定几何形状的矿堆进行浸出，浸出周期一般为数十天至数百天。

在细菌堆浸的过程中，需要控制的主要工艺参数是溶液的酸度，当 pH >2 时，会产生沉淀的铁化合物，但是当酸度太高，例如 pH <1.0，也对细菌生长不利。此外，维持细菌浸矿的营养供应，

也是需要控制的工艺条件，一般来说，在细菌浸矿过程中，钾、镁等无机盐可以满足工艺要求，但有时常常缺少氮、磷等，应当检测并加以补充。

另外，细菌浸矿周期较长，为强化浸出过程，矿堆中必须有充足的氧气和二氧化碳来源，可以采用轮流布液法，矿堆交替润湿和干燥，从而有利于矿石毛细管的收缩和扩散作用，有利于金属的排出和浸矿剂的吸入，使空气自动吸入矿堆内部，从而强化细菌堆浸过程，缩短浸出周期。就地破碎浸矿法的细菌浸出与堆浸相似。

（二）微生物搅拌浸出

微生物搅拌浸出法一般用于处理较高品位的矿石或精矿，诸如硫化矿及难浸金矿的细菌氧化浸出等。用于搅拌浸出的物料一般粒度非常细，例如100%的 -124 μm，并且浸出是在比较低的浓度条件下进行，这是因为在高浓度的矿浆中，微生物对于剪切效应更为敏感，容易出现细胞损伤、细菌中存在的DNA量减少，细胞受到破坏，RNA量随之减少，细菌生长状况不佳。另外一方面，细菌倍增时间随矿浆浓度的增加而增加，细菌生长速度慢，例如当黄铁矿 - 砷黄铁矿浓度从15%增至30%时，细菌倍增时间从15.1 h延长到21.3 h。

此外，搅拌（机械搅拌和空气搅拌）的作用是使被浸矿石与细菌浸矿剂充分混合，矿浆吸入更多的空气，从而使含有固、液、气的三相紊动系统充分接触，提高传质和浸出速率，为细菌生长提供充足的氧气和二氧化碳。不过，应该注意的是搅拌强度不能太强，强烈搅拌对空气提升反应器和搅拌槽反应器而言会引起微生物活性降低，有使微生物脱离矿粒表面的危险，这对浸出过程十分不利。合适的搅拌速度应该通过试验选择，它一般由金属溶解速度、氧的消耗速度及矿物密度、矿浆浓度等因素而定。

细菌搅拌浸出过程中还需加温、保温及冷却，这是由于一般浸矿微生物适宜的生长温度是30℃左右，温度太高将引起死亡，太低会阻碍和延缓微生物的生长、发育。由于含硫量较高的金属硫

化矿细菌浸出的反应是放热过程，所以为避免反应过程放热引起浸出矿浆升温，影响细菌生长和生存，一般在反应器中安装冷却设备。

（三）微生物地浸

地浸，又称作原地浸出或者溶浸采矿，包含湿法冶金提取工艺，它是通过地面钻孔至金属矿体，然后由地面注入浸矿剂到矿体中，浸矿剂在多孔的金属矿体中循环，并保持足够的时间溶解有价金属，最后经一组生产井（孔）用泵将含有价成分的浸出液抽到地面并加以回收。

采用微生物地浸是在注入浸矿剂的金属矿体中接种细菌，或者通过专门设备在地面制备细菌浸矿剂，然后用泵注入地下进行浸出。通常细菌地浸时需在浸矿剂中加入细菌生长所需的营养成分，具体加什么样的营养物质及加多少，视地下矿物组成情况及浸出液分析结果而定。此外，还需空气压缩机通过钻孔向矿体鼓入空气和二氧化碳，以利细菌的生长。

目前，国外采用地浸回收铜、铀、碳酸钾、天然碱（$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$）等，但细菌地浸的报道不多。由于细菌地浸对提高生产率、扩大有用矿产的工业储量有很大潜力，同时投资费用低，可以迅速回收投资，对环境污染最小，所以，细菌地浸越来越受到人们的重视。

（四）微生物槽浸

微生物化学槽浸法是一种比较新的方法，它的发展是与处理分选复杂的多金属矿时得到的难选中矿和难选精矿的必要性相联系的。这些产品不能用于普通机械的或者物理化学的方法处理。细菌槽浸法的实用价值在于可以和湿法冶金或者选矿方法相结合，并能保证比地浸及堆浸快得多的浸出速度。矿石的槽浸是一种渗滤浸出过程，通常在渗滤池或者槽中进行，一般用于处理高品位的矿石或精矿，矿石粒度比堆浸小，一般为 -3 或 -5 mm，每个浸出槽一次装矿数十吨至数百吨，浸出周期为十天至数百天。

槽浸有两种方式:①连续喷洒浸矿剂,同时连续排出浸出液,在矿石中不存留多余溶液。②在喷洒浸矿剂时不排出浸出液,使浸矿剂浸没矿石,并浸出一段时间,然后排出浸出液。按这种方式进行操作,可使浸矿剂与矿石有更多的接触时间,但这种方式浸矿、矿石的透气性不如第一种方法好。

二、微生物浸矿法的工程应用范围

实验证明,为了获得最佳细菌浸矿效果,不同的应用范围有不同的要求,但一个共同的要求是细菌浸矿的矿物资源——矿石均要具有可浸性。此外对堆浸、槽浸和就地破碎浸矿法来说,主要影响因素有矿石破碎后的粒度、矿石节理裂隙的密度、矿石的可爆性和爆破方法,对原地浸出法来说,主要是矿石的渗透性。若矿物资源没有上述基本条件,则微生物浸矿不具前提。具体地说,以下几种矿物资源可以采用微生物浸矿法:

(1)用传统方法不易分离的混合精矿;

(2)因为存在某些有害的物理化学因素,如含砷、有机碳、锑、包裹金、微细粒金等金矿,用传统的化学提取法浸出率低,或生产成本高,而用微生物浸出法十分有利;

(3)通过降低精矿品位可以提高实收率的某些精矿;

(4)大量贫矿:表外矿、尾矿、废弃矿山积存的矿石,露天剥离尚含有极低有用组分的废石;

(5)小而分散的矿山所产的矿石,地处边远,集中处理运费高,就地进行微生物浸出则较为合算。

这里应指出,无论用微生物堆浸、槽浸、就地破碎浸矿或原地浸矿那种方法,均不能含有大量粘土矿物或泥质,其含量一般以不超过被浸矿石重量的20%~25%为宜,因矿石浸出时被溶浸液浸泡以后产生泥化,堵塞细菌浸矿剂和浸后浸出剂的通道,既妨碍空气和溶浸液流通,也阻碍细菌与矿石接触。此外,在浸出过程中容易产生沉淀物的矿石也不宜于细菌浸出,因沉淀物会附着或包裹

所要浸出的矿物表面，妨碍浸矿的顺利进行。

三、搅拌浸出及使用条件

一般情况下，细菌浸矿时采用渗滤浸出，不需进行搅拌，但用来处理较富的金属矿石或精矿时，将浸出矿料磨成矿粉，要在较低的固液比下进行搅拌浸出。因在高浓度矿浆中细菌难以生存，通常矿浆含固量小于20%才有利于细菌浸出。在这种情况施以搅拌浸出，使矿物与浸矿剂充分混合，使两者增加接触机会，可提高液固之间的传质效果。同时搅拌还有一个重要的作用，促使矿浆吸入更多空气，为细菌长生和繁殖提供充分的 O_2 和 CO_2。

实践证明，要有合适的搅拌速度才能达到最佳的浸出效果。从原则上分析，搅拌速度越快，传质效果越好，矿浆吸入空气越多，但情况不完全是这样，因为微生物吸附于矿粒表面并与矿物起氧化浸出作用，若搅拌过于激烈，将使矿粒与细菌脱钩，反而不利于浸出。合适的搅拌速度取决于：①金属溶解速度；②氧的消耗速度；③矿物的比重等因素，具体搅拌速度通过试验确定其最佳值。由于细菌浸出时间长，一般可用多个搅拌槽相串联，增加矿物停留的时间。

搅拌方式可以多种方式进行，若单用机械搅拌不能满足微生物对 O_2 和 CO_2 的要求，可向反应器中通入空气或同时混有 CO_2 的气体。目前一种帕丘卡浸出槽和管式反应器，是一种可仅靠压缩空气搅动的浸出设备。

为了解决微生物最适宜生存的30℃左右的生长温度，浸出设备还须备有加热和保温装置，特别是气候寒冷地区。相反，对金属硫化物精矿进行浸出时，如前所述，由于硫化矿氧化呈放热反应，若升温过高，影响到微生物生存，则须在反应器中安装冷却设施。

第三节 细菌培养、浸矿剂连续制备与再生培养设施

一、浸矿细菌培养设备

在工业生产中大量培养细菌的方法有两种，一种是间断式培养，另一种是连续式培养。间断培养通常用带有通气装置的槽式培养器，在培养槽中装满培养基，接种入细菌，通入空气或混有CO_2的空气进行培养。培养好的菌液由排出口排出，排不掉的菌液可作为菌种，重新装入培养基进行下一次培养。

连续培养设备，有多种形式的设备。在操作时连续进料，培养好的菌液由排放口连续排出，设备底部设一出口与泵连接，将未培养好的菌液通过泵再返回培养槽继续培养。随时测定培养液的pH和电位，掌握细菌生长情况。

二、细菌浸出剂连续制备与再生设备

一般细菌浸出过程用的浸出剂是循环使用的，在一个连续化的细菌浸出工艺流程中，要不断地将回收金属后的尾液，用细菌氧化再生并返回浸出工序浸出新的矿石，所以细菌浸出剂的氧化再生设备在细菌浸出工艺流程中是不可缺少的。细菌再生设备形式多种多样，比较常见的有以下几种：①垂直板式细菌氧化设备；②旋转盘式细菌氧化器；③填料塔式细菌氧化器；④浸没式窝式细菌氧化器。这几种设备的特点都是利用培养好的细菌氧化生物膜来氧化再生浸出剂，也可用来大量制备细菌浸出剂。

三、浸矿细菌的连续培养

试验和生产实践证明，浸矿细菌的浓度和活性对矿石浸出效果有很大影响。为了研究和生产需要，有时要在短时间内培育出

大量符合要求的菌液，培养的方式有两种，一种是间断的，一种是连续的。连续培养的效果好于间断培养。以生产中常用的氧化铁硫杆菌为例介绍这两种培养过程。通常用含有 Fe^{2+} 的培养基（或尾液）培养氧化铁硫杆菌，培养过程中，细菌繁殖的数量或细菌浓度的变化与培养料液中被细菌氧化的 Fe^{2+} 量成正比。为了使细菌快速繁殖，须满足细菌所需的最优条件如下：

（1）提供细菌生长繁殖所需的营养物质，通过试验确定最优培养基配方。

（2）提供细菌生长所需的足够 O_2 和 CO_2，由试验确定最佳供气量。

（3）控制适合于细菌生长的环境酸度和温度。

（4）提供最优菌种和足够的菌种量，为加速培养细菌，可适当加大接种量，一般接种量为 10% ~20%。

为加快细菌繁殖速度，要尽量缩短细菌开始生长的缓慢期，尽快进入对数生长期并始终维持在对数生长期，此时细菌繁殖速度可用下式表示：

$$\frac{\mathrm{d}\lg N}{\mathrm{d}t} = u = 常数 \tag{5-4}$$

式中　N——细菌浓度，个/mL；

t——培养时间，h 或 d；

u——细菌比增长率，为细菌增加速度与细菌浓度之比（h^{-1}）。

比增长率为对数生长曲线的斜率，为常数。将细菌对数生长期的全过程积分，则可得到培养周期 T：

$$T = \frac{1}{u}\lg\frac{N_1}{N_2} \tag{5-5}$$

式中　N_1——培养开始时的细菌浓度；

N_2——培养终了时的细菌浓度。

则单位体积单位时间的细菌产量为：

$$\frac{N_2 - N_1}{T} = \frac{u(N_2 - N_1)}{\lg \frac{N_2}{N_1}} \tag{5-6}$$

对于一个细菌培养过程而言，$\frac{N_2}{N_1}$相当于接种量，由生长曲线可以求得比增长率 u。所以，可由上式求出细菌的生长速度（即单位时间、单位体积的细菌产量）。接种量大，单位时间的平均产菌量也大。

连续培养过程中，料液不断地进入培养槽，培养好的菌液连续不断地排出，过程连续进行，细菌始终处于对数生长期。由于培养周期短，所以单位时间进入培养槽的液量为 q，为保持平衡，则单位时间从培养槽流走的液量也是 q。在料液被充分混合的情况下，从出口流出的菌液带走的细菌量为 Nq（N 为细菌浓度），与此同时，培养槽内产生的细菌量为 Nuv，v 为培养槽内溶液的体积，由于细菌处于对数生长期，由此时增加的细菌数量为：

$$Nuv - Nq$$

将上式微分，得到单位时间内细菌净增量：

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{v}(Nuv - Nq) = N(u - \frac{q}{v})$$

式中 $\frac{q}{v}$——流出液量与溶液的体积之比，称作比流量；

u——细菌的比增长率。

当 $u > \frac{q}{v}$时，$\frac{dN}{dt} > 0$，容器内细菌处于增加状态；而当 $u < \frac{q}{v}$时，$\frac{dN}{dt} < 0$，容器内细菌随时间而减少；只有当 $u = \frac{q}{v}$时，容器内细菌数量不变，保持稳定状态，此时由培养槽排出的菌液浓度也是稳定的，为培养槽生产的最佳状态，维持此最佳培养状态的条件是使连续培养过程的流量 $q = uv$，这一流量为连续培养过程的最佳流量。

间断培养是将培养好的菌液在槽中留下一部分(约占总菌液量的20%～30%)作为下一次培养过程的菌种,再加入新的培养基通气培养。直到细菌达到最大繁殖量,将培养基中的Fe^{2+}全部氧化为Fe^{3+}为止。间断培养几乎包括细菌生长的全过程,即由缓慢期经对数期最后到稳定期,而且还要加上进料和排放菌液的时间,所以间断培养过程的培养周期要大于(5－5)式中的T_c。故间断培养的平均产菌量要少于连续培养过程。

四、细菌浸矿剂的再生和循环利用

细菌浸矿剂的再生过程和细菌培养过程基本相似。在实际生产中,经常使用的操作过程主要是使浸矿剂不断再生和循环利用。浸矿剂再生的办法有两种,一种是将提取金属后的尾液经过一个专门设备氧化再生,然后返回浸出工序继续使用,整个流程实现浸矿剂的闭路循环。也可以将部分尾液再生循环使用,其余部分处理后排放。部分再生可以控制循环液中的铁和其他杂质的含量,使其不至于在循环中积累而影响浸出和金属回收过程的正常运转。此外,在生产实践中,还可以将部分澄清浸矿液,不经过金属回收工序而由细菌氧化、提高电位值后返回浸矿工序。这样可以维持浸出所需氧化电位,并可节省氧化剂,如南非一座铀水冶厂,将50%澄清浸矿液经过细菌氧化再生,返回浸矿工序浸出新矿石,结果使工厂氧化剂用量减少了50%。

为了将循环液中的铁含量控制在一个理想的指标,也可在尾液细菌氧化之前,经过一个除铁工序,将尾液中过量铁沉淀除去,然后再进行细菌氧化和循环使用。美国的肯尼柯特铜矿公司和前苏联的细菌堆浸工厂就采用这种办法。

还有一个细菌氧化再生浸矿剂的办法,是将尾液调节酸度后直接送到堆浸场或地下采空区的矿石堆中,使尾液在渗滤过程中,被矿石堆中的细菌自行氧化再生,为了促进细菌氧化过程,可以适当加快浸矿剂的循环速度,增加矿堆的透气性。有时还要适当补

充一些细菌的营养，主要是含氮磷的无机盐。这种情况下，不需要设置专门的细菌再生工序和设备，而是在浸矿当中，靠浸矿剂的循环淋滤、自动完成细菌繁殖和 Fe^{2+} 氧化再生的过程。要保持溶液中的铁至少有 50% 处于氧化状态，溶液电位在 400 mV 以上，就可以满足浸出要求。实际上许多贫矿的堆浸和地浸作业，就是这样操作的。

思考题

1. 微生物浸矿过程与一般化学浸矿有什么异同点？
2. 微生物浸矿有哪些前期工作？
3. 什么是摇瓶试验？对微生物浸矿有什么意义？
4. 微生物浸矿有哪些采矿工程应用范围，各有什么特点？
5. 有哪些浸矿细菌培养设备？

第六章　铀矿石的细菌浸出

第一节　细菌浸出铀的反应和工艺流程

在大多数铀矿石当中，都或多或少存在一些金属硫化矿，比较常见的有黄铁矿等。这些金属硫化矿为浸矿细菌提供了能源，在适宜的环境下，矿石中的 FeS_2 等受空气和水的作用或者受浸矿细菌的浸蚀作用，生成 $FeSO_4$ 和 H_2SO_4。$FeSO_4$ 在细菌作用下，很快被氧化为 $Fe_2(SO_4)_3$，而 $Fe_2(SO_4)_3$ 是一种很好的氧化剂，又可以氧化黄铁矿：

$$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{} 3FeSO_4 + 2S$$

此反应生成的元素硫也是细菌的能源，受细菌氧化生成 H_2SO_4，在 H_2SO_4 和 $Fe_2(SO_4)_3$ 存在的条件下，铀矿物被溶解出来，反应如下：

$$UO_2 + Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{} UO_2SO_4 + 2FeSO_4$$

反应生成的 $FeSO_4$，又被细菌氧化为 $Fe_2(SO_4)_3$，上述反应不断进行，细菌对铀矿的溶解过程，起间接催化作用，Fe 离子是铀氧化反应的电子传递者。

如果浸出过程采用堆浸、地浸和槽浸，则矿石不需细磨，也不要固液分离，可直接得到清液，然后由浸出液中用离子交换吸附或溶剂萃取回收铀。以上浸出方法大都用来处理贫矿、废矿或小而分散的矿山中的铀矿石。近年来由于富铀矿逐年减少，以上浸出方法逐渐受到更多重视，正在被更多矿山采用。

对于较富的铀矿，要求更高的回收率。可以采用矿浆搅拌式细菌浸出，浸出后进行固液分离。也可以不经固液分离，直接用矿

浆吸附工艺回收铀。提取铀后的澄清尾液，可以全部用细菌氧化再生后返回浸出工序，也可以部分再生，部分排放，以维持流程的液体物料平衡，及防止某些有害杂质离子积累对工艺流程造成的不利影响。

第二节 铀矿石的细菌浸出应用实例

一、湖南某铀矿贫铀矿石的细菌堆浸

为充分利用我国的铀矿资源，需要找到加工大量贫矿、尾矿、废矿等低品位铀矿资源的工艺方法，为此，原北京铀矿选冶研究院和中国科学院微生物研究所合作于1967～1969年期间对湖南某铀矿贫铀矿石进行了细菌浸出的条件试验及半工业性试验研究。矿石品位为0.017%，粒度为 -30 mm 和 -10 mm，所用细菌是由该矿矿坑水中分离出来的氧化铁硫杆菌。以上矿石用 pH = 1.5 的细菌浸矿剂堆浸，浸出时间为40 d，浸出率为50%～60%，浸出渣含铀为0.01%以下。和同样条件下的稀硫酸堆浸相比，可以节省80%硫酸。

（一）矿石性质

试验所用矿石是该矿放射分选厂排出的尾矿，品位为0.017%。该矿床属于沉积变质类型矿床，矿石主要成分为碳质石英岩和硅质页岩。矿石坚硬致密，含 SiO_2 80%以上。铀矿物以吸附状态和细分散状态存在的沥青铀矿为主，含有少量铀黑、铁铀云母和硅铀石。铀矿物中，四价铀含量高于六价铀。伴生的金属矿物主要为黄铁矿，其次有少量的硫化钼矿。矿样化学分析结果如表6-1所示。

（二）堆浸试验

堆浸用矿量为30 t，矿石粒度 -50 mm，矿石堆在一块不透水的地面上，矿石层高1.85 m。浸出分周期进行，每周期2～4 d。在

每周期内浸矿剂循环喷淋。第一周期的浸矿剂是中和矿石的酸化水，调 pH 为 1.5，接种入 50% 驯化好的细菌，以后各周期用提取铀后的吸附尾液，加 5% 上周期浸出液为浸矿剂。每周期浸矿剂用量为矿石量的 2.5%，整个浸出过程中浸矿剂用量为矿石量的 34.5%。

表 6－1　矿样的主要成分测定结果

组成	U	Fe	CaO	MgO	Al	Mo	S	P	SiO_2	烧失重
含量/%	0.017	1.87	1.11	0.56	1.46	0.032	1.40	0.14	85.24	3.65

浸矿剂喷洒速度为 20～40 L/(m^2 · h)，浸出期间温度变化为 25～37℃。总浸出时间为 12 d，每天淋浸 12 h，停歇 12 h。浸出结束后，用 pH＝2.0 的酸化水冲洗一天，然后在矿堆表面按单位面积布点取样，每个取样点依矿层高分上中下各取一样，最后将各样品混合缩分后制取浸出渣分析样品。

