

湖南省典型高砷金矿的细菌氧化及提金试验研究

摘要

随着金矿石的开采,高品位的矿石资源日益短缺,难处理金矿占据了很大的市场。在常见的焙烧、加压和细菌氧化工艺中,生物氧化工艺以建厂投资少,易操作、浸出率高、可有效处理复杂矿、废渣和分散等矿物资源等为优点,越来越受到人们的重视。细菌冶金属于环境友好冶金,也被称为“绿色冶金”,已经成为全球选冶界的研究热点。HQ0211 菌是新驯化出的嗜温浸矿细菌,本项研究是以湖南难处理高砷 SP 矿和 AH 矿为样品,意在驯化细菌提高其耐砷性、耐热性和对实际矿石的适应性。

细菌培养生长过程中,表现出规律性。溶液中各参数的变化规律如下: pH 先增大后减小;电位 Eh 增高,趋势为慢-快-慢, Fe^{2+} 减小, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 增大, Eh 的变化趋势与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的变化趋势相同。

在 44℃ 条件下,为了考察 HQ0211 菌种的优越性,将 HQ0211 与 SH 浸矿细菌的比较。相比之下, HQ0211 比 SH 浸矿细菌更加高效。

SP 和 AH 矿的细菌氧化实验是在矿浆浓度为 10%,通气量 0.5m³/h 的条件下进行的。其中, SP 矿的氧化温度为 44℃,细菌氧化的矿石的砷含量分别为 8.23%, 11.20%, 15.9%; AH 矿的氧化温度为 45℃,细菌氧化的矿石的砷含量分别为 9.06%, 10.78%。通过两种高砷金矿的细菌氧化试验可以得出结论:

经过含砷量不同的三次实验以后,含砷高达 15.9% 的 SP 矿经过 12 天细菌氧化试验,取得以下良好的工艺技术指标:失重率 60%,脱砷率 98.77%。经过含砷量不同的二次试验以后,含砷高达 10.78% 的 AH 矿经过 7 天细菌氧化试验,取得了以下良好的工艺技术指标:失重率 63%,脱砷率达到 99.42%。对细菌氧化处理后的 AH 矿氧化渣进行了氰化提金试验,结果显示,金浸出率由直接氰化的 18.9% 提高到了 86.2%,大大提高了金浸出率。HQ 菌在 45℃ 条件下,对 SP、AH 高砷金矿石适应较好,具有良好的耐高砷能力。氧化时间短,脱砷、脱硫、效果好,可作为工业生产用的菌种。

关键词: 湖南; 细菌氧化; 难处理; 高砷金精矿

Study on the Bacterium Oxidations Test of the Type High Arsenic Gold Concentration from Hunan and the Extracted Gold

Abstract

As gold ore is mined, high grade ore become more and more shorted, and now there is almost only refractory ore left. Roasting, pressure leaching and bio-oxidation are the most familiar processes, but bio-oxidation processing has many advantages: lower cost of building a factory, easier operation and higher metal recovery. The complicated ore, dispersive ore and waste residue can be disposed by the bio-oxidation, so it has been paying more attention by people in the world. Bioleaching, also called "green metallurgy", which doesn't pollute environment, and it is now widely researched in mineral process and metallurgy. In this research, two kinds of high arsenic gold concentration: SP and AH in Hunan province are studied with a new cultured mesophilic bacteria, which is named HQ0211, in order that the bacteria can be cultured under higher arsenic and higher temperature.

In the course of culturing, growing of the bacterium displays regularity. The change law of every parameter is as follows: pH is reduced after increasing; Electric potential Eh increase, trend slow - quickly - slow, Fe^{2+} reduces, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ increases, the variation tendencies and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ of Eh variation tendency are the same.

Under 44°C, in order to investigate the superiority of HQ0211 bacterial, we give the comparison of HQ0211 and SH. By contrast, HQ0211 is more high-efficient than SH.

The experiments were carried on in a pot which under conditions as following: pulp density 10%, air-flow rate 0.5m³/h. The operational temperature of SP gold concentration is 44°C, arsenic content is 8.23%, 11.20%, 15.9% respectively. The operational temperature of AH gold concentration is 45°C, arsenic content is 9.06%, 10.78% respectively. Through the bio-oxidation tests of high arsenic gold concentration, the research results are shown: After different experiments three times of arsenic content, the bacterium oxidizes and tests to include the SP sample that the arsenic is up to 15.9% through 12 days, obtain the following and good craft technical indicators: The weightless rate 60%, dearsenic rate is 98.77%. After different tests

two times of arsenic content, include arsenic 10.78% AH sample by the bacterium oxidizes tests, have obtained the following and good craft technical indicators in 7 days. The weightless rate 63%, it is up to 99.42% to dearsenic rate. after the Extracted Gold test , the result shows, the leaching rate of gold has risen to 86.2% from 18.9% of direct cyaniding, has improved the gold rate of recovery greatly. under 45℃,HQ suits to SP , the leaching rate of AH high arsenic is better than before, have able to bear high arsenic. Not only time is short but also it has a good ability of dearsenic and desulphurization .It can be used in industrial production .