（三）试验结果与讨论

堆浸矿石粒度为－50 mm，不同粒级矿石浸出率见表 6－2。所得浸出液组成见表 6－3。

表 6－2　不同粒度矿石的浸出率

粒　级	－50 mm	＋30～－50 mm	－30 mm
原矿品位/%	0.0177	0.0156	0.0204
渣品位/%	0.0102	0.0122	0.0095
浸出率/%	42.3	21.8	53.5

表 6－3　浸出液组成

组　成	U	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	NH_4^+	NO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mo
含量/(g · L^{-1})	0.240	18.7	0.39	微	0.023	2.0	1.48	0.051	5.72	0.192

堆浸半工业试验每吨矿石产生浸出液 0.3 m^3，浸出液平均铀浓度为 0.24 g/L。平均酸耗（包括培养细菌用酸）为每吨矿石

2.43 kg,酸耗仅相当于该矿搅拌浸出酸耗的3% ~4%。比该矿已有的酸法堆浸酸耗降低80%以上。用离子交换后的尾液接种细菌作为浸矿剂,细菌生长很正常,加上矿石粒度较大,从第一周期起,Fe^{3+}/Fe^{2+}就大于1,以后各周期Fe^{2+}几乎全部被氧化为Fe^{3+}。由浸出液组成看,可以满足细菌对营养的需要,无需加入人工培养基。

(四)工业生产的试用效果

该矿建有一酸法堆浸场,采用2% H_2SO_4浸出,矿石粒度约为-100 mm。共有3个矿堆,每堆矿石量约2 000 t,矿石层高约2 m。3个堆轮流浸出,每个堆浸出3个月,矿石品位为0.02%左右,铀浸出率约35%。

其中一个矿石堆浸出1个月,浸出液铀浓度已降至20 mg/L,1个月共浸出铀34 kg。此后将该堆改用细菌浸出,浸出液铀浓度很快又由20 mg/L增加到160 mg/L。又经42 d细菌浸出,浸出液才降至30 mg/L。在此期间又浸出铀34 kg,与前段酸浸合计浸出率增到40%。与稀硫酸堆浸相比,细菌堆浸省酸80%,浸出时间减少约三分之一。

由于此堆浸矿石粒度太大,浸出周期长一些。当矿石粒度降至-30 mm时,经40 d细菌浸出,矿石渣品位可降至0.01%以下,铀浸出率大于50%,与半工业试验结果相似。按此工艺,铀品位为0.02%左右的尾矿,每生产1 t铀的成本(不计矿石费)将与普通铀水冶厂用一般酸浸工艺处理铀品位为0.08% ~0.1%矿石的生产成本相近。

二、某县铀矿就地破碎法细菌浸铀

(一)浸出地区概况

该矿矿体形态为不规则的扁柱状、透镜状,属急倾斜矿体。矿石和围岩均稳固坚硬$f=14 \sim 18$,不结块。矿石的主要成分:SiO_2 83.18%;FeS_2 6.63%;Al_2O_3 2.69%。矿石含沥青铀矿,其结构分

为浸染状和角砾状，以后者为主，属硅酸盐或铝硅酸盐类型。矿石浸出性能好。

该矿主要采用上向水平干式充填采矿法。这种方法工序复杂，成本高，效率低，矿石外运费用大。1988 年，提出了一种将上向水平分层干式充填采矿法和井下就地破碎堆浸法结合的细菌浸出法。

（二）方法的实质及工艺流程

该矿在主矿带 130 m 中段的 33 号矿房内进行了该法的工业试验。试验分矿石破碎和淋浸两个阶段。矿房内的矿石破碎又分两点进行，即首先将高品位矿石破碎后运出外用，然后将低品位矿石及矿房上下盘表外矿石崩下留在矿房内作为淋浸对象。

淋浸分两个阶段进行。第一阶段是分层向上破碎矿石时，每天在留矿堆上洒水，加上打钻和降尘用水，使矿石得到初期淋浸；第二阶段是破碎结束后，于矿堆上安装喷淋管路进行喷淋。管路沿采场长轴布置一条总管，再垂直矿房走向安设支管，每一支管上竖长 1 m 的直管。直管顶带塑料喷头。浸矿液为自来水（清水），经过矿堆且与矿石中的黄铁矿及氧作用，产生了“细菌、硫酸铁、硫酸”浸矿液，和铀矿物作用后获得含铀溶液，通过矿房内的天井流出矿房，进入 130 m 中段脉外大巷污水沟，和污水合流流入污水收集系统最后到达污水处理车间，生产出化学浓缩铀产品。

（三）喷淋方式及制度

采用雾式喷淋方式，控制雾滴大小，喷淋方式为间歇式，即连续喷淋至浸出液浓度下降到一定值后，停止喷淋 2 ~ 5 d，再重复次一周期性的喷淋循环。喷淋强度为 6 ~ 11 $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$。喷淋时不停地对浸出液进行取样分析和流量统计。

（四）浸出效果及应用评价

细菌浸铀的经济效果十分明显，在目前尚未完全淋浸完毕，浸出液浓度仅有 40 ~ 50 $mg \cdot L^{-1}$ 的情况下，以地质金属储量为基础计算，金属回收率已达 82.11%。

(五)细菌对铀矿物的作用

以某县铀矿为例。该矿矿石如前所述含硫量较高,含黄铁矿3.7%~10.4%,在氧和水的作用下,黄铁矿慢慢地被氧化生成$FeSO_4$及H_2SO_4。由于反应速度极缓慢,$Fe_2(SO_4)_4$及H_2SO_4的离子浓度不高,pH较高,所以对铀的浸出作用不明显。当有细菌存在时,由于其生物化学作用,像触媒和催化剂一样,$FeSO_4$很快地被氧化成硫酸高铁$Fe_2(SO_4)_3$;生成的硫酸高铁作为氧化剂,生成更多的酸,使水溶液pH达1.5~3,并进而使FeS_2分解,产生$FeSO_4$和H_2SO_4。再由细菌使$FeSO_4$氧化成$Fe_2(SO_4)_3$。如此反复进行,使溶液酸度不断达到和保持在浸出铀矿石所需的酸度和高铁离子数范围,这样矿石中的沥青铀矿进入氧化进程,形成可溶性六价铀而溶于水溶液中:

$$2U_3O_8 + O_2 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 6UO_2SO_4 + 6H_2O$$

某县铀矿33号矿房浇灌清水能浸出矿石,其重要原因,初步分析为:

(1)具备了细菌浸出的物质基础——Fe和S。该矿矿石化学组分中FeS_2高,平均达6.63%;还有FeO_2 1.35%,Fe_2O_3 0.36%。此外还有细菌繁殖所需的CO_2 0.26%等;

(2)该矿的矿石坚硬,但经浅眼爆破以后,块度均匀,矿块内又产生了众多的微小裂缝。裂缝的毛细管能使浸矿液中的活性离子进入内部,又借助毛细管压力由内部向外部扩散,保证了浸矿液的良好通道和迁移条件;

(3)淋浸留矿堆下部为疏松的充填体,矿房周围无矿房。保温条件好,保证了细菌生长必要的温度;

(4)用浅眼留矿法分层上采时,不但喷洒了水使黄铁矿得以开始发生反应产生一定数量的$FeSO_4$和H_2SO_4,而且用氨油炸药爆破后,留下了细菌繁殖生长所必需营养物——氨;

(5)33号矿房的回采矿体倾角大,围岩不含水,其裂隙又被粘土物充填,矿堆下部又筑有混凝土结构底层,保证了浸出液流失量

小，保证了回收率。

33 号矿房采用清水作浸矿剂，从浸出液取样分析中，发现大量的氧化亚铁硫杆菌；从留矿淋浸堆纵断面取渣样分析，其上部渣品位高于下部，这说明下部有细菌起着激烈的催化作用。从这些现象可以认为完全是细菌浸出的结果。当然上述关于细菌对铀的浸出原理分析，仅限于间接作用，不排除细菌破坏矿石块表面硫膜及细菌直接浸蚀金属矿物的作用。

三、××铀铜矿石的细菌浸出

湖南×××矿务局××铜矿，属于铜铀共生矿，该矿的浮选和重选得到的精矿，用火法冶炼生产铜，尾矿、炉渣和井下大量贫矿，仍含有一定量铜和铀，回收这部分铜和铀，采用了细菌渗滤浸出工艺流程（图 6－1）。

用于浸出的矿物由以下几部分组成：

浮选尾砂：粒度 99% －200 mm，含 U 0.204%，Cu 0.224%

重选尾砂：粒度 95% －2 mm，含 U 0.0344%，Cu 1.454%

矿泥：粒度 －200 目，含 Cu 0.624%

炉渣：粒度 －100 目，含 U 0.0326%，Cu 1.557%

井下贫矿：粒度 －200 目，U 0.00759%，Cu 0.523%

以上几种物料分用四个渗滤池浸出：①浮砂；②重砂与矿泥混合（1∶1）；③炉渣与矿泥混合（1∶3）；④井下贫矿石。

浸出细菌为氧化铁硫杆菌，菌种来自安徽铜官山的酸性矿坑水。首批浸出剂为硫酸溶解废铁屑产生的 $FeSO_4$ 溶液（Fe^{2+} 浓度 26 g·L^{-1}），再加入其他细菌营养物并接种细菌，在常温（20～35℃）下充气培养 1～3 d，使其中 Fe^{2+} 几乎全部氧化为 Fe^{3+}。以此培养液作为第一批浸矿剂，待浸出正常以后，则用置换沉淀铜之后的母液经细菌氧化再生，然后返回浸出新矿物。如此使浸矿剂循环使用。浸出结果见表 6－4。

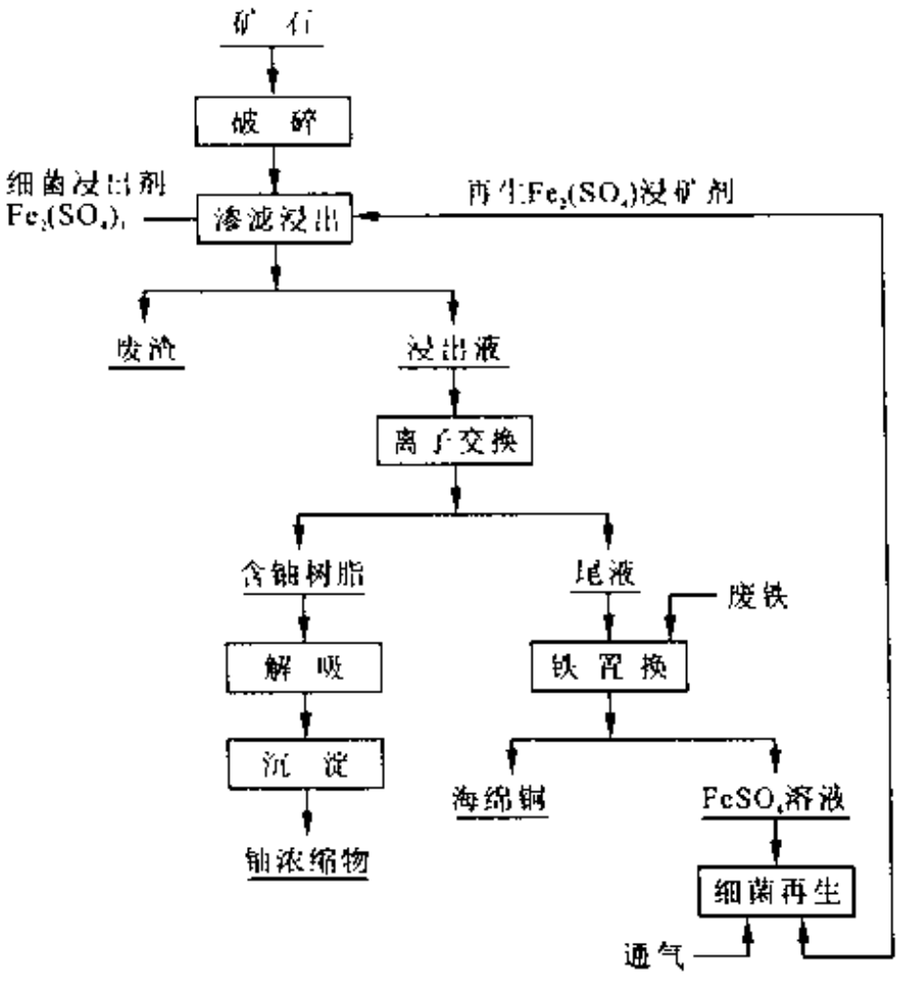


图 6－1　铀铜矿物细菌浸出工艺流程

表 6－4　含 Cu 物料细菌浸出结果

矿　物	粒　度	原矿 Cu 品位/%	浸出时间/d	浸出渣含 Cu/%	液计浸出率/%	渣计浸出率/%
浮　砂	未加工	0.202	21	0.02	–	90.1
重砂矿泥(1:1)	未加工	1.00	50	0.10	–	90.0
炉渣矿泥(1:1)	炉渣－100 目	1.557	70.75	0.23	98.74	85.2
井下贫矿	－2 mm	0.56	31	0.08	91.22	85.7

回收铀后的尾液，用废铁置换回收铜，结果如表 6－5 所示。

表 6－5　铁置换沉淀铜结果

浸出液组成/(g·L^{-1})				温度	时间	母液组成/(g·L^{-1})				Cu 置换率	海绵铜
Cu^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	pH	/℃	/h	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	pH	/%	/%
4.25	1.90	3.24	2.0	17～18	22	0.067			7.5	98.41	63.71
6.24	0.015	6.12	2.0	25～19	10	0.10		16	4.5	98.40	61.60

金属回收率为:Cu 85% ~90%,U 68% ~80%,铁消耗为 1.5 ~2.5 kg(Fe)/kg(Cu)。

四、加拿大斯坦洛克铀矿的细菌浸出

加拿大的斯坦洛克铀矿,由于多年开采,矿石品位降低,生产成本上升,利润下降。该矿于 1964 年 10 月决定停止普通采矿,将整个矿山改用细菌浸出法生产。在矿山的 1 200 个工作面(每个工作面平均面积 540 m^2)用细菌浸出回收矿柱及低品位矿中的铀,每月生产 6 800 ~7 300 kg U_3O_8。由于坑内存在细菌,矿坑水 pH 为 3.0 左右,用高压水冲洗工作面,将含铀矿水集中后用泵送至地面回收铀。到 1965 年夏,由于采用细菌浸出法,使该矿的生产成本由每磅 U_3O_8 5 美元降至 3.5 美元。为提高浸出率,在一部分工作面播洒干的细菌培养基,用量为 30 $g \cdot m^{-2}$ 并与不洒培养基的工作面对照,结果证明,该法效果不明显。在斯坦洛克矿,采用冲洗工作面的生产办法生产很稳定,有的采场冲洗 15 ~18 个循环,仍能继续浸出铀。为保持产量,该矿又采取了新的措施,办法是将该矿的东部采区充入水,水来自附近湖泊,充水量为 10 ~15 万 t,由于细菌的作用,矿石中的铀溶入水中,然后通过离子交换过程回收铀,回收铀后的尾液再返回采区循环浸出。后来该矿又在西部采区充水。该矿采用这种办法生产十余年。

该地区的米利根铀矿,在 1964 年也停止了通常的采矿作业,采用细菌浸出回收铀。浸出用水来自附近已停产的拉克诺(Lacnor)矿,通过钻孔引入该矿地下采区。这种水 pH = 3.45,每升含铀 70 mg,用此含菌酸性水冲洗每个工作面,每 3 个月为一循环。为加快浸出速度,在每个工作面撒布 18 kg 细菌培养基,结果使浸出周期由 3 个月缩短为 4 ~5 周,而且铀产量也有所提高。浸出液铀浓度为 0.135 $g \cdot L^{-1}$,用泵送至地面,用离子交换法回收铀,该矿在一年多时间里用此法从地下采区浸出铀 57 607 2 kg。

该地区的旦尼生矿是一个正在开采的铀矿山,由于细菌的作

用，矿坑水中也含有铀。为防止矿井设备被酸性水腐蚀，同时也为避免附近水流被含铀矿坑水污染，该矿也从矿坑水中回收铀，矿水中铀浓度为 70 $mg \cdot L^{-1}$。为增加铀产量，该矿有计划地用酸性矿水冲洗工作面和矿壁。在工作面上存留不少细粒度矿石，这部分矿石含铀较高，品位往往高于采出的矿石，喷淋这部分矿石，所得浸出液铀浓度高达 8 $g \cdot L^{-1}$ U_3O_8。采用细菌浸出至今，加拿大的这一铀产地已用此法浸出了成百万吨贫铀矿石。

第三节 铀矿石的细菌搅拌浸出

用细菌地表堆浸和地下堆浸法，从各种贫矿和废矿中回收铀，虽然工艺简单，生产成本低，但生产的铀在数量上仅占铀总产量的很小一部分。如能将细菌浸出法用于常规铀水冶厂，将会有更大经济效益。为此，加拿大对伊利奥特湖地区的一种铀矿石进行了细菌搅拌浸出研究，发现在常规搅拌浸出条件下，当矿浆浓度大于35%时，细菌会很快死亡，而用35%浓度以下的稀矿浆浸出，生产成本太高，在经济上不合算。

用 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值和铀浸出率间接表示细菌活性，发现随矿浆浓度增加，细菌活性减小，铀浸出率也随之下降，结果如表 6－6 所示。

表 6－6 矿浆浓度对细菌浸出的影响

试验编号	矿浆浓度/%	电位/mV	Fe^{3+}/Fe^{2+}	铀浸出率/%
A	20	560	105	89
B	30	510	35	88
C	40	490	25	87
D	50	415	0.5	84

为此，改用一种半连续化的逆流倾析系统（CCD）进行细菌浸出研究。用普通的浓密机为浸出设备，建立细菌浸出中间试验厂。

浓密机直径为0.95 m,高4.5 m,6台浓缩机串联。新矿浆由第一槽加入,浸出渣由第六槽排出。浸矿剂由第六槽进入,浸出液由第一槽排出,矿浆与浸出剂逆向流动。由第一槽排出的富铀浸出液,用离子交换或溶剂萃取过程回收铀。回收铀后的尾液进入充气槽,由细菌氧化再生,然后返回浸出系统。

浸出用矿石品位为0.12% U_3O_8,粒度为-200的占65%,矿浆浓度35%,在浓密机中加热至32℃,浸出剂为pH=1.8含6 g/L $Fe_2(SO_4)_3$的细菌氧化溶液,矿石与浸出剂逆向流动,矿物在每台浓密机中停留时间为5 h,通空气进行搅拌并供O_2和CO_2给细菌。经6台浓密机45 h后,铀浸出率增至90%。

思考题

1. 细菌浸铀的主要化学反应及工艺流程有哪些?
2. 细菌浸铀发展前景如何?
3. 某县铀矿的就地破碎法细菌浸铀有什么特点?

第七章 铜矿石的细菌浸出

第一节 铜矿石细菌浸出的基本反应和工艺流程

细菌浸出的铜矿物主要是铜的硫化矿物，如铜蓝（CuS）、辉铜矿（Cu_2S）、黄铜矿（$CuFeS_2$）、硫砷铜矿（CuAsS）和斑铜矿（Cu_5FeS_4）等。因为浸出这些矿物需要氧化剂，而细菌可以提供浸出这些矿物的氧化条件。铜的氧化矿物如黑铜矿（CuO）、赤铜矿（Cu_2O）以及自然铜等则比较好浸出，只要有酸或具有氧化因素就可以浸出。细菌在氧化金属硫化矿的过程中，可以产生 H_2SO_4 和氧化剂 $Fe_2(SO_4)_3$，所以用细菌也可以浸出其他铜矿物。

一、铜矿石细菌浸出的基本反应

（一）铜蓝（CuS）

CuS 可以被细菌直接氧化浸出，反应是：

$$CuS + 2O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} CuSO_4$$

由多种金属硫化矿构成的复杂铜硫化矿中，一般都含有一些黄铁矿（FeS_2）。FeS_2 在细菌作用下，生成 H_2SO_4 和 $Fe_2(SO_4)_3$。$Fe_2(SO_4)_3$ 是一种很好的氧化剂，可以氧化 CuS：

$$CuS + Fe_2(SO_4)_2 = CuSO_4 + 2FeSO_4 + S$$

（二）辉铜矿（Su_2S）

首先由细菌氧化 FeS_2 及 $FeSO_4$，生成 H_2SO_4 和 $Fe_2(SO_4)_3$。在此条件下，Cu_2S 按如下反应被 $Fe_2(SO_4)_3$ 氧化生成 $FeSO_4$ 和 S，再

由细菌氧化为 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 H_2SO_4，此反应反复进行。辉铜矿的细菌浸出，以 $Fe_2(SO_4)_3$ 的氧化为主，细菌是反应的间接催化剂：

$$Su_2S + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2FeSO_4 + H_2O$$

$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S$$

（三）黄铜矿（$CuFeS_2$）

$$CuFeS_2 + 4O_2 \xlongequal{\text{细菌}} CuSO_4 + FeSO_4$$

$$CuFeS_4 + 2Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2S$$

$$CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O + 3O_2 = CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

（四）斑铜矿（Cu_5FeS_4）

$$Cu_5FeS_4 + 6Fe_2(SO_4)_3 = 5CuSO_4 + 13FeSO_4 + 4S$$

$$Cu_5FeS_4 + 8\frac{1}{2}O_2 = 3CuSO_4 + FeSO_4 + Cu_2O$$

$$Cu_2O + 2H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 = 2CuSO_4 + 2H_2O$$

$$Cu_5FeS_4 + 9O_2 + 2H_2SO_4 \xlongequal{\text{细菌}} 5CuSO_4 + 2H_2O + FeSO_4$$

（五）硫砷铜矿（CuAsS）

$$CuAsS + H_2O + 6\frac{1}{2}O_2 \xlongequal{\text{细菌}} 2H_3AsO_4 + CuSO_4$$

$$2H_3AsO_4 + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeAsO_4 + 3H_2SO_4$$

$$2CuAsS + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 6O_2 = 2H_3AsO_4 + 4CuSO_4 + H_2SO_4$$

（六）蓝铜矿［$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$］

$$Cu_3(OH)_3(CO_3)_2 + 3H_2SO_4 = 3CuSO_4 + 2CO_2 + 4H_2O$$

（七）孔雀石［$Cu_2(OH)_2CO_3$］

$$Cu_2(OH)_2CO_3 + 2H_2SO_4 = 2CuSO_4 + CO_2 + 3H_2O$$

（八）硅孔雀石（$CuSiO_3 \cdot 2H_2O$）

$$CuSiO_3 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + SiO_2 + 3H_2O$$

（九）赤铜矿（Cu_2O）

$$Cu_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

$$Cu_2O + H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 = 2CuSO_4 + H_2O + 2FeSO_4$$

（十）自然铜（Cu）

$$Cu + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 2FeSO_4$$

（十一）黑铜矿（CuO）

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

$$3CuO + Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O = 3CuSO + 2Fe(OH)_3$$

$$4CuO + 4FeSO_4 + 6H_2O + O_2 = 4CuSO_4 + 4Fe(OH)_3$$

二、铜矿石细菌浸出工艺流程

铜矿石细菌浸出工艺，一般用来处理大量含铜贫矿石、尾矿、废矿和小而分散矿山的铜矿石，个别情况也用细菌浸出铜的富矿和精矿。所采用的浸出方式有地表堆浸、就地破碎浸出、地浸和搅拌浸出。

该流程也适用于铜矿的细菌地表堆浸和就地破碎浸出以及地浸。如果用于搅拌浸出，还须加入磨矿和固液分离工序。采用铁置换工艺处理铜浸出富液，可直接得到海绵铜。沉淀之后的尾液经细菌氧化再生后，返回浸出工序。海绵铜再用火法或湿法加工，得到各种精铜产品。除铁沉淀和溶剂萃取－电积工艺外，还可以采用其他办法由浸出液中回收铜。

用细菌浸出工艺可以选择性地浸出混合矿石或精矿中的部分矿物，使未浸出的矿物富集和纯化。

第二节 铜矿石的细菌浸出应用实例

一、铜官山有色金属公司松树山细菌浸铜

铜官山铜矿松树山矿成为我国第一个细菌浸矿成功的矿山，该矿采用的是就地自然破碎的矿石。

（一）浸出地区概况

浸出地区为一老采区，地表已陷落，矿体属高温热液交代矿床，长 500 m，延伸 410 m，呈似层状产出，矿体倾角 5° - 46°，厚度 10 m 左右，顶盘为崩落的褐铁矿、大理岩及泥土，底盘为石英岩。淋浸区最深达 70 m，淋浸场可灌面积 8 000 m^2，布液面积 4 000 m^2。浸区上部属硫化矿床氧化带，硫酸盐化剧烈，浸区下部用分段崩落法采完后，上部陷落成疏松状。成为就地破碎细菌浸铜矿山，尚残留矿量 17.2×10^4 t，含铜量 2 000 t，品位 1.2%。淋浸区原生硫化矿占 34.2%，氧化矿占 35.1%，铁帽含铜 30.7%。

（二）工艺流程

将细菌培养池中培养好的菌液，与适度硫酸溶液（水与硫酸混合液）混合后，利用管道输送至地表淋浸场，通过布液管进行布液。溶液自淋浸场上部渗滤到下部，与矿石发生化学反应，铜被溶解到溶液中变成合格的富液后，进入原分段崩落法采场放矿漏斗，经电耙道（坡度为 25° ~ 30°）流入放矿小井，至沿脉外大巷原排水沟，流入专用的原水仓中汇合。然后，用耐酸泵将水仓中的富液扬至地表的富铜液池中，最后送入铁置换塔（或池）中进行置换。富液经置换产生粉状沉淀物——海绵铜，品位可达 35% ~ 50%，其部分尾液（含 $FeSO_4$）配酸后注入细菌培养池繁殖细菌。如此循环不断浸矿和培养细菌。大部分尾液（贫铜液）作为补充水返回淋浸。

（三）细菌的培养和制备

该矿做过以下试验：在两个 1 000 mL 的瓶里，注入硫酸亚铁溶液（Fe^{2+}），浓度 10 g · L^{-1}，加 1 号培养基（表 7 - 1）。将其中一瓶注入 50 mL 坑下酸性水进行接种，然后将这两个瓶子静置于温度 20 ℃的室内。经过 20 d 后接种的那瓶溶液产生褐色沉淀，有 35% 的 Fe^{2+} 已氧化成 Fe^{3+}，未接种的无明显变化。经鉴定，经接种的溶液中的细菌为氧化硫杆菌。

在工艺流程中，细菌在两个细菌培养池中进行，在池中设管子

通以压缩空气，以供给 CO_2 和氧，并加培养基和采取保温防日照措施。根据试验，菌液总含铁量 4 ~ 6 g · L^{-1}，Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 各占 50%，浸液 pH = 1.9 ~ 2.2。

表 7 - 1　1 号培养基成分

名　　称	化学分子式	浓度/(g · L^{-1})
硫酸铵	$(NH_4)_2SO_4$	0.15
磷酸氢二钾	K_2HPO_4	0.05
氯化钾	KCl	0.05
硫酸镁	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.50
硝酸钙	$Ca(NO_3)_2$	0.01

(四)喷淋及其制度

利用上述菌液培养池制备好的“细菌、硫酸铁、硫酸”浸矿液用管子送至浸矿地区，经配液后，利用塑料喷管进行均匀布液。喷淋强度在布液面积 70 m^2 范围内为 0.7 $m^3 \cdot h^{-1}$。历时 50 d，浸矿液的 Fe^{3+} = 3.04 ~ 5.57 g · L^{-1}，Fe^{2+} = 0.06 ~ 1.06 g · L^{-1}，pH = 2 左右。浸出结果比较理想(表 7 - 2)。

浸出过程中，最高日浸出铜量 323 kg。该矿细菌浸矿是成功的，当时在我国及世界处于领先地位。

表 7 - 2　松树山细菌浸矿结果

菌液总量 /m^3	75% 硫酸 /kg	硫酸铵 /kg	出液量 /(L · h^{-1})	浸出液含量 /(L · h^{-1})	浸出铜量 /kg
75	1800	70	481.4	298	1434.8

二、德兴铜矿露天矿废石细菌堆浸

德兴铜矿是我国最大的露天铜矿，开采中，要剥离堆放含铜 0.1% ~ 0.25% 的废石，仅铜厂矿区就有 3.26×10^8 t，含铜金属 57

$\times 10^4$ t，成为该矿最大的资源浪费和污染源。

矿山于1994年开始试验利用含细菌酸性水浸出废石中的铜，从浸出液中用萃取－电积法生产电铜，但浸矿工作仍存在一些问题：浸液浓度不高，而成本高，尚未达到每年产2 000 t电铜目标，为此进行了以下工作：

（一）含铜废石分级筑堆及控制层高

堆浸－萃取－电积工艺中，堆浸出铜是关键工艺。影响细菌浸出效果的因素有矿石性质、粒度、矿石品位、堆高、渗透性、淋浸制度等，但关键因素是筑堆，即按含铜品位高低，含泥量多少分段筑堆，严格控制筑堆高度。

（1）定出了含铜品位0.05%～0.25%为堆浸矿石，小于0.05%为废石。

（2）控制含泥量，特别是表土影响渗透性，泥土还包裹矿石表面，阻碍细菌与矿石接触及浸出液中铜离子的扩散，为此采用了薄层制粒办法解决。

（3）堆高以20 m为宜，否则透气性不好，细菌繁殖和硫化矿氧化均困难，因为在黄铜矿中浸铜，主要借助氧化铁硫杆菌的氧化催化作用。此类细菌属于化能自嗜氧菌，它们繁殖和硫化矿物的氧化都需要堆内有足够的氧气。

（二）细菌活性的影响与改进

德兴含铜废石中，原生硫化铜矿物占含铜矿物的85%以上，无细菌作用，铜浸出率非常低。试验表明，细菌作用下铜的浸出率比Fe^{3+}作用大得多，而德兴矿区自然环境中有浸矿微生物，主要为氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌、氧化亚铁钩端螺旋菌，但这些野生菌浓度不高，小于10^4个/mL，活性也低。目前通过人工培养，驯化菌种3～4 d菌液中含菌已达10^7个/mL。

此外，该矿已在扩大淋浸面积，改进萃取工艺，据称已取得了更大的成就。

浸出液就地浸出以后，其提升方法与地浸采矿法一样，可以采

用气升泵、潜水泵、真空泵等法提升至地表，但需布置有一定密度的提升钻孔，其中潜水泵或真空泵均要购置较贵的泵体并在它们运作过程中要消耗动力，而气升泵则要求在尾矿库底向下打超深钻孔。此外上面三种提升方法都要布置较复杂的钻孔网和铺设较复杂的管道。为了避免上述提升方法的缺点，本文简单介绍负压提升浸出液的方法。

首先用能有效地适应浸出某种有用组分的化学浸矿剂注入尾矿坝的尾矿堆中，对尾矿进行溶浸，必需浸泡一段时间后，再使用提升装置利用负压将含有有用成分的浸出液从尾矿堆中抽出地表，注入储液池中，再转入浸出液的加工与产品提取。在进行负压抽出浸液之前，首先用数层塑料薄膜覆盖尾矿预压区上，使塑料薄膜下的尾矿处于一个密封的区域内。在使用负压提升装置抽出浸出液时，保证了这个区域内达到一定的真空值。

利用负压将浸出液提至地表的这种装置是一种射流真空装置，由射流箱和离心泵等组成。试用证明每台装置能抽出的真空预压面积为 30 000 m^2。为了扩大抽出面积，可划分几个区域进行浸出液的抽出。

实践证明，这种装置系统简单，设备不多，特别是动力件少，浸出尾矿成本低，管理也方便，是收集和提升就地浸出液最简单的方法。此外，用干法开采尾矿时，该法也可作事先疏干充填料之用。

应当指出，在就地溶浸尾矿的过程中，要加固库的坝体，但溶浸完毕后由于坝体湿润、疏干，尾矿堆将产生正面效应。本文所提方法有一定适应范围，其技术前提是矿石的可浸性是否好、经济效益、社会效益是否合理。综上所述，本法构思新颖，不妨一试。至于有关尾矿库的防水坝体加固，分区浸出及其技术和经济等具体问题，暂不作论述。

（三）结束语

经过一段的科学实践，尾矿作为一类资源，它的存在不应成为矿山甚至人类社会的负担，它将为人类的再次发展提供持续发展

的物质基础。当前从战备和社会持续发展的高度考虑，毫不犹豫的启动尾矿综合利用这一有新意的系统工程，不但能解决我国在21世纪对资源的需求，而且还能将前人遗留问题进行无公害化处理，也能消除现有矿山开发所带来的外部经济性问题。

三、某铜矿铜尾矿库就地细菌浸出

据报道：十年前，全国金属矿山储存的尾矿量超过60亿吨，且每年以超过3亿吨数量增长。

尾矿是可以继续开发利用的二次能源，1994年我国颁布的《中国21世纪议程》中，将"尾矿的处置管理及资源示范工程列入'自然资源保护与利用'优先开发"的项目计划中，这表明尾矿资源开发与利用已提到21世纪的日程上来了！我国目前在这方面有一定进展。目前研究方向应是对已经加工工业化了的资源综合利用（第一次综合利用）工艺过程中产生的二次资源（尾矿等）再进行综合利用（即第二次综合利用），同时还要加上一个这类资源的无害化处理问题。实践已初步证明，这类矿产资源的综合利用是有前景的，如山东省的焦家金矿的尾矿是陶产品理想的原料，若进行开发和利用将给矿山带来数倍于黄金主业生产的效益。

实践证明，尾矿数量大，矿物含量一般大大低于原矿值，因此提取或浸出技术非常复杂，费用也较高，特别是对稀贵金属的加工。另外，尾矿库多数分布于远离城市和远离交通干线之地，在市场竞争中产品处于销售不利地位。故对尾矿资源进行综合利用一般要采用高技术，新工艺才能取得成果，生产出的产品具有高附加值才能获得经济效益。由于上述原因，目前我国尾矿的综合利用率仍十分低，金属尾矿的综合回收率不高，约7%左右。在26个多金属大中型矿山中，近一半的矿山未对伴生组分进行综合利用。目前尾矿处理方法之一为就地封存库体或做建筑材料、充填料等方面。应当指出，尾矿还有一个特点是存在着危害环境因素，如某些尾矿含有氡及其短寿命的衰变子体，高水平的γ辐射，某些尾

矿含有化学毒物如 SO_4^{2-}、Cl^{1-} 及某些重金属等。尾矿库退役，是一项关系到环境保护和公众健康的大事，目前我国和有关国家采取的主要措施之一是对裸露铀尾矿库库面进行覆盖植被，对坝体加固及整治等，使尾矿长期稳定地封闭在库内。应当指出，封库之前应对尾矿有价值元素先进行回收，因为尾矿可分为可再选和不可再选两种，随着科学技术的进步，不少稀贵金属和有用元素，将使尾矿重新获得利用，即由不可再选逐步向可再选发展。

目前对尾矿的综合利用已作了一些工作，但刚刚开始，因为我国一次资源回收利用率比先进国家低很多，据估计我国有色金属一次损失在尾矿中达 20 万 t 之多，因此，从尾矿中进行二次回收潜力很大，如云锡公司从老尾矿中仅 1999 年就回收了锡 583 t，攀枝花公司从尾矿中选出钛精矿年产量达 30 万 t，其他矿山也不断有报道从尾矿中回收某些稀贵元素，其经济效益十分可观。下面简单介绍作者对某铜尾矿进行的初步试验。

（一）就地浸出铜尾矿试验

我国某一中等规模的铜尾矿库的铜含量为 0.1% ~0.3%，铜的氧化率大于 25% ~30%，以下简单介绍对尾矿进行的初步浸出试验，用氨作为主要浸矿剂，以适宜的浸矿细菌为辅助浸矿剂，浸出效果见表 7-3。

表 7-3 氨的含量与浸出液浓度的关系

浸出次序	浸矿剂氨的含量/%	浸出液的浓度/($mg \cdot L^{-1}$)
1	6.36	30.44
2	11.40	49.75
3	20.50	74.98
4	21.45	77.28
5	30.99	92.70
6	33.14	104.75

此表清楚表示，随浸矿剂氨的含量增加，含铜浸出液的浓度也

增加，由于细菌的作用，增加的幅度进一步提高。众所周知，氨是一种较廉价的浸矿剂，供应充足，外购也方便。

浸出反应如下：

$$CuO + 2NH_4OH + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow Cu(NH_3)_4CO_3 + 3H_2O$$

$$Cu + Cu(NH_3)_4CO_3 \longrightarrow Cu_2(NH_3)_4CO_3$$

生成的碳酸铵亚铜又可与空气中氧进行反应，生成碳酸铵铜：

$$Cu_2(NH_3)_4CO_3 + (NH_4)_2CO_3 + 2NH_4OH + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2Cu(NH_3)_4CO_3 + 3H_2O$$

氧化生成的碳酸铵铜又可重新浸出自然金属铜。从上述化学反应式看出，氧对铜的浸出起到了自身促进氧化的作用。氨是一种十分有效的溶剂，这是因为铜与氨能形成稳定的络离子，扩大了 Cu 在浸出液中的稳定区，降低了铜的氧化还原电位；使其容易转入浸出液中。

试验还证明浸出铜尾矿时溶液性质选择性好，不溶解其他杂质，浸出速度也相当快。

（二）负压提升浸出液

按照通常的尾矿浸出方法，必须有两个工艺同时完成，一是首先将尾矿从尾矿库内开挖和运输出来，送到浸出点进行浸矿；二是若浸后尾矿不移作他用，则要同时安排一个与原库容相当的新地址，才能容纳下第二次浸出后的尾矿（第一次是选厂流下的尾矿，之所以要安排这么大的新库，是因为尾矿内含的有用组分不高，浸出时拿走的体积不大）。为了避免上述问题，拟采用在尾矿库内进行就地浸出的方法，将有用组分采出来。这样做的可能性是因为选后库存尾矿的渗透系数一般较大，为尾矿库实现就地浸出创造了条件。

四、Rum Jungle 铜矿细菌堆浸

澳大利亚的 Conzine Riotinto 公司从 1965 年开始用细菌堆浸

法从 Rum Jungle 铜矿的废矿中堆回收铜。该地区气温暖干燥，常年温度平均接近 32 ℃，对细菌生长很有利。该矿体的矿物组成主要为黄铜矿等铜的硫化矿，在主矿体的上部分布着易碎的氧化矿。由于附近的选矿能力有限，所以留下大量品位较高的尾矿。浸出用的硫化矿堆平均含铜为 1.61%，氧化矿堆含铜为 2%。

先用细菌浸出硫化矿，产生的酸性浸出液再去浸出氧化矿。由于氧化矿比硫化矿多，产生的酸不够用，而且两矿有一定程度混杂，所以使用部分附近铀水冶厂的酸性尾液，增加浸出酸度。

在堆浸过程中，要控制的主要工艺参数是溶液酸度，当 pH > 2 时，会产生铁沉淀影响浸出，为防止产生沉淀，浸出液的 pH 要小于 1.8，最好为 1.3 左右，但酸度太高对细菌不利。硫酸高铁和黄铁矿作用生成 $FeSO_4$ 的反应，对溶液的电位有决定性影响。由于细菌对 $FeSO_4$ 的氧化作用，也有利于提高溶液电位，浸出过程的电位要维持在 400 mV 以上。为使流入硫化矿堆的溶液含铁量小于 5 g·L^{-1}，避免铁沉淀，要排掉部分尾液。部分舍弃量（约占舍弃量的 50%）是由漏损造成的，另外 50% 在送入贮液池之后再排掉。

要控制的另一个工艺条件是维持细菌的营养供应。在浸出过程中，一般可生成足够细菌消耗的 Mg、K 等无机盐。但有时会缺少 N、P，应当及时补充。

为强化浸出，矿堆中必须有足够氧气，采用轮流布液法，矿堆交替润湿和干燥，使空气自动吸入矿堆内部。矿块交替干湿，也有利于毛细管扩散作用。矿石干燥时，溶解的金属由毛细管排出，再湿时新的浸出剂又吸入毛细管，浸出更深部的金属。由于露天环境中的风化作用，还会产生更多更深的毛细管，使大块矿石中的金属溶解出来。操作数据列于表 7－4。浸出液用置换法回收铜，每千克海绵铜用铁 1.1～1.5 kg。

表 7－4　Rum Jungle 矿堆浸生产数据　　ω/(g·L⁻¹)

成分 / 液流	Cu	Fe	Fe^{2+}	pH
硫化矿堆循环液	0.15	3.6	3.4	2.2
从硫化矿堆到氧化矿堆溶液	0.66	3.0	2.6	1.2
进入置换池浸出液	1.20	2.8	2.2	1.7
从置换池排出的尾液	0.16	4.6	4.5	2.1

五、美国等国废铜矿石细菌堆浸

(一)概　况

在美国所有铜矿山采出的矿岩中，有 60% 的废石，废石含铜 0.15% ~0.75%。美国亚利桑那州大多数矿山使用细菌堆浸法从废石中生产铜的实践证明，利用细菌堆浸法从废石中浸出铜是有利可图的。美国几家公司废石细菌堆浸情况如下表 7－5 所示

表 7－5　美国几家公司的废铜矿石细菌堆浸

矿山或公司	废石产量 /(t·d⁻¹)	废石堆含 Cu/%	海绵铜产量 /(t·a⁻¹)	浸出、沉淀工人数(个)
Bagdad 矿	36000	0.25 ~0.75	7800	18
Cananea 矿山公司	49000	0.2 ~0.4	3300	7
Chino 矿	52000	0 ~0.5	27000	23
Copper Queen 矿	60000	0.3	5000	
Esperanza 矿	18000	0.15 ~0.4	2000	3
Inspiration 矿	26000		3800	6
Miami 铜公司	28000		1300	
Ray 矿	5000	0.24	9000	11
Silver Bell 矿	2000		2400	4
Utah 矿			2000	31