Key Words: Hunan province; Bio-oxidation; refractory; higher arsenic gold concentration

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是在导师的指导下完成的。论文中取得的研究成果除加以标注和致谢的地方外，不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包括本人为获得其他学位而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：战金帅

日 期：2005.11.10

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者和指导教师完全了解东北大学有关保留、使用学位论文的规定：即学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人同意东北大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索、交流。

（如作者和导师同意网上交流，请在下方签名；否则视为不同意。）

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期：

签字日期：

第一章 绪论

1.1 细菌冶金概述

1.1.1 细菌冶金发展

细菌冶金也称微生物冶金,是近三十年来兴起的一门以湿法冶金和微生物学为基础形成的交叉学科^[1],是以微生物或其代谢产物溶浸矿石中有用金属的新工艺,它的最大特点是适用于传统冶金方法难以处理的矿石,并且投资少,成本低,不污染环境,经济效益明显^[2]。鉴于有色资源濒临枯竭、环保生态问题日益严重,采用生物技术处理低品位矿已取得国际的广泛共识。细菌冶金近年来已成为冶金领域的前沿研究热点。用细菌氧化浸出方法处理金、铜、锌等重金属硫化矿,特别是复杂重金属硫化矿,具有重大的现实意义和广阔的应用前景,受到世界各国的普遍重视。

细菌在生物地球化学物质循环中起了非常重要的作用。但在1947年以前,有关细菌冶金的了解还知之甚少^[3],人们尚无法确定细菌作用的具体时间,但有时却会不自觉地利用他们。例如,在我国北宋时期,劳动人民发明的用胆水浸铅的方法,产量可以达到1000公斤/年;1670年,在西班牙的Rio Tinto,当地居民就从矿坑水中提取铜;1760年,葡萄牙利用矿坑水浸出含铜黄铁矿从而得铜;事实上,这些都是硫细菌中的几种菌作用的结果,尽管当时人们并不知道这是硫细菌在帮忙。

1902年,Nathansohn发现了第一株硫杆菌,以后许多氧化硫的自养微生物逐渐被人们分离、鉴定出来,其中也有能氧化铁的细菌,首先由Temple和Colmer命名为氧化亚铁硫杆菌^[4]。随后由Leathen等人发现了氧化亚铁硫杆菌,又由Silverman、Lundgren发现了氧化硫铁杆菌。后来分类学和营养学的研究表明以上几种菌系都没有显著的区别,于是被命名为氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans* 缩写为T.f)。

在20世纪20年代和1920~1947年的第一、二次世界大战期间,因为金属需求量大大增加,利用矿坑水浸矿得到广泛应用。1947年,Colmer和Hinkle第一次从被认为在氧化硫化矿中起作用的酸性矿坑水中分离出氧化亚铁硫杆菌,随后Bryner报导了微生物在浸出硫化矿中的作用。1951

年,坦布尔也分离出氧化亚铁硫杆菌(T.f);1953年,葡萄牙铝业公司利用含细菌矿坑水从含铀的硫化矿中提铀;1954年,Blair用细菌对硫化矿浸出,在试验室取得成功;1956年,在国际原子能会议上,葡萄牙铝业公司发表了一套完整的细菌浸矿程序—堆浸提铀,而后该程序逐渐应用于铜、铀的提取。

从1958年开始,进入了细菌冶金时代。1958年,Kennect公司在犹他矿破碎后,用渗滤法提铜,并申请了专利,此后,很多国家和其专利大提高了铜、铀的提取速度。1959年,Silverman和Lundgren两位微生物学家在研究了存在氧化亚铁硫杆菌的矿坑水的成功并做了大量试验后,最终发表了著名的选择性培养氧化亚铁硫杆菌的培养基——9K培养基^[5],这无疑是生物湿法冶金上的转折点。从此以后,从事细菌冶金的研究不再为微生物工作者所垄断,在一定条件下,冶金工作者也可以从事这方面的工作了。随后,细菌冶金的热潮在西方被掀起。