几个矿山和公司的铜废石细菌堆浸数据如表 7－6 所示。

表 7－6 铜废石细菌堆浸数据

矿山或公司	去废石堆的浸出剂					来自废石的浸出液				每吨溶液加酸量/(g·L^{-1})
	pH	Cu/(g·L^{-1})	Fe^{2+}/(g·L^{-1})	Fe^{3+}/(g·L^{-1})	流量/(m^3·mm^{-1})	pH	Cu/(g·L^{-1})	Fe^{2+}/(g·L^{-1})	Fe^{3+}/(g·L^{-1})	
Bagdad 矿	2.0	0.02	4.0	0.2	12.5	2.5	1.1	0.03	2.0	7.5
Lananed 公司	2.75	0.15	20.0	0.2	4.5	2.0	1.5	6.0	12.0	无
Chino 矿	3.5	0.2	3.5	0.1	42	2.5	2.0	0.9	0.8	1.6
Copper Queen 矿	3.5	无	1.0	无	8.0	2.0	1.4	3.5	3.0	无
Inspiration 矿	2.65	2.24	5.0	0.5		1.9	1.9	3.3	2.7	4.9
Ray 矿	3.4	0.08	2.4	0.06	19	2.4	1.0	0.7	1.3	
Silver Bell 矿	3.3	0.01	1.7	0.04	3.4	2.4	1.1	0.1	0.6	
Utah 矿	2.4	0.1	2.5	0.02	7.6	2.5	1.2	1.0	1.0	

用细菌堆浸法，美国每年从为矿石堆中生产的铜约占以上各矿山和公司铜产量的 10%。假定废石堆含 Cu 0.2% 左右，按总回收率 50% 计，包括浸出、沉淀及精炼的费用，每千克铜的生产成本约 0.33 美元。如果计入废石费用(约 0.4 美元/t)，也是有利可图的。

(二)细菌管理

通过检测证明，在废石堆中通常存在一些浸矿细菌，但新采出的废石中不一定有，所以在浸出时需要接种细菌。通常在回收铜后的尾液或用于浸出新的废矿石堆的浸矿剂中接种驯化好的细菌。随带菌浸出剂的加入，新的废矿石堆就会存有这种浸矿菌。在作业中一般不进行细菌含量的日常测定工作，因为这不太容易做到。但可以通过溶液的 Fe^{3+} 及 Fe^{2+} 的分析及 pH、电位测量，间接地掌握细菌的生长状况。

一般堆浸作业中，细菌需要的 O_2 和 CO_2 及无机营养，都直接来自于空气和矿石，不需另外加入。经测定确实需要增加某种营养时，应及时给予补充。硫化矿的氧化反应放出的热量，通过矿石堆中循环溶液的流动，可使矿堆均衡保暖。在气候温暖的地区，浸

出较大的废石堆时，如果废石中硫含量不太高的话，浸出温度容易控制。对较小的矿石堆和寒冷地区，温度控制比较困难。保持这类矿石堆温度的办法是使溶液快速周转，将置换尾液迅速返回矿堆以保存其中的热量。肯尼柯特公司在犹他矿曾用此法顺利地浸出被冰雪覆盖的废铜矿石堆中的铜。

思考题

1. 铜矿石细菌浸出基本特点及工艺流程是什么？为什么铜的细菌浸出比其他矿石细菌浸出发展较早也较快？

2. 我国铜官山有色金属公司松树山铜矿开展细菌浸矿很早，为什么停了很长时间才开始恢复此项技术。

3. 你对我国铜矿和铜尾矿推广应用细菌浸矿技术的前景作何分析？

第八章 难处理金矿的微生物氧化浸出

第一节 难处理金矿浸出的影响因素与氧化预处理方法

某些硫化矿例如含砷、有机碳、锑、包裹金、微细粒金等含金矿石，如果采用传统的氰化提金方法，金的浸出率很低，对于这一类难处理金矿，为什么发生这种情况呢？这是由于存在有害浸出的物理和化学因素。

一、难处理金矿浸出的影响因素

（一）物理因素

1. 碳质物的影响 碳质物包括有机碳，也包括某些无机碳，碳质物比表面积较大，具有一定的活性，对金银的氰化络合物具有较强的吸附活性，转化率低（$d_{CO_2}=3.56$），使浸出过程中溶解的金银难被吸附在碳质物中，形成“贵损”现象，从而降低金的浸出率。此外，有些碳质物也可能与金形成一种稳定的难溶络合物，这与氰化厂从活性炭上解吸金氰络合物需要较高的温度和氰化物浓度的现象，有一种必然的相似之处。

美国的卡林（Carlin）金矿就是典型的含碳质物的难浸金矿。

2. 金被包裹在硫化矿物等矿石中。当金以相当细的粒度（显微金、次显微金甚至晶格金等形式）包裹在氰化物不能溶解的硫化矿物、硅酸盐等矿石中时，金就是以包裹体的形式存在，此时，金不能与浸金系统直接接触，因而不能被浸金试剂所溶解。包裹金的矿物一般有黄铁矿、毒砂、砷黄铁矿、黄铜矿及硅酸盐（例如石

英等）和磁黄铁矿、方铅矿、闪锌矿等。这种含金的包裹体非常细小，这种包裹体叫做微细包裹体或亚微细包裹体，粒度为 7 μm，很难用细磨或超细磨（如 −400 目或更小）的办法使金颗粒暴露出来。

云南省特大金矿——镇源金矿所含的金绝大部分被包裹。另外，在我国东北老工业基地、滇、黔、桂"金三角"等地区就是这种类型的矿石。

（二）化学因素

矿石中的金属硫化矿物与金接触时导致金阳极溶解而钝化，要使金溶解完全，需要将导电性的硫化矿转变为非导电性的氧化矿。

有些金属矿物如碲化金在氰化物溶液中溶解很慢，甚至不溶。比较难溶的金矿物还有金锑矿、黑铋金矿以及铅、砷矿物还原焙烧时形成的含金化合物等。虽然这些不溶性金矿物和产物通常数量很少，但它们在金矿处理过程中会造成金的损失。

矿石中的硫化物和有害杂质（通常大量存在）与氰化物、氧或碱反应，消耗氰化物、氧、碱，而反应生成的氰化产物进入溶液后，又往往降低金的溶解速度。

矿石中存在氧化铁、锑及铅等化合物，它们会在金粒表面形成保护膜，防碍金的浸出。

总之，由于存在以上物理和化学因素，用常规浸出工艺不能将矿石中大部分金顺利浸出来的金矿，我们称为难处理金矿，也有将氰化浸出率小于 80% 的金矿叫难处理金矿。很多金矿床和银矿床常与各种金属硫化矿共生，尤其是与黄铁矿、砷黄铁矿和黄铜矿共生。这类含多种金属硫化矿的金银矿床在已知的各种脉金矿床中占很大比例。我国这类金矿床的储量尤为丰富，分布很广。由世界范围看，难处理金矿的金储量占世界黄金储量的 60%，而且目前世界产自难浸金矿的金产量仅占世界金产量的 6%，所以难浸金矿资源是今后提取金银的重要资源。

二、氧化预处理方法

对这类难浸金矿，人们往往转而借助焙烧方法、加压氧化法、化学氧化法等氧化预处理手段，打开包裹金，消除有害杂质的影响。

（一）焙烧方法

传统上用于氧化预处理的重要方法是氧化焙烧（一段或两段焙烧）以产出一种多孔的更适于浸出的焙砂。焙烧工艺对于加热参数和给料成分十分敏感。有时一旦偏离最佳焙烧条件，焙砂的透气性将降低而使金在其中暴露不完全。此外，由于世界各国政府都对环保条件进行了严格的立法，促使了对现有的氧化焙烧方法进行技术改造，如采用循环沸腾炉、高温静电除尘、布袋收尘或或采用高效洗涤设备等，同时开发出新的固砷固硫焙烧新工艺（添加熟石灰等）。虽然如此，这种方法还是无法克服锑等有害杂质对后续浸出过程的严重影响，越来越多的焙烧厂停产或者采用其他低污染的氧化工艺。

（二）加压氧化

目前，加压氧化法看来似乎是氧化难浸金矿的最佳方法。从工艺和环保的观点来看，它具有许多胜过焙烧法的优点。它和焙烧法不同，不需要严格控制有关的工艺参数；氧化后的产物数量仅为氧化前的三分之一以下，因而很适于氰化并取得较高回收率；空气不会受到 SO_2 或 As_2O_3 的污染等。所以说加压氧化法是当今世界浸金技术发展的一个里程碑。无论从技术的先进性，还是从良好的环境效益来看，焙烧法与加压氧化法都是不可比的。然而从设备的投资以及材质的要求来看仍有不足之处，即投资大，设备材质要求高，使用和维修十分不方便，这与我国和许多发展中国家当前的技术经济实力有很大的差距。

（三）化学氧化法

此法主要适用于含碳质和非典型的黄铁矿金矿石。这类矿石

的难浸性主要是由碳质物的吸附性造成的，其次是由于金在黄铁矿和砷黄铁矿中呈微细粒浸染所致。黄铁矿及砷黄铁矿是金的包裹矿物，要分解这些包裹矿物需要严格的氧化条件，钝化活性炭组分，防止吸附金，以及使这些围岩矿物基质局部氧化，并使包裹金粒暴露或解离。这种方法主要是利用氧化剂进行水溶液化学预氧化，例如："闪速氧化"工艺，尼特罗克(Nitrox)法、阿塞诺(Arseno)法等，它们一般可以得到较高的金浸出率，但是这些方法所采用的流程较长，工艺复杂，生产上难于管理和调控。

(四)微生物氧化法

由于微生物氧化法污染程度很小，成本低，浸出指标高，所以越来越受到人们的重视。目前，全世界许多研究机构都在积极开发这种处理难浸金矿的方法。这种矿冶生物工程技术在工业上的重大突破，将是金提取工业的又一次飞跃，又一个新的里程碑。硫化矿物通过氧化铁硫杆菌在其表面的发酵作用而产生直接的化学腐蚀；通过细菌的新陈代谢作用使溶液中的二价铁变化为三价铁，三价铁是一种氧化剂，它可使硫化矿物表面氧化即间接腐蚀。这种腐蚀具有方向性，并将电子从剩余电子的半导体(硫化矿物)转向受体(氧)。这些细菌从铁和硫的氧化中获得培养的能量。被微生物氧化的硫化矿物和砷化矿物等，其包裹的金得以解离出来，同时微生物氧化在很多时候还可以钝化有机碳，大大降低了矿石吸附金氰络合物的能力，有人认为这是由于细菌细胞外产物使有机碳窒塞，这些有利因素为后续氰化浸出或者非氰化浸出创造极为有利的条件。

焙烧法、加压氧化法和微生物氧化法的比较列于表 8－1 中。

表 8-1 氧化预处理方法的比较

成 本 因 素	微生物氧化	加压氧化	焙烧
硫化物选择性氧化	有	没有	没有
对低硫化物的适应性	不适应	适应	适应
复杂的设计	没有	有	没有
复杂的操作技能	没有	有	没有
高水平的工艺控制	没有	有	没有
特殊的结构材料	没有	有	有
高的维修量/磨损设备	没有	有	有
高压容器、管道、阀门等	没有	有	没有
复杂的气体处理	没有	有	有
容器冷却/加热控制	有	有	没有
制氧和蒸汽设备	没有	有	没有
对碱性或碳质矿石的适应性	不适应	适应	适应
氧化产物的洗涤	有	有	有
可销售的副产品	没有	没有	有
回收银的困难	没有	有	有
As^{5+} 砷产品	有	有	没有

第二节 含砷难处理金矿的微生物氧化浸出

含砷难处理金矿主要指含砷黄铁矿、毒砂等矿物的矿石。许多硫化物的金银矿石都含有数量不等的砷，几乎在所有情况下，砷都是不希望有的杂质。我国高砷矿石可以分成以下 3 类：

(1) 多金属(Cu、Pb、Zn 黄铁矿)型高砷金矿石，如银山铜矿、康家湾铅锌金矿、大厂 100 号锡矿等。

(2) 毒砂、黄铁矿型高砷金矿石，如天马山、苗龙、黄金洞、哈图等。

(3) 碳质或粘土质型砷金矿，例如板其等。

一、砷矿石微生物氧化化学

在微生物氧化预处理含砷金矿石的过程中，一方面被含砷等矿物包裹的金暴露出来，另一方面砷也被溶解，并以As(Ⅲ)、As(Ⅴ)或者以两种氧化物的混合形式存在于浸出液中。三价砷比五价的毒性要大，将它排放到环境中会造成更大危害，故处理含砷矿石的整个工艺流程必须考虑使所有的固态和液态含砷废物以生态环境可以接受的形式进行处理和排放，尽量减少对环境的危害。

砷矿物的微生物氧化，主要有如下生物化学反应：

$$4FeAsS + 11O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4HAsO_2 + 4FeSO_4$$

$$4FeAsS + 13O_2 + 6H_2O \longrightarrow 4H_3AsO_4 + 4FeSO_4$$

二价铁能够被细菌氧化成可用于间接化学浸出的三价铁，其反应式为：

$$4FeSO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

通过细菌作用产生的$Fe_2(SO_4)_3$对FeAsS的化学氧化是可能伴随有微生物氧化过程的另一个重要反应，可生成As(Ⅲ)或者As(Ⅴ)，反应如下：

$$8FeAsS + 2Fe_2(SO_4)_3 + 2O_2 + 6H_2O \rightarrow 12FeSO_4 + 8HASO_2 + 2H_2SO_4$$

$$2FeAsS + Fe_2(SO_4)_3 + 4O_2 + 4H_2O \rightarrow 4FeSO_4 + 2H_3ASO_2 + H_2SO_4$$

很多人认为：无论FeAsS是受直接还是间接氧化浸出所产生的三价砷，从热力学上讲都可被氧或者三价铁氧化成五价砷，其反应如下：

$$2HAsO_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2AsO_4$$

$$HAsO_2 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightarrow H_3ASO_4 + 2FeSO_4 + H_2SO_4$$

另外一些人认为：三价砷在微生物氧化过程中是稳定的，为使砷(Ⅲ)氧化成砷(Ⅴ)，必须加入较强的氧化剂才行，例如臭氧等，否则砷仍将保持三价氧化状态。

这些不同的研究观点，表明微生物氧化含砷金矿的机理还有待深入研究。

另外，反应过程还可能发生二次沉淀（这取决于溶液 pH 和组成），生成砷酸铁、氢氧化铁、碱式硫酸铁及黄钾铁钒等沉淀物，反应如下：

$$2H_3AsO_4(l) + 2Fe^{3+}(l) \longrightarrow 2FeAsO_4(s) + 6H^+(l)$$

$$2Fe^{3+}(l) + 6H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_3(s) + 6H^+(l)$$

$$Fe(OH)_3(s) + SO_4^{2-}(l) + 2H^+(l) \longrightarrow Fe(OH)(SO_4)(s) + 2H_2O$$

$$6Fe^{3+}(l) + 4SO_4^{2-}(l) + 12H_2O \longrightarrow 2H[Fe(SO_4)_2 \cdot 2Fe(SO)_3](s) + 10H^+(l)$$

微生物氧化不同硫化矿物的速度，主要由这些硫化矿物的电极电位决定。在砷黄铁矿－黄铁矿体系中，砷黄铁矿的电位比黄铁矿的要小，因此，细菌在包裹金的围岩边界产生侵蚀作用，并优先氧化砷黄铁矿，氧化砷黄铁矿的速度比后者的要快，所以砷黄铁矿比黄铁矿更容易受到侵蚀。砷黄铁矿氧化过程需要氧和酸，但也产生酸。矿物中的 Fe^{2+} 和 S 在细菌作用下生成 Fe^{3+} 和 H_2SO_4。而 As^{2+} 则是在 Fe^{3+} 作用下化学氧化生成 AsO_4^{3-} 和 $FeAsO_4$。

二、影响含砷矿物微生物氧化的因素

影响微生物氧化含砷难处理金矿的因素有细菌适应性、矿石含砷量、砷离子价态、矿浆酸度、矿石粒度、矿浆浓度等。

（一）细菌适应性的影响

矿物中的砷含量及氧化环境中的溶解砷都对细菌有害。细菌对环境的适应与否及适应的程度，也影响细菌氧化砷矿物的效果。试验表明，经过 12 d 氧化浸出，脱砷率只有 20%。而已适应的细菌，同样时间内砷的脱除率可达 60%。所以用于氧化脱砷的细菌，必须经过事先驯化，使之适应要氧化的矿物。

（二）矿石砷含量对细菌脱砷的影响

矿物中含砷量越高，脱砷的细菌受抑制的程度越大，浸出介质中细菌数越少。随着氧化时间增加，矿物含砷减少，细菌数增加。原矿含砷量越低，细菌氧化脱砷率越高，反之则脱砷率越低。所以

在氧化含砷高的精矿时，应适当控制精矿的投入量和投入速度。要减少精矿投入量，或分批向反应器中加入精矿，以避免溶解砷过高影响细菌活性。虽然一般认为，经过驯化，细菌可耐 15 g·L^{-1} 砷，但在实际操作中，溶液中砷离子的含量还是应当少一些，一般不应超过 4 g·L^{-1}。返回再生的浸出剂，也要控制砷浓度。如果砷含量过高，可以通过调节酸度的办法，沉淀一部分砷。

（三）$Fe_2(SO_4)_3$ 浓度对脱砷率的影响

试验表明：菌液中 Fe^{3+} 浓度高低对细菌氧化除砷影响是明显的。当 Fe^{3+} 浓度在 7.3 g·L^{-1} 以上时，脱砷率才达 90% 以上。

（四）砷离子价态的影响

砷离子价态不同，对细菌产生毒性也不同。在同样砷浓度和酸度条件下。经 3 d 细菌氧化，含五价砷时细菌可以氧化 50% 的铁，而含三价砷时，仅氧化约 5%，说明五价砷对细菌氧化铁的干扰要比三价砷小得多。在细菌氧化浸出环境条件下。三价砷不稳定，经过数天时间，大部分三价砷被氧化成五价砷。

（五）充氧对微生物脱砷的影响

不论细菌以何种方式氧化矿样，氧的供应都是不可缺少的。实践证明：机械搅拌条件下，充纯氧脱砷效果明显好于充空气供氧，因为机械搅拌过程本身促进了 CO_2 的溶解，已能满足细菌生长所需要的碳源，而对于矿样的氧化，氧的供应量是主要的，因为在 CO_2 供应比较充足时，供氧速率对细菌脱砷能力起着至关重要的作用。

（六）矿浆酸度对微生物细菌脱砷的影响

氧化铁硫杆菌生长的适宜酸度是 pH = 2.0 ~ 2.5。试验研究表明：在此 pH 范围内，细菌脱砷率最高，说明细菌生长最活跃的酸度范围，也是细菌氧化破坏砷矿物的最佳酸度。

（七）矿石粒度的影响

依据浸出动力学，矿石粒度越小，表面积越大，细菌与矿物接触的机会就越多，有利于从矿物中吸收营养，增加细菌活性，同时

也提高了矿石分解速度；若矿石粒度较粗，则氧化不完全，除砷率低。如某含砷精矿样品，经4 d细菌浸出，脱砷率仅为14.1%。经过磨矿，矿石比表面积增加一倍，在同样时间内砷脱除率增至78.5%。在同样矿浆浓度下，矿石粒度越小，浸出速度越快，见表8-2

表8-2 含砷精矿的粒度对砷脱除率(%)的影响

矿石表面积	无菌对照	细菌氧化	
$(m^2 \cdot g^{-1})$	浸4 d	浸2 d	浸4 d
原矿样0.82	3.6	9.2	14.1
干磨样1.93	42.0	60.5	78.5

(八)矿浆浓度对砷脱除率的影响

矿浆液固比对细菌氧化脱砷影响很明显。试验说明：液固比为50∶1时，浸出12 d，脱砷率达80%以上；而液固比为10∶1时，同样时间内脱砷率仅30%。同时证明，在低矿浆浓度下，砷的脱除速度随矿浆浓度提高而增加；但矿浆浓度为5%以上时，脱砷速率随矿浆浓度增加而减慢。

影响细菌脱砷速率的原因主要是溶解砷浓度随矿浆浓度增加而增加造成的。对于铁的浸出，在20%矿浆浓度之内，浸出速率正比于矿浆。如果矿浆浓度再提高(30%以上)，则固体本身将对细菌生长产生不利影响。因为细菌大部分吸附在矿物颗粒表面，提高矿浆浓度，将使细菌受到更多的摩擦和损伤，而且细菌相对于矿物的浓度也降低了。

除上述因素外，浸出环境温度、细菌营养条件以及浸出渣的处理方式等，都对脱砷效果有一定影响。

第三节　含碳质物难处理金矿的微生物氧化浸出

含碳质物的硫化物金矿石代表一种特殊类型的难浸金矿石。这类矿石中的金不仅被硫化矿物包裹，而且还有一部分金和碳质物相关，为碳质物包裹或者与碳质物形成某种形式的稳定络合物；有机物间接地阻碍用传统氰化法回收金。在氰化浸出过程中，形成的氰亚金酸盐络合物被矿石中的有机物吸附而不能回收，这种吸附现象叫"劫金"，这种金矿石美国内华达州的卡林金矿、我国的镇源金矿等。

劫金碳质硫化矿的预处理工艺包括：(1)氰化浸出前焙烧氧化碳和硫化物；(2)氧化预处理－氰化浸出联合法。两种工艺都已在工业上应用，但是，每种工艺的实际应用是由投资和生产成本与矿石价值的对比决定的。难浸矿石物理化学预处理的另一种方法是用微生物预处理。包裹金的硫化矿(如黄铁矿、白铁矿、砷黄铁矿)的细菌氧化是难浸硫化物金矿石预处理的有效手段。一般与这种过程相关的细菌包括氧化亚铁硫杆菌和氧化亚铁小螺旋钩杆菌。难浸金矿石微生物预处理的应用只限于硫化精矿的微生物氧化，有几种微生物氧化预处理工艺正在南非、巴西和澳大利亚工业规模地应用。难浸的碳质或碳质硫化物金矿的微生物预处理尚未见工业应用。

有人用嗜热的细菌和硫化裂片菌(Acidianus)对难浸碳质硫化物金矿的微生物氧化预处理过程进行研究评价，尽管这些细菌可以有效地氧化包裹金的硫化物而提高金回收率，但还没有使碳完全钝化。微生物氧化后还需要用碳钝化试剂或炭浸法来达到最佳金提取率。增加从难浸碳质硫化矿中金回收率的一种微生物处理工艺已经取得了专利，这项工艺用的是异养菌，有曲霉菌、黄青霉、脱氮产碱杆菌、洋葱假单胞菌和柠檬酸细菌用来氧化碳以除去

矿石中吸附金而阻碍其浸出的成分。然后，用微生物（如氧化亚铁硫杆菌）来处理矿石，以氧化包裹金的硫化物，结果是金浸出率从未处理矿石的35%提高到由异养菌和自养菌联合处理过的矿石的80%以上。另一种提高从碳质硫化矿中金回收率的微生物氧化预处理方法是把用氧化铁硫杆菌、氧化硫化物和用硫脲浸出金的过程结合起来，硫脲络合裸露的金，而矿石中的劫金碳不能吸附这种络合物。此外硫脲可以在微生物氧化所处的酸性 pH 条件下络合金。这样就不必在细菌氧化后提高 pH 值而建立氰化浸出所需的碱性条件。但是，浸出过程中硫脲金络合物回收和硫脲的高消耗量是影响其发展的大问题。

总之，对微生物氧化预处理含碳质物金矿石，有人认为微生物可以消除碳质物对金后续吸附过程的影响，直至100%；但另外一些人则认为微生物只能部分消除碳质物的有害影响，这方面的深入机理，还有待作更进一步的研究探讨。

表5－3用混合微生物处理矿石钝化劫金碳活性的结果，其中矿石中的有机碳含量0.76%，总碳量为0.77%，硫化物中硫含量为2.5%，硫酸盐中硫为0.45%。

表8－3 用混合微生物处理矿石、钝化劫金碳活性的试验结果

处理方法	金浓度/(mg·L^{-1})		金吸附率/%
	开始	最后	
没处理	2	0.0	90
	5	1.6	68
生长成菌类组合物	2	1.5	25
	5	4.9	5
菌类组合物在矿石中生长	2	1.7	15
	5	4.1	18

由表8－3可知，矿石中的碳质物对浸出金的吸附是相当明显的，混合细菌可以降低矿石中劫金碳吸附金氰络合物的能力，但没

有完全消除这种有害作用。混合细菌的功能似乎是被动地使天然有机碳吸附性钝化，而不是主动地代谢这些碳。对天然有机碳的钝化作用可能是通过菌类组合的细胞外产物使矿石中的天然有机碳窒塞。随着矿物进行混合细菌处理，矿石中的碳水化合物的含量明显增加，从而导致劫金碳吸附金能力的降低，见表8－4。

表8－4　矿石中碳水化合物的含量与矿石吸附金量的比较

接种情况	矿石中碳水化合物/($mg \cdot g^{-1}$)	矿石从溶液中吸附金的比率/%
没放入菌种	180	53
放入混合菌种	277	41

表8－4表明细菌对劫金碳吸附溶解金的特点没有产生根本的影响。

表8－5　酸处理及细菌氧化对碳吸附性及金浸出率的影响

矿石	处理方法	铁浸出率/%	溶解金吸附率/%	金氰化浸出率/%
C_1	直接氰化	0	100	25.7
	酸化后氰化	64	17	56.0
	细菌氧化、氰化	71	9	71.0
C_2	同上	0	19	45.3
		49	5	63.6
		100	3	82.2
C_3	同上	0	64	47.2
		22	6	50.0
		63	3	73.3
C_4	同上	0	75	42.3
		43	21	76.7
		85	25	71.1

由表8－5看到，矿石经过酸化处理后，有大量铁溶出。同时

矿石中碳对溶解金的吸附率大大降低，金浸出率有所增加。细菌氧化后，金浸出率又有所提高。这可能是包裹于硫化矿中的金被溶解出来的缘故，同时，也可以看到细菌氧化对碳质金矿吸附溶解的特点并未产生根本影响。将 C_3 的细菌氧化浸出渣用碳浸法浸金，金浸出率由 73.3% 提高到 98%。

用消附剂处理矿石再氰化浸出，可以不同程度提高金浸出率，结果见表 8－6。

表 8－6　清附剂及炭浸法对金浸出率的影响试验结果

浸出方法	金浸出率/%			
	C_1	C_2	C_4	C_3
原矿直接氰化	24.8	44.3	39.5	13.6
原矿用消附剂处理后氰化	80.5	40.6	67.8	44.6
原矿炭浸	68.5	50.7	68.8	56.9
细菌氧化后氰化	82.8	80.8	77.7	53.8
细菌氧化、消附剂处理后再氰化	86.4	80.4	84.5	79.7
细菌氧化后炭浸	94.1	83.6	90.2	91.0

注：矿石酸化至 pH = 1.4 ~ 1.6 温度 50 ℃，消附剂搅拌处理 20 ~ 24 h。

由表 8－6 可知：矿石用消附剂处理后，金浸出率有所提高。细菌氧化渣用消附剂处理，也可以提高金浸出率。而细菌氧化后再用炭浸金，金的浸出率比其他消附剂效果更好。这也表明，碳质金矿经细菌氧化处理后，浸出渣仍具有一定吸附活性。要达到满意浸出率，须将细菌浸出渣用消附剂处理后氰化或用炭浸法浸出金。

第四节　含金黄铁矿的微生物氧化浸出

金具有亲硫和亲铁的双重性质，所以金常常与硫化矿物共生。黄铁矿具有硬而脆的性质，在应力变形过程中，容易形成不同方向的小裂隙，成为金沉积的有利空间，所以经常与黄铁矿共生，黄铁

矿是金最常见的载体矿物，其嵌连关系有3种即裂隙金、粒间金和包裹金。

由于许多难浸金矿都不同程度地含有一定数量的黄铁矿，而且许多难浸金矿黄铁矿的含量较高，所以微生物浸出这类难浸金矿的过程，实质上是微生物氧化硫化矿（包括黄铁矿），打开包裹体以暴露金的过程。

黄铁矿的细菌氧化机理一般来说有直接作用和间接作用两种，主要反应如下：

$$2FeS_2(s)+7O_2(l)+2H_2O\xrightarrow{\text{细菌}}2Fe^{2+}(l)+4SO_4(l)+4H^+(l)$$

$$4Fe^{2+}(l)+O_2(l)+4H^+(l)\xrightarrow{\text{细菌}}4Fe^{3+}(l)+2H_2O$$

$$FeS_2(s)+2Fe^{3+}(l)\xrightarrow{\text{细菌}}3Fe^{2+}(l)+2S(s)$$

以上反应所形成的元素硫被氧化硫硫杆菌进一步氧化，反应如下：

$$2S^0(s)+3O_2(l)+2H_2O\xrightarrow{\text{细菌}}2SO_4^{2-}(l)+4H^+(l)$$

与毒砂和砷黄铁矿的微生物氧化一样，黄铁矿的微生物氧化过程中，也有可能发生二次沉淀，生成氢氧化铁、碱式硫酸铁及黄钾铁矾等沉淀。

对于微生物氧化黄铁矿和其他硫化矿物的直接作用，潘英（Panin）等认为是以电化学上的相互作用为基础，细菌增强了这种作用。细菌被吸附到矿物表面，物理上借助分子间的相互作用力，化学上借助细菌的细胞与矿物晶格中的元素之间形成化学键。当细菌与这些矿物表面接触时，会改变电极电位，消除矿物表面的极化，使S和Fe^{2+}完全氧化，而且提高了介质的标准氧化还原电位（E_h），产生强的氧化条件。

微生物氧化黄铁矿和砷黄铁矿的试验研究表明，主要操作条件的改变，如矿浆浓度、pH值、电动势和溶液中铁的含量，对它们的氧化动力学的影响明显不同。当在矿浆浓度大于5%固体含量

下操作时，矿浆浓度增大，黄铁矿的氧化速率明显下降，而砷黄铁矿即使矿浆浓度高达15%固体含量也不会对其氧化速率产生不良影响，说明直接氧化是黄铁矿细菌氧化的主要机理。

霍夫曼(Hoffman)等在研究难浸含金黄铁矿精矿(含黄铁矿85%)的微生物氧化时注意到：停滞期随固体浓度增加而延长。典型情况是：当固体浓度为10%时，停滞期为12 d；当固体浓度为25%时，停滞期延长到42 d。黄铁矿的氧化速率在20%固体浓度时达到最大值，即4.7 g·(d·L)$^{-1}$。

在黄铁矿和砷黄铁矿细菌氧化体系中，M·塔克西阿尔奥(M. Taxiarchou)等人观察到当砷黄铁矿在pH为1.0～1.2时，优先氧化，而黄铁矿的细菌氧化只有在更高的pH如1.5左右时才得到增强，试验结果发现：为了增强砷黄铁矿的氧化作用，溶液中要有黄铁矿产生的三价铁。溶液中较高的初始铁浓度似乎对黄铁矿的氧化有不利的影响，这一结果也为直接作用机理和间接作用机理分别在黄铁矿和砷黄铁矿的细菌氧化占优势这一结论提供了证据。

另一方面，较高的矿浆浓度、氧传递限制因素、溶液中As^{3+}的高含量及pH小于1.0等因素，显著地阻碍了细菌氧化黄铁矿，而对砷黄铁矿氧化动力学的不利影响则较小，表明黄铁矿的氧化作用更依赖于细菌生长状况和活性。

德罗斯索(Drossou)指出：细菌氧化黄铁矿的速度正比于其表面积浓度，或者更严格地说，正比于可供氧化的黄铁矿表面积。可供氧化的黄铁矿表面积取决于矿石中黄铁矿的品位(含量)、颗粒粒度及反应器中黄铁矿的浓度，相应地，需氧量也取决于这3个参数，这表明，对平均粒度较小、固体浓度较高的高品位黄铁矿精矿，需氧量将增加。

杨克(Yunker)和雷多维克(Radovich)在关于煤的微生物脱硫试验中得出结论：黄铁矿的氧化速度取决于氧化铁硫杆菌在黄铁矿表面的吸附，这意味着：氧化过程取决于矿石粒度和固体浓度以

及细菌接种浓度。卡吉(Kargi)也得到过相似的观察结果。

钱安(Chang)和迈尔索恩(Myerson)在连续氧化系统中发现：氧化还原电位 E_h 随黄铁矿表面积的增加而下降，在稀释率高时更为明显。高稀释率时 E_h 下降是因为高稀释率下细菌浓度降低很多，在极端情况下，当稀释率超过细菌的最大生长速度，所有的细菌将被洗出。

思考题

1. 难处理金矿难在哪些方面？为什么微生物浸矿对解决难采金有益？

2. 阐述微生物对砷矿石、含碳质物金矿、含金黄铁矿等浸出的意义及简单的工艺流程

第九章 某些矿石的微生物浸出

一般说溶浸液欲与金属氧化物(如铀氧化物)发生化学反应,它必须具备两个条件:一是具有一定的氧化-还原电位(E_h)使低价金属(如铀)氧化成高价金属(铀);二是当用酸浸时,要具有一定的酸度(pH),即溶液中反应物和生成物的浓度是随电极电位和酸度而变化的。

硫化矿物的浸出一般由液相和固相性质所决定的电化学因素所制约,如几种硫化矿物的浸出是由彼此间接触的硫化矿物之间的电化学反应所控制,在由两个不同电位值的硫化矿物形成的原电池里,电位较低的硫化矿物将优先并快速地溶解,当这种硫化矿物完全溶解时,具有较高电位的硫化矿物才开始溶解,此其一;其二,具有较小电位值的硫化矿物形成原电池的阳极,而较大电位值的硫化物则形成阴极。

近年以来,开始出现了研究与矿物微生物浸出相联系的电化学问题,上述对硫化物的化学浸出结论,给微生物浸出提供了借鉴意义。1989 年,托马(Torma)等在《关于氧化亚铁硫杆菌浸出 ZnS-FeS_2 体系》的论文中提出:在这个体系中,闪锌矿代表电池的阳极部分,黄铁矿代表阴极部分,此点对微生物浸矿具有十分重要的意义和研究价值。现在看来,电化学反应对微生物浸出的意义就像对矿石的化学浸出一样,都有积极的作用。

除了前几章介绍了微生物浸铀、浸铜和金以外,在其他有色金属、稀有金属、黑色金属、非金属、煤等方面也有不少令人鼓舞的应用前景,而且除了化能自养菌(T. F.)外,增添了许多其他微生物,如利用大肠杆菌(活性或无活性)浸出钴、铜、铁等重金属矿物。

第一节　有色和稀有金属矿物的微生物浸出

有色金属铅、锌、钼、镍、钴硫化矿的细菌浸出，存在如下反应：

$$PbS + 2O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} PbSO_4$$

$$ZnS + 2O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} ZnSO_4$$

$$CoS + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} CoSO_4 + H_2O + S$$

$$CoAsS + 3H_2O + 7.5O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} 2H_3AsO_4 + 2COSO_4$$

$$2MoS_2 + 9O_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{细菌}} 2H_2MoO_4 + 4H_2SO_4$$

$$2(Ni,Fe)_9S_8 + 61O_2 + 29H_2SO_4 \xrightarrow{\text{细菌}} 18NiSO_4 + 9Fe_2(SO_4)_3 + 58H_2O$$

以上反应除第 5 个反应式为间接浸出外，其他均为直接浸出。

一、铅矿物及铅废料的浸出

铅矿物有方铅矿（PbS）、硫锑铅矿（$Pb_5Sb_6S_{11}$）、辉锑铅矿（$Pb_5Sb_4S_{21}$）、脆硫锑铅矿（$Pb_6FeSb_6S_{11}$）、砷锑铅矿（$Pb_5Sb_2S_8$）、铬铅矿等，这些矿物经微生物氧化生成的产物均为不溶性铅硫酸盐。根据这一点，可从铅硫精矿中提取锌、铜、镉后获得更高品位的硫化铅精矿。

方铅矿被氧化亚铁硫杆菌氧化，产生铅矾（$PbSO_4$）。

浸铅微生物有硫杆菌、枯草杆菌、柠檬杆菌、云锦假单胞菌、真菌。

铅废料的微生物浸出，是人们非常关注的问题。铅废料存在于电缆、蓄电池、铸字合金、防放射性材料，农药、医药等的原料中，目前正在研究此课题。

二、锌矿物的浸出

锌矿浸出微生物主要有硫杆菌、氧化亚铁硫杆菌、枯草杆菌、大肠杆菌、木霉属真菌等。

Duncan 等人用氧化铁硫杆菌浸出锌的硫化矿，在浸出时加入细菌培养基并通入含 CO_2 的空气，细菌可以快速繁殖，直接浸蚀锌的硫化矿，锌的浸出速率可达 150 mg·(L·h)$^{-1}$。Torma 用细菌浸出锌的精矿，控制合适的浸出条件使细菌在活跃生长的情况下得到的锌溶液浓度达 120 g·L^{-1}。Carrick 和 Sutton 等人，用细菌对 Pb－Cu－Fe 矿物进行浸出，在矿物粒度为 －325 目，液固比为 30∶1 的条件下，经 11 d 细菌浸出，铅的浸出率为 70%。Lyalikova 等人证明，细菌可以氧化如下含铅矿物：硫锑铅矿（$Pb_5Sb_6S_{11}$）、辉锑铅矿（$Pb_5Sb_4S_{27}$）、脆硫锑铅矿（$Pb_6FeSb_6S_{11}$），所得产物均为不溶性的铅的硫酸盐。

近年来，人们用高铁盐作为浸出剂浸出金属矿物，所用的盐类有硫酸盐和氯化物，而 $FeCl_3$ 可以浸出那些硫酸高铁不能溶解的矿物。用 $FeCl_3$ 可以较顺利地浸出铅的硫化矿，关键是要培养细菌耐受氯离子，以便将 $FeCl_2$ 氧化为 $FeCl_3$。

三、镍矿物的浸出

微生物浸出的镍矿物主要有镍黄铁矿、针镍矿，所用微生物有硫杆菌、硫酸盐还原菌、枯草杆菌、地衣芽孢杆菌、大肠杆菌、反硝化细菌、生枝动胶菌，异氧嗜酸固氮菌等。含镍硫化矿很容易被细菌浸蚀。试用了两种微生物浸出方式。一种在微生物存在条件下直接浸出；另一种是使用葡萄糖介质，在 300 ℃下培养真菌，将其代谢物在 95 ℃下进行化学浸出。浸出 50 d 左右，采用第一种方式，镍浸出率为 55% ~ 60%，第二种方式，浸出率达到 70% ~ 72%。

四、钴矿物的浸出

微生物浸出钴矿物时有辉砷钴矿 CoAsS 和辉钴矿 CoS，而且镍与钴常共生于硫化矿物中。

浸钴的微生物有生枝动胶菌、大肠杆菌、硫杆菌，青霉素菌、曲霉素菌、抗钴和转导微生物基因质粒等。

托马(Torma)用细菌浸出人工合成的 CoS，浸出 10 d，钴的浸出率为 86%，用细菌浸出磨细的 CoS 矿时，在 12% 的矿浆浓度下，钴的浸出速度为 490 $mg \cdot (L \cdot h)^{-1}$。

由于浸出矿物中不含铁，细菌浸出剂中也没有铁盐，所以可认为 CoS 的浸出过程是细菌直接作用的。

我国用细菌浸出法从浮选钨精矿的硫化矿尾砂(含 Co 0.3%)中提取钴，试验浸出条件及结果如下：

矿物粒度　75% －160 目
浸出酸度　pH = 2.0 ~ 2.5
浸出液固比　5 : 1
浸出温度　28 ~ 35 ℃
浸出剂　3 × 利森培养基
时间　9 ~ 10 d
通气量　0.19 ~ 0.21 $m^3 \cdot (min \cdot m^3)^{-1}$
钴浸出率　77.8%

浸出所用细菌为氧化铁硫杆菌，浸出矿物主要为砷钴矿(CoAsS)和砷黄铁矿(FeAsS)。

由于该工艺流程长，浸出速度慢，生产成本较高，尚不能用于工业生产。

五、钼矿物的浸出

钼矿物主要为辉钼矿(MoS_2)、低品氧化矿或硫酸盐矿石。浸钼的微生物主要为大肠杆菌、硫杆菌、硫化裂片菌(属嗜热菌)、酵

母菌、真菌等.