20世纪80和90年代,是细菌冶金的大发展时期。细菌生物学的研究被大力推进,已发现1万余种细菌;菌种的分离技术有了全面发展,其应用已有20余种;浸矿工艺得到多种发展,新的工艺有堆浸、渗滤、池浸、废坑浸等;中西方学者对浸矿动力学、细菌浸矿生物机理的研究及最佳条件的选择都有了进展;浸矿菌种类别扩大,自养菌、异养菌、厌氧菌、好氧菌等逐渐被发现和培养;浸出的金属种类中,贵金属、贱金属、稀有金属、稀散金属等都采用了细菌浸出的工艺,如Cu、Fe、Co、Pb、Zn、Mo、Ag、Au、W、Sb、Ga、Bi、Ge、As、S等;新的发展方向是用细菌除去Si含量高,可采用细菌除去SiO₂;另外细菌技术也开始延伸到其他的应用领域,如非金属、医药、环保、生命起源、太空食品等很多方面,还有如利用微生物降解来分解土壤板结的EM技术。EM是“有益微生物”英文缩写,是一种复合微生物菌剂。它是把现有对人类和农作物有益的微生物合在一起的菌群,其中包含有光合菌、放线菌、酵母菌等5科10属80多种微生物,是典型的微生物制剂。由于其中不含任何化学物质,所以无毒副作用,也不会污染环境、危害人畜。

90年代以后,细菌浸矿技术的发展主要集中在这几个方面:

(1) 开发富矿和精矿的细菌浸出技术;

(2) 采用细菌浸出难开采的贵金属和稀有金属。以提高生产率,降低生产成本;

(3) 培养驯化中、高温菌;

(4) 浸出采用混合菌种, 形成各细菌种、属之间的优势互补;

(5) 加大浸矿的规模。如从几百到上万吨大堆浸, 可以有效降低成本。

2000 年以后, 从全世界范围来看, 生物浸出技术从理论到工业应用都日趋成熟, 而今后的发展则着眼于;

(1) 研究中、高温细菌的菌种选取及培养, 在我国一些高温矿坑多温泉多的省份 (比如云南省), 发展中、高温菌有广阔的前景;

(2) 对生物选冶工程的研究, 即实现选冶程序的合并;

(3) 培养反硝化细菌, 使之适应的碱性条件下的细菌浸出;

(4) 因为使用 FeCl_3 做浸出剂比使用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$ 效果好, 所以要驯化耐高浓度氯离子 Cl^- 的菌种;

(5) 加强对细菌冶金工程设备、材料的研究, 解决现在所使用的一些金属 (如铝质或铁质) 反应设备极容易被腐蚀, 影响反应正常进行的问题^[6~7];

(6) 开发研究与细菌冶金配套的提纯、净化技术;

(7) 借助目前世界上生命迅猛发展, 开展菌种的基因工程优化, 如大肠杆菌实行 DNA 克隆, 实现基因重组优化, 进而用于提取金属, 将是未来发展的一个重点方向。

1.1.2 细菌冶金分类

细菌冶金是借助于微生物吸附溶液中的金属离子或浸出一定体系矿物中的有用成分, 从而达到回收金属的目的, 根据微生物在回收金属过程中特点的不同, 可将细菌冶金进一步分为三类: 生物吸附、生物累积、生物浸出^[1]。细菌冶金经过几十年的发展, 已经形成了一套完整的研究方法, 可概括如下^[2];

(1) 从一定的环境中分离到需要的微生物, 并且根据已知的生理、形态等性进行鉴定工作;

(2) 驯化微生物, 即将分离得到的微生物放到所需要处理的物质体系中生长, 同时再进行加富培养和非加富培养;

(3) 增强生物浸出微生物的活性, 其方法有: 在选择性培养上生长细菌; 培养优势突变菌株; 通过再次培养技术活菌体数量。

(4) 浸出采用混合菌种, 形成各细菌种、属之间的优势互补;

(5) 加大浸矿的规模。如从几百到上万吨大堆浸, 可以有效降低成本。

2000 年以后, 从全世界范围来看, 生物浸出技术从理论到工业应用都日趋成熟, 而今后的发展则着眼于:

(1) 研究中、高温细菌的菌种选取及培养, 在我国一些高温矿坑多温泉多的省份 (比如云南省), 发展中、高温菌有广阔的前景;

(2) 对生物选冶工程的研究, 即实现选冶程序的合并;

(3) 培养反硝化细菌, 使之适应的碱性条件下的细菌浸出;

(4) 因为使用 FeCl_3 做浸出剂比使用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$ 效果好, 所以要驯化耐高浓度氯离子 Cl^- 的菌种;