布赖纳(Bryner)等人用细菌浸出剂浸出辉钼矿中的钼,9 个月的浸出后,钼的浸出率为 35% ~55%。有 Fe^{3+} 存在时,细菌浸出钼的能力明显提高,细菌在 MoS_2 浸出当中起催化氧化作用。MoS_2 主要受 Fe^{3+} 氧化而溶解。

Bhappu 等试验证明,钼的硫化矿浸出,有菌条件下比无菌时浸出速度快 5 倍。在细菌适应这种金属之前,人们只能得到 15 ~ 25 $mg \cdot L^{-1}$ 钼的细菌浸出液。但通过驯化培养,可使细菌耐受钼离子的能力提高到 200 $mg \cdot L^{-1}$ 以上。

目前发现了一种嗜热菌——硫化裂片菌,其氧化辉钼矿的能力比氧化硫杆菌要强得多。

六、锑矿物浸出

微生物浸出的锑矿物主要是辉锑矿(Sb_2S_3)和锑的复杂硫化矿等,所用微生物有氧化铁硫杆菌、排硫杆菌、变体锑细菌、锑细菌等。氧化铁硫杆菌、排硫杆菌和变体锑细菌可以氧化辉锑矿,浸出反应如下:

$$Sb_2S_3 + 6O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} Sb_2(SO_4)_3$$

$$Sb_2(SO_4)_3 + O_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{\text{细菌}} Sb_2(SO_4)_5 + 2H_2O$$

利用上述辉锑矿的微生物氧化作用,可以将硫化锑矿物和硫化汞矿物分离开来,这是由于辉锑矿氧化电位较低,其表面首先被微生物氧化,使得辉锑矿表面变得更加亲水而在浮选过程中受到抑制,而硫化汞矿表面的疏水性基本没有什么改变而被浮选出来。这种利用微生物作为生化抑制剂的方法,是新近发展起来的生物选矿技术的一部分。

此外,上述反应生成的硫酸锑和高价硫酸锑部分水解以后,可以形成难溶性硫酸氧化锑,反应如下:

$$Sb_2(SO_4)_3 + 2H_2O = (SbO)_2SO_4 \downarrow + 2H_2SO_4$$

$$Sb_2(SO_4)_5 + 4H_2O = (SbO_2)_2SO_4 \downarrow + 4H_2SO_4$$

据报道：氧化铁硫杆菌氧化辉锑矿的最佳 pH 为 1.75 最佳温度为 15 ℃，矿浆浓度为 14%，辉锑矿转变成硫酸锑的转化率为 55% ~64%，浸出液的最高锑浓度为 1 400 mg · L^{-1}。溶解的锑是下面锑离子的总和：

$$(Sb)_{总} = Sb^{3+} + Sb^{5+} + SbO^{+} + SbO_2^{2+}$$

研究发现：许多微生物能够耐受锑盐，这可能是由于菌体中含有特殊抗锑质粒的缘故。利用这个特点，可以用微生物浸出常规方法难以提取的含锑难处理金矿。

七、锡矿物及其废料浸出

锡矿物主要指硫化锡矿物(SnS)，锡废料主要有涂锡的容器、锡焊以及广泛用于制造农药的各种有机锡化物。有机锡化物比无机锡(硫化锡矿等)和元素锡的毒性大得多；锡与烷基结合物的毒性比与芳香基结合者强，而三价锡的有机物又毒于二价或四价锡的有机物，由于有机锡化物对生物普遍的致毒作用，因而较其他金属研究得更多。

已经证实，锡能经生物学途径而甲基化。有的微生物对锡有耐受性。例如，曾分离得到一株假单胞菌，能耐受 Sn^{4+}（而非 Sn^{2+}），当 Sn^{4+} 存在而其他条件适宜时，可使 Sn^{4+} 转化生成挥发性的甲基锡；该菌亦能将醋酸苯汞代谢而生成元素汞。

现已发现，甲基锡与甲基汞常相随而生。在这种情况下，甲基汞不是由于生物形成的甲基锡经烷基转移作用使汞转化为甲基汞所致，反应如下：

$$Sn^{4+}\text{假单胞菌} \xrightarrow{\text{生物学途径}} (CH_3)_nSn^{(4-n)+}$$

$$(CH_3)_nSn^{(4-n)+} + Hg^{2+} \xrightarrow{\text{非生物学途径}} (CH_3)_{n+1}Sn^{(5-n)+} + CH_3Hg^{+}$$

微生物可使有机锡化物分解。曾报道，土壤细菌作用于醋酸三苯锡，可使其芳香锡键裂解。

对于低品位硫化锡矿(例如我国云锡公司选矿尾矿)可用氧化铁硫杆菌浸出锡。在无菌和自然条件下,有人曾用硫酸浸出SnS,锡的浸出率很小,只有4%。当加入微生物浸出时,锡的浸出率可以提高到12%。在酸度为2.2,温度37~40 ℃条件下,该菌可以使二价锡氧化。

八、镓和锗的浸出

稀有金属镓是精密仪器工业的重要原料,它主要来自铜、砷、铅和锌等金属矿石生产过程中的副产品,常以非常分散的形式存在。浸出镓的微生物有氧化铁硫杆菌、黑曲霉菌等。闪锌矿中的镓通常以硫化镓(Ga_2S_3)的形式存在,T. F. 可以从闪锌矿等硫化矿石中浸出镓。微生物对镓的硫化矿的浸出方式主要有直接作用和间接作用两种方式,反应如下:

$$Ga_2S_3 + 6O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} Ga_2(SO_4)_3$$

$$Ga_2S_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Ga_2(SO_4)_3 + 6FeSO_4 + 3S$$

有人曾用微生物浸出黄铜矿矿石中品位为1.18%的镓,在无菌条件下,浸出液中镓的浓度只有微生物浸出条件下的8%~10%。当矿浆浓度为25%时,浸出液中镓的最高浓度可达2 250 $mg \cdot L^{-1}$。

采用黑曲霉菌在含糖的培养基中生长代谢,产生柠檬酸、草酸和葡萄糖,这些代谢产物可以将铅冶炼厂收尘器中含镓0.25%的粉尘样品溶解,镓的提取率可以达到35%。

锗矿物也按类似的过程被细菌氧化溶解,用氧化铁硫杆菌浸出含镓和锗的表生矿石时,在酸性硫代硫酸钠溶液中,锗的提取结果见表9-4(浸出时间为18 d)。

表 9－4　$Na_2S_2O_3$ 浓度对细菌浸出锗的影响

$Na_2S_2O_3$ 浓度/(g·75mL^{-1})	锗提取量/(mg·L^{-1})	
	有菌浸出	无菌浸出
1	3.44	6.11
2	11.70	7.06
3	14.00	6.90
4	16.68	8.23
5	18.51	8.35

实验证明：$Na_2S_2O_3$ 浓度对 Ga 和 Ge 浸出有较大影响，用 5 g/75 mL 浓度的 $Na_2S_2O_3$ 浸出剂浸出 10 g 矿石，得到浸出液 Ga 的最高浓度为 11.0 mg·L^{-1}，Ge 为 18.5 mg·L^{-1}。无菌条件下，Ga 和 Ge 的浓度分别只有 2.5 mg·L^{-1}和 8.4 mg·L^{-1}。

铅冶炼厂收尘器中粉尘样品含 Ga 0.25%，用黑曲霉菌可提取其中 35% 的镓。这种菌在含糖的培养基中生长，代谢中产生柠檬酸、草酸和葡萄糖酸，这些酸可将粉尘中的镓溶解。

锗以类质同象形式存在于铅锌硫化矿中，可在较宽的 pH 值范围内浸出锗。如用排硫杆菌氧化方铅矿时，浸出液中锗的浓度可达 100 mg·L^{-1}，无菌时仅为 17 mg·L^{-1}。

九、其他稀有金属的微生物浸出

除了以上介绍的 3 种稀有金属以外，还有铋、镉、钪、锂等稀有金属，它们的微生物浸出情况见表 9－5。

表 9-5　其他稀有金属微生物浸出的情况

金属	主要矿物	浸出微生物	浸出条件	浸出反应式	浸出浓度 (mg·L⁻¹)		提取率/%
					无菌	有菌	
锂	锂辉石 $LiAl(Si_2O_6)$	节杆菌、假单孢菌、黑曲霉菌				47	
铋	辉铋矿 Bi_2S_3	T. F.		$Bi_2S_3 + 6Fe^{3+} \rightarrow 2Bi^{3+} + 6Fe^{2+} + 3S$		5000	80
镉	硫镉矿 (CdS)	T. F 蜡样芽孢杆菌、大肠埃氏菌、黑曲霉菌	pH 4.5	$CdS + 2O_2 \rightarrow CdSO_4$ $CdS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CdSO_4 + 2FeSO_4 + S$			72
钪		酵母菌、真菌					98.8

第二节　复杂多金属矿石的微生物浸出

自然界中单一金属的矿石很少见，常见的有铅－锌、铜－锌、铜－铅－锌－硫等共生的矿石，叫做复杂的多金属矿石，它们是有色金属的重要资源。这类矿石中含有硫化矿物如黄铁矿、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿等，如果这类硫化矿有不同程度的氧化，它们就是混合矿石。

微生物浸出复杂矿石比其浸出单一矿石要困难得多，然而，由

于简单矿石愈来愈少，复杂矿石的处理成为一个紧迫的重大课题。

随着从复杂矿石中经济有效地回收有价金属技术的发展，复杂多金属矿石显得更为重要，然而，有些时候它们的经济潜力在于其中铜的价值。据估计铜在这类矿石中的储量达到 3.7×10^{7} t 以上，一般品位为 1.35%，其范围在 0.8% ~2.% 之间；据认为这些矿床代表大约 8% 的已知铜储量。

混合矿、硫化矿的经济价值相当可观，在当前的实践中，它们中的有价金属要么通过处理形成单独的精矿，要么通过选择性浮选或者其他手段加以回收。然而，浮选的流程有许多缺陷，这是因为为了得到有价金属矿物以及它们与脉石之间的合理解离，通常需要细磨至 -400 目，这必将造成更高的能量消耗和药剂费用，导致选择性变差，浮选精矿品位低，回收率低及其他不利的结果。

此外，所得到的精矿经过火法处理，一个不可低估的问题就是环境污染的危害。由于世界上许多国家对环境质量的要求愈来愈高，从而促使微生物浸出多金属矿石成为一种潜在竞争手段。从原则上讲，复杂的金属矿石是可以通过微生物方法浸出回收的，然而，首先出现的情况是，当矿石中含有不可忽视数量的铅时，就地浸出是不可取的，因为硫酸铅在酸性浸出液中不可溶，从而导致沉积、覆盖甚至包裹其他有价金属矿石，这是非常不利的。如果矿石中所有有价金属是适于溶解的并且能够从溶液中回收，那么复杂多金属矿石的就地浸出就会有利可图。

当然，复杂多金属矿石常常是低品位的，有价金属与脉石紧密地联系在一起，微生物浸出含碳酸盐或者多孔脉石的矿石还没有实践，这将是一个非常重要的研究课题。

另外，复杂多金属矿石中各种有价金属的相对富集，会强烈地影响微生物浸出和金属回收的动力学行为，例如当矿石中含有等量的闪锌矿和黄铜矿时，锌的溶解速率比铜的更快，但是当含有这两种金属的矿石品位较低时，溶解速率的差异就显得毫无意义。当锌在混合矿中含量相对较少，黄铜矿的溶解速度似乎可以提高，

不同种类矿物的相对富集，可能在一些情况下起着关键作用。

此外，复杂多金属矿石中的银对微生物浸矿也很重要。

包含在含有黝铜矿、方铜铅矿、闪锌矿和黄铁矿的混合矿石中的银，可能会取代一些黝铜矿中的铜，方铜矿中的铅，闪锌矿中的锌。这部分银可以在含有 T. F. 的 0.9 K 培养基中得到加速浸出[埃利希(Ehrlich)，1986，1988]，虽然银离子对 T. F. 毒害很大，但是浸出过程中的某些络合作用可以减小这种毒害作用[图文恩(Tuovinen)等，1985]。埃利希(1986，1988)发现：当 pH 为 2.0 时，有 0.9 g/L 铁的介质可以溶解矿石中相当数量的银，并且在不同的条件下，T. F. 可以在不同的程度上加速浸出过程。

总之，虽然多金属矿石中的有价元素的微生物浸出很有潜力，但是仍然需要开展更多的研究工作，包括浸出速率和矿浆固液比的提高，防止浸出过程中羟基氢氧化铁、不溶性硫酸盐和其他不溶物的生成。只有这样，才能展示出微生物技术在浸矿方面的生命力。

第三节 黑色金属矿物的微生物浸出

一、锰矿物的细菌浸出机理

研究发现，细菌与锰矿资源的形成有关，在研究细菌和霉菌对锰矿的浸出作用时发现，有不少种微生物可以氧化或还原锰，其中有直接作用，也有间接作用。如人们所熟知的海洋中锰结核的生成，就和微生物作用有关。其生成过程是：首先海水中的 Mn^{2+} 被吸附于已有的晶核上，然后在微生物作用下 Mn^{2+} 被氧化生成 MnO_2，日积月累，沉淀生成锰结核，反应如下：

$$Mn^{2+} + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow MnO_2 + 2H^+$$

MnO_2 又和水中的 Mn^{2+} 反应：

$$MnO_2 + Mn^{2+} + H_2O \longrightarrow MnMnO_3 + 2H^+$$

$MnMnO_3$ 被氧化生成 H_2MnO_3：

$$MnMnO_3 + \frac{1}{2}O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2MnO_3$$

H_2MnO_3 又与 Mn^{2+} 反应生成 $MnMnO_3$，反应如下：

$$Mn^{2+} + H_2MnO_3 \longrightarrow MnMnO_3 + 2H^+$$

这样经过长期的日积月累，再加上生物的作用逐步沉淀形成海底锰结核。

很多微生物都可与锰化合物产生作用，即他们在锰化合物上都有活性，都可作为浸锰的菌种。但浸锰矿物主要为氧化锰、碳酸锰，仅少数为含硫锰矿。这一点与前面章节所述的微生物浸铜的矿物不相同，因为这里的锰矿物是菱锰矿、硅酸锰、锰方解石、软锰矿、复水锰矿、钠水锰矿、钡镁矿、硫锰矿和锰铁矿等，所以浸锰的微生物及浸出机理也不完全相同。主要浸锰微生物种类见表9－1。

表9－1　参与锰的氧化还原与浸出的主要微生物

氧化锰的微生物	还原 MnO_2 的微生物	产生代谢产物作用于锰的微生物
节杆菌属	无色杆菌属	黑曲霉(真菌类)
泉发菌属	芽孢杆菌属	大肠杆菌
嘉利翁氏菌属	环状芽孢杆菌	硫杆菌属
生丝微菌属	蜡状芽孢杆菌	氧化硫硫杆菌
氧化锰生丝微菌	枯草芽孢杆菌	氧化亚铁硫杆菌
纤发菌属	浸麻芽也杆菌	
生盘纤发菌	梭菌属	
假褐色纤发菌	肠杆菌属	
生金菌属	产金肠杆菌	
海洋螺菌属	埃氏菌属	
土微菌属	大肠杆菌	
假单孢菌属		
氧化锰假单孢菌		
球发菌属		
弧菌属		

原来主要用氧化硫杆菌氧化硫磺粉形成的 H_2SO_4 来溶解锰矿石。近些年，人们着重筛选可将氧化锰还原成易处理的低价锰和能产生有机酸使锰进入溶液的微生物。环状芽孢杆菌和蜡状芽孢杆菌能将两价氧化合物还原为低价氧化锰，后者易溶于水，并容易从岩石中溶解出来。能产生有机酸的异养微生物可使氧化锰变为离子状态或者金属有机络合物进入溶液。

许多微生物，象假单孢细菌、弗罗恩物氏柠檬酸杆菌、假赭色纤发菌、嗜酸荚膜节杆菌等，都可与锰化合物作用。有人用 2 m^3 水和 4 m^3 含节杆菌或生丝微菌的培养基浸出 100 kg 锰矿粉，浸出 15 d，结果如下：

微生物：	pH	温度(℃)	Mn 回收率(%)
节杆菌：	6.6	28	78.4
生丝微菌：	6.8	28	85.4

结果表明，细菌可在很广的 pH 范围内与锰矿物发生作用。

日本和前苏联等用无色杆菌属细菌浸出氧化锰和碳酸锰，试验结果表明：对于尼可播尔矿床矿石或矿泥中的锰，在适当条件下，用该菌属细菌浸出 6 d，可以浸出 80% ~90% 的锰。碳酸锰矿物用亚硝化杆菌属和硝化杆菌属中的细菌浸出，当补加硫铵时，浸出 5 ~15 d，可以浸出 98% ~99%。

赫奥西，纳卡扎韦等人(1995)在研究锰铁壳的微生物浸出时发现：锰的溶解行为与钴的相似，浸出 7 d，锰的浸出率可达 96%。

用氧化铁硫杆菌浸出锰矿物时，添加少量诸如铜蓝和辉铜矿等铜的硫化矿，可以强化细菌浸出过程，提高浸出速度，这是由于铜的硫化硫为细菌浸出提供了能源，反应如下：

$$MnO_2 + 2Cu_3SO_4 + 5H_2O \longrightarrow CuS + 5Cu(OH)_2 + MnSO_4$$

$$4MnO_2 + 4CuS + 6O_2 + 2H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow Cu_4(SO_4)(OH)_6 + 4MnSO_4$$

我国科技工作者用氧化铁硫杆菌浸出高硫锰矿和互层矿提取锰，此样品组成分析见表 9 - 2。

表 9－2　含锰矿样组成及主要元素分析

矿样	矿物组成/%				化学组成/%			
	硫锰矿	菱锰矿	锰方解石	硅酸锰	Mn	Fe	S	SiO_2
高硫锰矿	5.66	2.77	10.16	3.98	22.73	3.71	7.25	16.4
互层矿	1.93	5.17	9.89	0.30	16.77	4.22	3.16	24.1

浸出这种矿样所用浸矿剂为利森培养基接种 20% 菌液，通气培养至 Fe^{2+} 全部氧化为 Fe^{3+}，Fe^{3+} 浓度在 25 g·L^{-1} 以上，pH 为 1.8～2.0。含锰小于 3 g·L^{-1}，矿样粒度 －124 μm，矿浆含固量 7%，浸出温度 60 ℃，浸出时间 3 h，还原温度 60 ℃，SO_2 含量 2%，亚铁还原液中 $SO_3^{2-}+S_2O_3^{2-}<15$ mg·L^{-1}。浸出微生物是锰矿山矿坑水中分离出的氧化铁硫杆菌，浸出反应和高硫锰矿浸出结果见表 9－3。

表 9－3　高硫锰矿细菌浸出试验结果　　ω/%

名称	含锰	浸出率	硫化锰	氧化锰	锰方解石	菱锰矿	硅酸锰
原矿	24.1	80.8	3.32	0.69	10.11	5.03	4.52
尾矿	7.28	80.8	0	0	0	0.24	6.82

浸出反应如下：

$$2FeSO_4+H_2SO_4+\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} Fe_2(SO_4)_3+H_2O$$

$$3MnCO_3+Fe_2(SO_4)_3+3H_2O \longrightarrow 3MnSO_4+2Fe(OH)_3+3CO_2$$

$$3MnS+Fe_2(SO_4)_3+6H_2O \longrightarrow 3MnSO_4+2Fe(OH)_3+3H_2S$$

互层矿原矿品位 16.23%，尾渣含锰 0.36%，浸出率为 99.03%。

以上试验锰的总浸出率为 82.5%，SO_2 吸收率为 90%。

微生物浸锰有其自己的特点，目前可分析出三种机理：

第一种机理即微生物氧化 Mn^{2+}，形成锰结核的机理，前面已

作介绍。下面阐述氧化锰被微生物还原和微生物代谢产物浸锰两种机理。

(一)锰氧化物被微生物还原的机理

锰核中 Mn^{2+} 还原的最适合条件要求相应的有机碳作为电子供体,在氧和 Mn^{2+} 存在下,细菌可以形成包括它们的电子传递系统在内的化合物。细菌还原锰氧化物的反应式为:

$$\text{葡萄糖} \xrightarrow{\text{细菌}} ne^- + nH^+ + \text{终点产生} \tag{9-7}$$

$$\frac{n}{2}MnO_2 + ne^- + nH^+ \xrightarrow{\text{适当的条件}} \frac{n}{2}Mn(OH)_2 \tag{9-8}$$

$$\frac{n}{2}Mn(OH)_2 + nH^+ \longrightarrow \frac{n}{2}Mn^{2+} + nH_2O \tag{9-9}$$

反应式(9-8)+(9-9)得:

$$\frac{n}{2}MnO_2 + ne^- + ne^- + 2nH^+ \xrightarrow{\text{适当的条件}} \frac{n}{2}Mn^{2+} + nH_2O \tag{9-10}$$

这些反应式表明:葡萄糖是电子供体,而 MnO_2 是电子受体。细菌把在氧化葡萄糖中产生的还原能力传递至 MnO_2,因而形成 $Mn(OH)_2$。细菌作用葡萄糖或者硫酸盐或碳酸盐产生酸,这些酸都可以溶解 $Mn(OH)_2$。细菌还原 MnO_2 是酶的作用,该酶系统中有一种由 Mn^{2+} 引起的诱导酶。

(二)微生物代谢产物的浸锰机理

锰最重要的矿物是二氧化锰,湿法冶金提取这种锰,首先要将 Mn^{4+} 还至 Mn^{2+} 状态,才可以被酸溶浸出来,某些异养菌(如真菌)和自养菌(如硫杆菌)可以产生代谢产物还原 MnO_2 中的 Mn^{4+} 为 Mn^{2+} 并溶浸出来,或者直接溶浸碳酸锰矿。

(1)异养微生物的代谢产物浸锰。1979 年埃利斯提出真菌黑曲霉菌和大肠杆菌对葡萄糖代谢的末端产物分别是乙二酸和甲酸这两种有机酸,它们是 MnO_2 在酸性溶液里的有效还原剂,其反应式如下:

$$MnO_2 + HOOCCOOH + 2H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O + 2CO_2$$

$$MnO_2 + HCOOH + 2H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O + CO_2$$

上述两反应式中被还原的 Mn^{2+} 可以被溶浸出来。

(2)自养微生物代谢产物浸锰。今井和民(1969,1977)报道氧化硫硫杆菌可以浸出锰,假设的浸锰机理是:细菌氧化硫至硫酸的过程中形成中间还原态产物如硫化氢或亚硫酸盐,而且许多学者已确证在氧化硫硫杆菌的氧化过程中,亚硫酸盐是其中最重要的中间产物。二氧化锰被细菌的两种代谢产物所还原,然后被细菌氧化的最终产物硫酸作用呈硫酸盐溶解出来,其反应方程式为:

$$MnO_2 + H_2S + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + S + 2H_2O$$

$$4MnO_2 + H_2S + 3H_2SO_4 \longrightarrow 4MnSO_4 + 4H_2O$$

$$2MnO_2 + 4SO_2 + H_2O \longrightarrow Mn_2(SO_3)_3 + H_2SO_4$$

$$Mn_2(SO_3)_3 \longrightarrow MnS_2O_6 + MnSO_3$$

$$MnO_2 + H_2SO_3 \longrightarrow MnSO_4 + H_2O$$

毛矩凡等人(1979)利用氧化铁硫杆菌氧化亚硫酸铁生成硫酸高铁用于浸出硫锰矿和菱锰矿,使锰呈硫酸锰溶浸出来,其反应方程式是:

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

$$3MnCO_3 + Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \longrightarrow 3MnSO_4 + 2Fe(OH)_3 + 3CO_2$$

$$3MnS + 2Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O \longrightarrow 3MnSO_4 + 2Fe(OH)_3 + 3H_2S$$

$$H_2S + 2Fe(OH)_3 \longrightarrow 2Fe(OH)_2 + S + 2H_2O$$

二、铁矿物及微生物浸出

这里的铁矿物主要指氧化铁类矿物,例如褐铁矿、针铁矿和赤铁矿等。目前,非硫化矿物,物别是氧化矿和硅酸盐的微生物浸出,表现出意义深远的挑战。

浸出氧化铁矿物的微生物有梭菌、肠杆菌、硫酸盐还原菌、嘉利翁菌等,它们一般将三价铁矿物还原成二价铁,或者借助氧化作

用，形成 FeOOH 沉淀。

格劳德夫(Groudev)等利用产酸的从属营养细菌(即相对于独立营养细菌而言，把必须以有机物作为能源的微生物，叫做从属营养细菌)，从硅砂中除去氧化铁，在所选择的6种细菌中，以黑曲霉菌的效果最好，它形成草酸和柠檬酸为主要成分的有机酸，使用废糖蜜作为碳素源，采用两段方式处理，可以使硅砂中铁的占有率降低到0.01%以下。它们试图以含有相同成分的有机酸组成的人工浸出液浸出硅砂中的铁，但浸出效果极差。说明硅砂中氧化铁的除去是一个十分复杂的生化过程。

高岭土是民用陶瓷原料的主要来源，为使其在军工、电子等方面得到应用，需要提高高岭土的品位的白度，降低其中的铁含量。采用化学方法除铁，成本较高，经济上不合算。保加利亚用黑曲霉菌除铁，效果不错。我国贵州地矿局试验室也进行过类似的试验，但效果并不理想。

第四节 煤以外的非金属矿的微生物浸出

目前，非金属矿的微生物浸出主要有硅、磷的微生物浸出，其次涉及到高岭土的除铁等。

一、铝土矿的微生物脱硅

非金属矿的微生物浸出目前主要集中在硅的脱出。一些铝土矿、镍矿石等常常含硅量高，致使这些矿石无法用常规选矿方法生产出合格的精矿必须事先将硅降到一定量，使铝硅比符合商业要求。

浸出硅的微生物主要是所谓的“硅酸盐菌”，是从各种土壤和岩石样品中分离出来的，它们能够从硅酸盐和铝硅酸盐矿物中浸出硅。这些细菌与环状芽孢杆菌和黏液芽孢杆菌有关，是典型的异养微生物，它们对硅酸盐和铝硅酸盐的作用，与形成由许多糖类

构成的黏荚膜以及产生像有机酸这样的代谢物有关。这类微生物主要保存在阿什比基质矿物盐培养基(Ashby's based mineral salt medium)中,培养基的成分为:白糖 15 ~ 20 g,K_2HPO_4 0.2 g,$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.2 g,NaCl 0.2 g,$CaSO_4$ 0.1 g,$CaCO_3$ 5 g,蒸馏水 1 000 mL。

格朗德瓦等采用硅酸盐菌和突变体菌种以及阿什比基质矿物盐培养基,浸出 5 种不同的铝土矿,其矿物组成和化学成分见表 9-6。研究发现:微生物浸出的最佳条件是 pH 5.5 ~ 6,温度 35 ~ 37 ℃,矿浆浓度 10% ~ 20%,磨矿细度为 -38 μm,搅拌速度 180 ~ 240 $r \cdot min^{-1}$。浸出结果参见表 9-7 和表 9-8。

表 9-6　试验用铝土矿的矿物组成及化学成分

铝土矿编号	主要矿物	含量/%		
		Al_2O_3	SiO_3	Fe_2O_3
1	三水铝矿,高岭土,石英	43.4	25.9	2.3
2	二水铝矿,高岭土,石英	46.8	18.1	3.2
3	三水铝土矿,高岭土,石英	41.8	10.7	20.9
4	三水铝矿,勃姆石,高岭土,菱铁矿	40.4	13.6	15.5
5	勃姆石,绿泥石,高岭土,氧化铁	47.3	12.5	5.9

表 9-7　各种硅酸盐菌对铝土矿中硅的浸出结果(7d 内硅浸出量/%)

微生物		1 号铝土矿	4 号铝土矿
环状芽孢杆菌	(1)野生菌种		
	BC-1	32.9	21.0
	BC-2	51.9	35.2
	BC-3	39.3	18.6
	(2)试验室繁殖的突变体菌种		
	VS-1	50.7	33.3
	VS-2	70.1	44.3
	VS-3	70.7	18.6
黏液芽孢杆菌、野生菌种	BM-1	31.6	19.9
	BM-2	63.5	41.0

表 9－8 用硅酸盐菌浸出前后铝土矿的铝硅比

铝土矿编号	Al 与 Si 比值	
	浸出前	浸出后
1	1.7	5.1
2	2.6	2.8
3	3.9	6.2
4	3.0	4.8
5	3.8	12.0

从表 9－7 可知：不同的菌种浸出铝土矿中硅的能力不同，通过实验室繁殖的环状芽孢杆菌突变体浸出效果好，指标稳定。

从表 9－8 可知：浸出以后，固体浸渣的特点是，铝含量比传统方法生产的浸渣高，铝硅比（Al_2O_2：SiO_2）比较高，适合于用拜尔法回收铝的工艺流程。

另外，通过分析固体浸渣，表明铝硅酸盐是细菌作用的主要矿物，绿泥石比高岭土更容易浸出。此外，研究认为：脱除的含硅溶液是有用的肥料，因为它含有活性成分的二氧化硅、氨基酸以及微生物作用的其他代谢产物，故这种微生物浸硅工艺实质上是无尾工艺流程。

保加利亚学者用野生的和经实验选育的硅酸盐细菌进行脱除铝土矿中硅的研究，他们选用环状芽孢杆菌并经诱变获得的突变菌株来溶解铝土矿中的硅。当矿石磨至 －100 μm，经过 10 d 振荡处理，可将铝土矿中的硅除去 65%，并使铝的品位提高 5% ～ 12%，铝硅比降到符合炼铝的要求。

前苏联已用硅酸盐细菌进行了脱除铝土矿中硅的研究。根据对维斯诺瓦克铝土矿的实验结果，表明可使精矿中硅的含量减少一半左右，铝的品位得到提高。对含硅高的铜、镍矿石，也用硅酸盐细菌进行了初步除硅试验，结果表明可除去一部分硅杂质。

有意思的是，微生物浸出铝硅酸盐之后，可以采用浮选方法进

行硅酸盐细菌和矿物颗粒的分离。硅酸盐细菌浮选不需加任何药剂，细菌分离浮选时间大约需要 10 min，并富集到泡沫产品中，大约富集到99%，洗涤过的固体渣即最终铝精矿。

硅酸盐细菌还能从矿石中部分地浸出钾和磷，这可以像使用细菌肥料那样利用这类细菌，如把硅酸盐细菌及其代谢物同磷灰石粉或者磷钙石粉混合作磷肥使用。前苏联敖得萨农业研究所制备了大量硅酸盐细菌液体制剂，并在许多集体农庄和国营农场使用，提高了农作物的产量。

二、磷矿石的微生物浸出

不溶性磷矿石可以通过微生物生命活动过程中产生的酸类物质，如无机酸（碳酸、硝酸和硫酸等）和有机酸（柠檬酸、草酸、乳酸等），来降低被浸矿体系的 pH，同时所产生的有机酸还会与 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+} 和 Fe^{3+} 等形成稳定的螯合物或者不溶性化合物（如草酸钙），使反应平衡向磷矿石逐步溶解并转化为植物能够吸收的水溶性磷酸盐即微生物磷肥的方向移动。这种能将不溶性磷源（无机及有机磷化合物）转化为能被植物吸收的可溶性磷酸盐的微生物，人们称之为溶磷（pbosphate - solubilizing）微生物，例如：菌根真菌、硝化细菌和硫化细菌等真菌、细菌和放线菌。溶磷微生物浸出的磷矿石和磷化物主要有磷灰石、磷酸三钙以及含磷有机物等。

磷酸三钙的微生物浸出是由于微生物分解有机质产生二氧化碳，二氧化碳溶于水，成为碳酸，碳酸浸出磷酸三钙的反应如下：

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_2CO_3 + 2H_2O \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O + 2Ca(HCO_3)_2$$

溶磷微生物活动产生的有机酸以及硝化细菌、硫化细菌产生的硝酸和硫酸等，比碳酸的作用更强，浸出反应如下：

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2CH_3CHOHCOOH \longrightarrow 2CaHPO_4 + Ca(CH_3CHOHCOO)_2$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

这些产酸能力强的细菌和真菌不仅能溶解简单的磷酸三钙等磷酸盐，而且对于磷矿物如磷灰石中所结合的磷也能分解成水溶性磷酸盐。

我国磷资源丰富，但是以中低品位为主，不能直接制取磷肥，若经选矿富集，将使生产成本大幅度上升，从而长期困扰并制约着我国磷矿工业的发展，以云南、贵州和湖北为例，那里有大量的选磷尾矿，含 P_2O_5 10% 左右，只能作废弃物堆存。若能采用微生物技术将这些废弃磷源转化为有用磷肥，由于其原料成本低，不耗酸，无污染，所以这种微生物处理中低品位磷矿和选矿尾矿的技术，将十分诱人并具有广阔前景。

武汉化工学院采用无机及有机溶磷菌与磷矿粉、农家肥混合发酵制取菌磷肥，具有良好的增产效果。用 -175 μm 磷矿粉（P_2O_5 17%）与肥土、谷糖以 1∶1.6 混匀，加入菌种发酵 3 d 经测定含菌数为 10^{10} 个/g，含可溶性磷 5%，磷溶解率达 76%。作用小麦的底肥、追肥（施肥量每亩 20 kg），分别比对照组增产 75% 和 50%，用于水稻沾根插秧比对照组增产 14%。用于小面积（5 m^2）油菜追肥，试验结果见表 9-9。他们认为：微生物磷肥含有效磷虽然不高，但增产效果超过普钙，肥效也更长久，其原因可能是菌磷肥还含有其他成分，并且由于微生物的作用，不再存在常规磷肥中可溶性磷盐在土壤中重新转化为不溶性磷酸盐的问题。

表 9-9 小面积油菜追肥试验结果

肥　　料	过磷酸钙	钙镁磷肥	菌磷肥	对照（未施）
产量/(kg·亩$^{-1}$)	51.1	51.6	62.2	43.6
比对照增加/%	17.2	20.6	482	

第五节　煤中硫的微生物浸出

一、煤脱硫的重要性及微生物脱硫法的优势

煤炭是重要的工业能源，但煤炭工业中一直存在着一个十分需要解决的难题，即煤含硫（有机硫和无机硫）过高，用作燃料在燃烧过程中要释放出高浓度二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳和颗粒物等有害气体和尘埃，对人体的健康、动植物的生长都有影响，并使金属腐蚀。为保护环境，一些国家除禁止使用巨量高硫煤外，一直在从多方面进行脱硫研究，但至今未有良策。

我国大气污染已达到相当严重的程度，大面积酸雨的出现，正在对我国工农业建设和人类安全构成严重的威胁。其根本原因在于我国能源是以煤炭为主，我国现生产煤炭 7.8×10^8 t，有 84% 的煤炭直接用于燃烧，据 1985 年估计，由燃煤排放入大气中的二氧化硫约 $1\ 310\times10^4$ t，加上其他的工业生产排放的二氧化硫 150×10^4 t，共 1460×10^4 t，环境污染极其严重。重庆、贵阳地区和湖南湘江水域的大面积酸雨的酸度 pH 有时达到 3.0，严重破坏了地区农业生态平衡，危害人体健康，破坏金属设施。单就工业交通设施腐蚀损坏一项，估计重庆比同类城市武汉每年要多耗资 1 500 多万元。

我国大气污染造成的经济损失，每年达 60 亿元以上，而且煤炭质量也影响着我国钢铁工业的发展。国家要求炼焦煤炭含硫量只能在 1% 以下，如果煤炭中硫每升高 0.1%，则焦比要升高 1.2% ~ 2.0%，生铁的产量要降低 2%。为此，我国有关部门规定，炼焦工业和发电厂用煤的含硫量必须在 1% 以下，一般用煤含硫量必须在 1.5% 以下。

煤中的无机硫主要以黄铁矿形式存在，含量为 0.5% ~ 5%，其次有白铁矿、砷黄铁矿、元素硫和少量硫酸盐（硫酸盐可以洗

掉，影响不大）；有机硫有硫醇、硫醚、二硫醚、硫醌和杂环硫，它们是煤分子构造中的一部分。这些硫的脱除目前有3种方法：①化学法，此法要在100～400 ℃高温和4.5～36 MPa的高压下进行，能耗高、费用大；②物理法，即采用重选、磁选和浮选等方法对煤炭进行处理，但这种方法在外排含黄铁矿细粉时，就无能为力，反而造成细粒煤的流失；③生物法，这种方法既能专一的脱除结构复杂、嵌布粒度很细的无机硫——黄铁矿，又能脱除部分有机硫，而且投资和运转成本低，不污染环境，因而较化学法和物理法具有明显的优势和潜在的竞争力。

德策（Detz）等人（1979）用含黄铁矿硫2%的原煤，设计了一个8 000 $t \cdot d^{-1}$处理量的煤脱硫工厂，煤浆浓度为20%，温度28 ℃，溶浸18 d，氧化亚铁硫杆菌脱除煤炭中黄铁矿硫93%，煤回收率99%。对各项消耗，包括投资的折算等详细计算表明，细菌处理1 t煤炭的成本费为9.48美元，如果将粉碎（1.37美元·t^{-1}）和加工成煤球（2.05美元·t^{-1}）的费用计入，成本费为12.9美元·t^{-1}，与其他方法比较，微生物法成本费最低，见表9－10。

表9－10　煤燃烧前后脱硫方法成本比较

方法		美元/t	估算者
燃烧煤脱硫	微生物法	12.9	德策等（1979年）
	巴特尔（Battle）水热法	20	同上
	TRW高铁沥滤法	20	同上
	肯奥科特（Kenocott）沥滤法	22	同上
	OTISCA－deep清洁法	48～56	D凯勒（D. Keller，1984年）
燃烧后脱硫	烟道气脱硫	16	德策等（1979年）

二、煤脱硫的微生物种类及实践

煤炭脱硫的微生物，经研究认为有以下3种：

（1）专性自养菌。最广泛采用的是氧化亚铁硫杆菌、氧化硫杆菌、氧化铁硫杆菌等，它们氧化黄铁矿成硫酸，脱除煤炭中的无

机硫，达到脱硫的目的。

（2）兼性自养菌。如酸热硫叶菌，可以耐 50～80 ℃温度，在高煤浓度和浓细胞条件下能够工作，不必外加冷却系统，能氧化黄铁矿和某些有机硫。

（3）异养菌。有铜绿假单胞菌、不动杆菌、根瘤菌属、假单胞菌等，只能氧化有机硫。

微生物氧化煤中黄铁矿的总反应式如下：

$$4FeS_2 + 31O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{细菌}} 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4$$

浸出反应要控制的条件有 pH、Fe^{3+} 浓度、温度、电位及培养基组成等；除了与微生物浸出含金黄铁矿和多金属矿中的黄铁矿相似的条件下，煤中脱硫是一个包含气、液、固三相及生物组分的复杂工艺过程要控制的参数还有煤浆的浓度、煤粒细度及通入气体中氧气和二氧化碳的浓度及利用率等。一般来说，煤中硫的微生物脱除，环境酸度应该在 pH 为 2.0 以下，以 1.5～1.7 为宜，这样可防止生成铁沉淀，因为铁沉淀会减少微生物与黄铁矿的接触面积；另外，煤浆电位须控制在 500 mV 以上，浸出时添加少量 Fe^{3+}，可以提高脱硫速度；在通入的氧体中，CO_2 的含量以 1%～3% 比较合适。细菌培养基的组成须通过试验确定，西尔弗曼（Silverman）和兰沃思（langwarthy）研制的基础培养基如表 9－11 所示。

此外，物料表面积越大，微生物与之接触的机会越多，对反应有利，但对于含黄铁矿不均匀的煤炭，在磨细过程中会产生部分不含黄铁矿的煤粒，这些煤粒占据部分细菌，使含黄铁矿煤粒中的细菌数相对减少，对脱硫反而不利。所以合理的磨煤细度与煤中黄铁矿含量及分布情况有关，此外，还与煤浆浓度和煤中黄铁矿含量及所用细菌及细菌浓度有关。如果煤中含黄铁矿较少，可通过一步浮选工序，选出部分含硫低的煤，减少细菌脱硫的负荷。酸处理的目的是中和煤中的碱性物，以适宜于细菌生长，同时也可以提高煤粒受细菌作用的敏感性。

表 9-11 培养基组成 $\omega/(g \cdot L^{-1})$

组 成	硫叶菌培养基	氧化铁硫杆菌培养基
$(NH_4)_2SO_4$	1.3	3.0
KCl		0.1
K_2HPO_4	0.28	0.5
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.25	0.5
$Ca(NO_3)_2$		0.1
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$		45
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.07	
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0.02	
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0.0045	
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	0.00022	
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.00005	
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	0.00003	
$NaMoO_4 \cdot 2H_2O$	0.00003	
$CoSO_4$	0.00001	

脱除煤中硫的其他微生物也有报道。伊斯比斯特(Isbister)采用假单胞杆菌,经诱变处理(包括物理、化学、生物等因素)获得一株代号 CB-1 菌株,具有释放二苯并噻吩中硫的能力,释放的硫被氧化成硫酸,用于煤脱硫,煤炭总硫量 1.8%,煤浆含量高至 28%,处理煤炭量 1 134 $kg \cdot d^{-1}$,脱除有机硫 17%,浸出渣含硫量下降了,成本费每吨矿 2.3 美元。

伊斯比斯特还采用遗传饰变法培育出一株代号 CB-2 的改良菌株。并用 CB-1/CB-2 的混合菌株获得更高的脱硫效果。伊斯比斯特指出:如果我们达到生物法从煤中脱除 60% 的有机硫的目的,并将这种方法与物理脱除黄铁矿的方法相结合,那么任何煤炭就可以不用最昂贵的清洁器处理,即可以满足严格的排放标准。

人们除了采用微生物脱除煤中硫,还用它来消除矿井瓦斯爆

炸，防止废弃煤矿采空区酸性水污染，例如美国正在研究利用微生物来控制、消除或减少矿井中的甲烷含量。

总之，虽然微生物脱除煤炭中硫的工艺还处于研究阶段，有的国家进行了扩大试验或半工业性试验，工艺中的某些经济技术指标还有待改进，尤其是脱除有机硫的问题，还有待开发出更经济有效的脱除有机硫工艺，但是，这种用微生物方法脱除煤中硫的工艺是很有吸引力和发展前景的。

第六节　无活性微生物对铀和其他金属的浸出

一、死活真菌和酵母微生物体吸收放射性核素

据 Geoffrey M Gaold 研究。活的和死的真菌及酵母生物体都能吸收金属离子和放射性核素（如铀、钴等）。死的细胞的吸收容量可以大于、等于活细胞的吸收容量，这对生物工艺学的研究开发具有明显意义，在实践中可用对细菌进行致死处理工艺提高吸附容量，如加以干燥生物体粉以提高细胞黏附场的暴露；用洗涤剂处理提高真菌生物体的吸附容量，因为用洗涤剂处理可引起细胞组织（如膜）的分裂，提高细胞的渗透性。

已发现壳质磷酸盐等吸附铀的量比吸附 Cu、Cd、Mn、Zn、Ni、Mg、Ca 还多

真菌生物体积累的金属或放射性核素过多，会影响生物体再生以及多次使用，所以对已荷载生物体要进行解吸。试验证明，酸性条件能抑制与代谢无关的积累，能减低细胞内吸水，所以酸性是有效的解吸剂。

近期证明死细胞比活细胞具更多优点，因死细胞能够以废料形式廉价获得，且不受金属毒性或不利作业的影响，不要供给营养物，金属回收比较简单，能进行生物体再生。但一般情况下活细

胞，特别是酵母，比死细胞的吸收容量更大，因细胞内吸收大，沉淀多，但细胞内吸收及沉淀金属难以从细胞中提取。

二、HGMS 法富集微生物浸出铀、钴、镉等

据 Corale L · Brierley 研究表明，用细菌作为生物吸附剂富集金属的应用包括：①从水相工业废物中除去金属，控制污染；②治理污染了的地表水、地下水；③处理工艺水，回收资源。

细菌吸附金属既可主动进行，也可以被动进行。在主动吸附中金属的变化以及金属与细菌的相互作用是由有代谢功能的活性微生物来完成的。在被动吸附中，金属的变化是由物理化学作用形成的，不一定需要活性微生物的参加。

当细菌表面附着的磷酸酶，衍生出 HPO_4^{2-}，能沉淀浸液中的金属。使用柠檬酸菌进行试验，铀、钴、镉与 HPO_4^{2-} 反应生成沉淀。柠檬酸菌种以生物膜的形式固定在试验中的泡沫材料上，当流量为 1.25 mL · min^{-1}，pH 为 6.9 时，1 mmol 浓度的硝酸铀酰溶液中的 90% 的铀可被除去。当流出的硝酸铀铵溶液达 40 L 时，由于柠檬酸菌中磷酸的作用，沉淀的铀量可达到每克干细菌 9 克铀。

用微生物富集的金属，可以采用高磁力磁选方法（HGMS）从溶液中分离出来，如当用细菌法富集铀时，因为铀金属磁性低，用 HGMS 法可以获得预期效果。

三、无活性微生物在浸铀等金属中的应用

据 Marios B · Tsoros 试验结果，用微生物体从水溶液中选择性吸附螯金属离子及有机分子称为“生物吸附”（biosorp fion）。

工业上应用生物吸附需要大量合适的可供利用的微生物。在各种碳源——如淀粉、乳粉，麦芽粉、干酪等介质中生长的青霉素种类的生物吸附剂对铀的吸附容量，受到固定金属的微生物性质以及介质组成的影响。11 种酒曲霉素对铀的吸附容量，也报道了相似的结果。

通常成熟的生物体有稠密的生物细胞浆，并有大量的过期的生长介质的残渣，洗涤生物体残余全介质以减少影响。最近工业上应用生物吸附剂可以使用死的生物体。死的生物体不需要养料，并可以暴露在不能维持其生命的环境中，而且，死微生物体已证明其吸附性能优于同类的活的生物体。几种不同的方法可以用于无活性的微生物体，如消毒（灭菌）、热处理和化学处理。已有资料表明，无活性细菌影响各种金属回收容量，且很好进行热处理。

思考题

1. 有色金属、稀有金属、复杂多金属矿石的微生物浸出工艺过程有什么特色？

2. 锰矿物的微生物浸出所用的微生物浸矿剂有什么特点？

3. 非金属矿的微生物浸出有什么特色？

4. 煤中微生物浸出有什么经济价值？

第十章 微生物浸矿的技术经济分析

微生物浸矿技术在短短的50年内，获得了突飞猛进的发展，经过多年实践，不断改革有关浸矿理论，细菌作用学说，技术工艺过程逐步完善，已成功地从大量贫铜矿里回收铜，从某些铀矿中回收铀，从难浸金矿中回收金。微生物浸矿的应用范围已发展到了堆浸、槽浸、就地破碎浸矿、原地浸矿。目前金属矿堆浸技术已趋成熟，如大规模贫铜矿石细菌堆浸已和富铜矿的火冶工厂媲美，不仅成本低，利润高，且利用了大量贫矿资源，减少了环境污染。据称美国目前用细菌法生产的铜已占全国总产量的23%左右。为了促进这一技术的发展，目前对此已进行了不少技术经济分析。

第一节 金矿细菌氧化工艺与其他工艺方法比较

评价金矿氧化工艺的最好办法是与其他工艺方法进行比较，Bhappu将金矿常规氰化、锌粉置换工艺的投资和生产成本作为1，将细菌氧化等工艺与之比较，结果如表10－1所示。

表10－1 各种金矿加工流程投资生产成本对比

工艺方法	相对投资	相对生产成本
常规氰化－锌粉置换	1.00	1.00
氰化浸出－炭浆吸附	0.66	0.80
精矿熔烧－氰化	1.52	1.80
加压氧化－氰化	1.66	2.00
细菌氧化－氰化	1.48	1.75
堆浸－炭吸附－电积	0.22	0.50

由表 10－1 数字可以看到，细菌氧化工艺的投资与生产成本均低于焙烧和加压氧化工艺。

前苏联用一种复杂金精矿进行了几种预氧化处理的对比试验，精矿含砷 4.5%，锑 1.17%，硫 17.9%，有机碳 1.74%。精矿直接氰化浸出率 Au 为 8%，Ag 为 5%。试验结果如表 10－2 所示。

表 10－2　难浸金精矿预氧化方法比较

预处理方法	氧化条件		氧化处理产物/%				氰化前处理	氰化浸出率/%	
	温度/℃	时间/h	As	Sb	S	C_o		Au	Ag
两段焙烧	450～500 600～800	2	228	1.7	0.5	无	NaOH HCl 未处理	86.2 96.6 71.7	59.6 79.6 35.4
加压氧化	180	1.5	4.6	—	2.2	2.6	未处理	70.5	20.0
细菌氧化	28～32	60	4.86	1.11	12.69	1.84	未处理 NaOH	91.5 94.5	62.5 79.5

由表 10－2 数字可以看到，在氰化前处理条件相同情况下，细菌氧化处理后的氰化浸出率，均比焙烧和加压氧化高，而且细菌氧化法对矿物中有机碳的吸附活性的消除效果与焙烧法不相上下。加压氧化显然未能破坏或改变炭的性质。

第二节　工厂建设投资对比

加拿大的 Wright 工程公司根据 Giant Bay 微生物工艺公司的试验结果，设计了处理量为 100 t/d 的细菌氧化提金厂，该公司将建厂费用及现有常规氰化浸金厂改建成细菌氧化厂的费用同焙烧及加压氧化工艺作了比较，结果如表 10－3 所示。

表 10-3 不同金矿氧化工艺的建设费用对比/万美元

工艺方法	焙　烧	加压氧化	细菌氧化
新厂建设费用	660	1 010	510
老厂改建费用	488.9	748.1	377.8

由表 10-3 数据可以看到，无论是建设新厂还是老厂改建，细菌氧化工厂的建设费用都比较低，与焙烧工艺相比，细菌氧化工艺建设投资大约低 20%，而与加压工艺对比，细菌氧化工艺的建设投资仅是加压工艺的 50%。

Bounds 和 Lee 根据一种难处理金矿的试验结果，将细菌氧化工艺与焙烧工艺的建设投资进行比较。矿石含 Au 13.4 $g \cdot t^{-1}$，Ag 91.1 $g \cdot t^{-1}$，As 0.4%，S 39.7%，工厂生产规模为 150 $t \cdot d^{-1}$，服务年限为 10 年。工厂建设费用如表 10-4。

表 10-4 金矿细菌氧化与焙烧工艺投资对比

项　　目	估算投资/万美元[1]	
	焙　烧	细菌氧化
设备购置	349.7	261.3
安装费	104.8	78.7
管　道	139.8	78.4
保温材料	17.5	18.3
检测仪表	70.4	52.3
电　器	87.5	39.2
厂房	327.3	15.7
直接总投资	1096.3	543.6
工程费	107.7	43.5
施工费	109.7	54.4
承包商酬金	65.8	27.2
意外性支出	138.3	66.7
与场地位置有关的费用	228.2	102.0
间接总投资	1748.2	837.4

[1] 1986 年中期美元价。

表 10－4 数字说明，细菌氧化工艺的直接总投资和间接总投资均为焙烧工艺的二分之一，其中厂房建设费用，细菌氧化工艺仅是焙烧工艺的二十分之一，说明采用细菌氧化工艺可以节省大量建设投资。

第三节　不同氧化工艺生产费用对比

仍引用表 10－4 工厂之数据，不同工艺的生产费用对比情况如表 10－5 所示。

表 10－5　细菌氧化与焙烧工艺生产费用对比

项　　目	生产费用/万美元	
	焙　　烧	细菌氧化
药剂费	177.1	250.9
动力费	27.6	42.4
劳动工资	65.8	41.7
设备维修	52.5	25.1
意外性支出	29.2	25.2
总生产费用	352.0	385.3

由表 10－5 可以看到，细菌氧化与焙烧工艺的生产费用差不多。细菌氧化工艺的药剂费及动力费较高，药剂费主要用于石灰中和工序，动力费主要用于细菌氧化过程的通气和搅拌，但细菌氧化工艺的劳动工资和设备维修费要低于焙烧工艺。

Wright 工程公司就不同规模细菌氧化工厂的投资及生产费用作了对比（表 10－6）。同时还就 100 $t \cdot d^{-1}$ 生产规模情况下，不同工艺方法的生产费用作了比较（表 10－7）。

由表 10－6 可以看到，细菌氧化工艺的生产规模越大，用于每吨矿石的建设投资越少，生产成本也越低，所以细菌氧化工厂和其他工厂一样，也要有适度的规模，才会有好的经济效益，而从表 10

-7 可以看出，对于同样的生产规模，三种氧化工艺中，焙烧工艺的生产费用较高，加压氧化与细菌氧化工艺生产费用差不多。

表 10-6 不同规模细菌氧化厂的投资与生产成本/万美元·t^{-1}

工厂规模 / 费用项目	50 $t \cdot d^{-1}$	100 $t \cdot d^{-1}$	200 $t \cdot d^{-1}$
总投资(万美元)	251.9	377.8	570.4
药剂费	20.81	20.81	20.81
人工费	28.23	14.16	7.08
备品备件	2.12	1.80	1.33
易耗品	0.50	0.37	0.27
动力费	8.91	5.93	2.96
总作业成本	60.66	43.08	33.45

表 10-7 不同处理工艺生产费用比较

工艺方法	建设投资/万美元	生产费用/(万美元·t^{-1})
焙烧	488.9	55.90
加压氧化	748.1	42.79
细菌氧化	377.8	43.09

注：以 100 t/d 计。

第四节 细菌氧化工艺生产费用分析

英国的 Davy Mckee 公司以加的夫理工学院的试验数据为依据，将处理原矿和处理精矿的细菌氧化工艺的投资和生产成本作了对比。处理能力原矿为 1 000 $t \cdot d^{-1}$，结果如表 10-8 所示。

表 10－8　细菌氧化生产条件与费用对比

项　　目	原　　矿	精　　矿
建设投资(百万美元)		
浮　　选	—	1.52
细菌浸出	4.68	1.57
氧化,精炼	4.34	3.07
公用设施	2.23	2.17
总　　计	11.25	8.33
生产费用(美元/t 矿)		
药　　剂	24.03	6.60
水　　电	23.59	4.65
总　　计	47.62	11.25
生产条件		
矿石含硫量/%	1.76	31.71
矿浆浓度/固体%	18.5	11.8
停留时间/d	4.5	12.0
金回收率/%	92.7	89.8

由表 10－8 可以看到,细菌氧化工艺处理精矿的工厂建设投资和生产成本都比处理原矿低,尤其是生产费用,两者相差更大,精矿生产费用是 11.25 美元·t^{-1}矿,而原矿是 47.62 美元/t 矿。但处理精矿金的回收率要比处理原矿低些。

Bruynesteyn 就细菌氧化工艺的生产费用作了具体分析,他根据一种含金精矿的细菌氧化试验数据,400 t·d^{-1}的生产规模建厂,精矿含硫 15%,细菌处理硫氧化率为 75%,细菌氧化浸金工厂的生产费用组成情况如表 10－9 所示。

澳大利亚生物技术公司根据处理量为 100 kg·d^{-1}含砷黄铁矿金精矿的细菌氧化扩大试验结果,计算出细菌氧化工厂的生产费用组成关系如表 10－10 所示。精矿含 Au 50 g·t^{-1}, As 16.7%, Fe 28%, S 34%,矿浆含固量 15%, As 氧化率 75%, Au 浸

出率88%。

表10-9　金矿细菌氧化工艺生产费用分析

费用项目	生产成本/(万美元·t^{-1})	费用组成/%
通气费用	10.91	17.1
搅　拌	5.40	8.5
石灰石	6.64	10.4
石　灰	11.48	18.0
细菌营养	1.60	2.5
絮凝剂	0.80	1.3
维　修	6.40	10.0
劳动工资	6.00	9.4
固定资产折旧	14.50	22.8
总　计	63.73	100.0

表10-10　金精矿细菌氧化费用组成

费用	中和	能量	酸耗	营养	劳务	维修	控制	总计
组成/%	35.3	35.3	11.3	6.1	4.15	4.5	3.1	100

由表10-9,10-10数据可以看到,细菌氧化工艺的生产费用当中,用于鼓气和矿浆搅拌的动力费用约占总生产费用的25%~30%,说明该项费用在总的操作费用中所占比例比较大。还有一个费用比较高的项目是石灰中和,约占总操作费的三分之一。

第五节　细菌氧化与焙烧工艺经济效益对比

对表10-9所引用的工厂实例,按直线性折旧,税率46%和金售价350美元/盎司计算,细菌氧化与焙烧工艺的经济效益对比如表10-11所示。

表 10－11　细菌氧化与焙烧工艺的经济效益对比

项　　目	经济收益/(万美元·a^{-1})	
	焙　　烧	细菌氧化
总收益	574.1	566.3
生产成本	352.0	385.3
投　　资	1748.3	837.4
生产盈利	222.1	181.0
纯现值(每项工程 12%)	(－616.3)	(676)
偿还期/a	8.7	6.2
内部收益率/%	2.6	10.0

由表 10－11 可见，从两种工艺的总投资和生产成本以及各自的总收益情况，可以比较它们的经济效益。焙烧工艺的总收入主要来自金、银、铜的产值以及利用废热生产蒸气的产值，两项合计为每年 574.1 万美元。细菌氧化工艺的收入主要是金、银、铜的产值，总计每年 566.3 万美元。由表中数据看，两种工艺的总收益、生产成本和生产盈利都差不多。但由于焙烧工艺的投资高，最终结果只能得到负的纯现值，10 年生产期间的内部收益率仅 2.6%，贷款偿还期为 8.7 年。而细菌氧化工艺，由于投资低，偿还期仅为 6.2 年，内部收益率可提高到 10%。相比之下，显然是细菌氧化工艺的经济效益好些。如果将精矿品位提高到 16 $g \cdot t^{-1}$，则细菌氧化工艺的内部收益率可提高到 20% 以上，用四年就可收回投资。

以上经济分析数据，大多是根据扩大试验或中间工厂试验数据，进行工业规模生产厂预设计时推测的结果。有些数据差别较大，是由于各试验厂所用物料不同以及工厂所处地区不同等原因造成的，由这些资料可以看出，与焙烧及加压氧化工艺相比，细菌氧化工艺在经济上是比较有利的，它的优越性主要体现在建厂投资上，三种工艺中，细菌氧化工厂的投资最少。对于一个同等规模的工厂，细菌氧化工艺的投资仅为焙烧工艺的 80% 左右，为加压

氧化工艺的50%左右，所以尽管三种工艺的生产成本差不多，但在相同的服务年限内，细菌氧化工艺可以有比较好的经济收益，用较短的时间收回建设投资。当然，细菌氧化工艺还有不产生环境污染的优点，这是其他方法不能相比的。

思考题

1. 细菌浸矿法与其他浸矿方法在投资、成本、生产工艺与生产条件等方面技术经济比较如何？

2. 微生物浸矿的经济价值突出体现在哪些方面？

3. 微生物浸矿对环境保护的经济价值表现在哪些方面？

参考文献

[1] 王昌汉．溶浸采铀(矿)．北京:原子能出版社,1998
[2] 童　雄．微生物浸矿的理论与实践．北京:冶金工业出版社,1997
[3] 王　鉴、王鉴夫、王昌汉等．中国铀矿开采．北京:原子能出版社,1997
[4] 王昌汉主编．铀矿床开采．北京:原子能出版社,1997
[5]《浸矿技术》编委会．浸矿技术．其中:才锡民．微生物浸出．北京:原子能出版社,1994,417－506
[6] 范秀容等．微生物学实验(第二版)．北京:高等教育出版社,1994
[7] 郑善良等．微生物学基础．北京:化学工业出版社,1994
[8] 谢正肠等．现代微生物培养基和试剂手册．福建科学技术出版社,1994
[9] 王昌汉、李开文．细菌浸矿技术在我国的应用及其发展前景．铀矿冶,1992 11(4):24－30
[10] 王家玲等．环境微生物学．北京:高等教育出版社,1989
[11] 环境卫生学教研室、环境微生物学教研组编．环境微生物学．武汉:武汉大学出版社,1982
[12] 徐志清、张建化、吴志军等．德兴铜矿废石堆浸的生产影响因素分析与探讨．矿业快板,200(10):67－72
[13] 中南矿冶学院采矿教研室编．金属矿床开采专题之一——细菌采矿．中南矿冶学院,1983
[14]《采矿手册》编辑委员会编．采矿手册,第3卷．北京:冶金工业出版社,1991:588－605
[15] 冶金部北京矿冶院等译．细菌浸出在采矿工业中的应用．北京:冶金工业出版社,1972

[16] 中国科学院微生物研究所等. 细菌冶金. 冶金部情报标准所,1973

[17] 黄孔宣等. 微生物提金工艺. 国外黄金参考,1989

[18] 钟惠芳. 应用微生物. 北京:高等教育出版社,1981,1-3

[19] 核工业北京化工冶金研究院信息中心. 2000 年铀工艺冶金学. 国际学术会议译文集,2002

[20] 黄金研究所等. 黄金技术文集. 吉林:吉林科学出版社,1988

[21] 闵茂中等. 华南古岩溶角砾岩中铀矿床研究. 北京:原子能出版社,1998

[22] Robbins G H. Historical development of the INCO SO_2/AIR cyanide destruction process. CIM Bulletin,1996,89(1003):63-69

[23] Riveros P A, Molnar R, Basa M J. Treatment of a high-cyanide waste solution for cyanide and metal recovery. CIM Bulletion, 1996,89(998):153-156

[24] Hunter J. Highland In Situ Leach Mine, Mining Magazine, 1991, 165:58-63

[25] Hiskey J B. Leaching and electrochemical behavior of gold in iodine solutions, part 1: Dissolution kineties. AIME preprint No. 90-112. Presented a SME Annual Meeting, Sake city, USA, 1990

[26] Howles S R. Beverley uraniun project——Ground water resources, management and monitoring, MESA, 2000, 17:4-6

[27] Kershaw M G. Modernisater of the leaching ciocuit at pasminco metals ES. Hydrometallurgy, 1955 39:129-145

[28] Johnson C C. Economic leaching at Rossing Uraninm Limited, J. S. Afr. Inst Min. Met., 1990 90:141-147

[29] Spencer P A, et al. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, 1991, 100: Ian/Apr

[30] Gill C B. Nenferrous Extractive Metallurgy, Lafa yette, 1986

[General Information]
书名=矿业微生物与铀铜金等细菌浸出
作者=
页数=180
SS号=11094237
出版日期=

封面页
书名页
版权页
前言页
目录页
第一章　概述
第一节　微生物浸矿的发展沿革
第二节　微生物浸矿的发展动态
思考题
第二章　微生物基本概念
第一节　微生物在生态系统中的地位
第二节　微生物的主要类群
第三节　微生物的营养类型
第四节　微生物的营养物质
第五节　微生物代谢
第六节　微生物的遗传与变异
思考题
第三章　矿业微生物基础
第一节　概述
第二节　矿业微生物的应用、分类及有关术语
第三节　矿业微生物的来源和特性、采养及保藏
第四节　细菌计数和细菌生长特征
思考题
第四章　微生物浸矿基本理论
第一节　细菌浸矿基本原理
第二节　微生物浸矿的动力学研究
第三节　影响微生物浸矿过程的因素
思考题
第五章　微生物浸矿方法及其工程应用
第一节　概述
第二节　微生物浸矿方法及其工程应用范围
第三节　细菌培养、浸矿剂连续制备与再生培养设施
思考题
第六章　铀矿石的细菌浸出
第一节　细菌浸出铀的反应和工艺流程
第二节　铀矿石的细菌浸出应用实例
第三节　铀矿石的细菌搅拌浸出
思考题
第七章　铜矿石的细菌浸出
第一节　铜矿石细菌浸出的基本反应和工艺流程
第二节　铜矿石的细菌浸出应用实例
思考题
第八章　难处理金矿的微生物氧化浸出
第一节　难处理金矿浸出的影响因素与氧化预处理方法
第二节　含砷难处理金矿的微生物氧化浸出

第三节　含碳质物难处理金矿的微生物氧化浸出
第四节　含金黄铁矿的微生物氧化浸出
思考题
第九章　某些矿石的微生物浸出
第一节　有色和稀有金属矿物的微生物浸出
第二节　复杂多金属矿石的微生物浸出
第三节　黑色金属矿物的微生物浸出
第四节　煤以外的非金属矿的微生物浸出
第五节　煤中硫的微生物浸出
第六节　无活性微生物对铀和其他金属的浸出
思考题
第十章　微生物浸矿的技术经济分析
第一节　金矿细菌氧化工艺与其他工艺方法比较
第二节　工厂建设投资对比
第三节　不同氧化工艺生产费用对比
第四节　细菌氧化工艺生产费用分析
第五节　细菌氧化与焙烧工艺经济效益对比
思考题
参考文献
附录页