(5) 加强对细菌冶金工程设备、材料的研究, 解决现在所使用的一些金属 (如铝质或铁质) 反应设备极容易被腐蚀, 影响反应正常进行的问题^[6~7];

(6) 开发研究与细菌冶金配套的提纯、净化技术;

(7) 借助目前世界上生命迅猛发展, 开展菌种的基因工程优化, 如对大肠杆菌实行 DNA 克隆, 实现基因重组优化, 进而用于提取金属, 将是未来发展的一个重点方向。

1.1.2 细菌冶金分类

细菌冶金是借助于微生物吸附溶液中的金属离子或浸出一定体系矿物中的有用成分, 从而达到回收金属的目的, 根据微生物在回收金属过程中特点的不同, 可将细菌冶金进一步分为三类: 生物吸附、生物累积、生物浸出^[1]。细菌冶金经过几十年的发展, 已经形成了一套完整的研究方法, 可概括如下^[2];

(1) 从一定的环境中分离到需要的微生物, 并且根据已知的生理、形态等性进行鉴定工作;

(2) 驯化微生物, 即将分离得到的微生物放到所需要处理的物质体系中生长, 同时再进行加富培养和非加富培养;

(3) 增强生物浸出微生物的活性, 其方法有: 在选择性培养上生长细菌; 培养优势突变菌株; 通过再次培养技术活菌体数量。细菌; 培养优势突变菌株; 通过再次培养技术活菌体数量。

(4) 微生物反应测试：确定其生长特性、金属的溶解、反应副产物的形成；确定浸出反应的改进措施。能参与微生物浸出的微生物除了氧化亚铁硫杆菌、氧化硫杆菌，氧化硫噬硫杆菌、氧化铁螺杆菌、酸热硫化叶菌等自养细菌外，还包括巨大芽孢杆菌、肠膜芽孢杆菌、液化假单胞杆菌等异养微生物。前者或者直接作用或间接作用或二者联合作用于矿物，而后者作用的机理主要是它们的代谢产物——氨基酸（如苯氨酸、天门冬氨酸、甘氨酸、丝氨酸等）在添加氧化剂的情况下对金有很强的浸取能力。前苏联有人对这些研究较多。还有大量不同的真菌都能从糖，如葡萄糖中形成柠檬酸和草酸，这些酸与金属氧化矿、硅酸盐和铝硅酸盐反应，从而提取金属组分，其作用机理取决于酸对金属组分的浸蚀和络合，如 Dave 等在 1981 年发现黑曲霉可分别从氧化铜矿和锌矿中溶解铜和锌。

1.2 难处理金矿的预处理

1.2.1 难处理金矿分类

中国是一个生产黄金大国，随着开采的不断进行，易处理矿石越来越少，难处理金矿逐渐增多。难处理金矿成为当今的研究热点，被选冶界称为顽固矿石。S.R.拉伯迪等人以常规浸出时金的浸出率为依据，按矿石的难易浸出程度，将矿石分为以下四类（见表 1.1）。

表 1.1 金矿石可浸性分类
Table 1.1 The types of gold ores according to their leaching rate

金浸出率	< 50%	50%~80%	80%~90%	90%~100%
可浸性	极难浸矿石	难浸矿石	中等难浸矿石	易浸矿石

一般认为，易浸矿石用常规氰化法经 20~30h 浸出能得到 90%以上的金浸出率；难浸矿石即用常规氰化法金浸出率低于 80%的矿石。其中，对于那些要消耗相当高的氰化物和氧才能得到较为满意的金浸出率的矿石称为中等难浸矿石；而那些仅依靠提高药用量也无法得到较高金浸出率的矿石被划为难浸或极难浸矿石。根据其难处理的原因不同，主要有以下三大类^[8]：

(1) 含砷金矿（微细浸染型金矿）。金矿物粒度非常细小，金以显微

或次显微甚至晶格金的形式分散(浸染)于毒砂、黄铁矿等硫化矿中^[9,10],从而阻止了金粒与浸金试剂有效接触,妨碍了金的浸出。这类金矿占难浸金矿的绝大部分。

(2) 碳质金矿。矿石中含有碳,由于碳具有“劫金力^[11]”,已溶解的金重新被矿石中含碳组分所吸附,造成金的损失。

(3) 复杂多金属硫化矿型金矿。矿石中含有较高诸如:As、Te、Sb、Bi、Cu、Pb、Se等杂质,增加药剂用量,从而降低浸出率。

1.2.2 难处理金矿预处理主要方法

对于难处理金矿,通常需要在浸金工序前进行氧化预处理,打开包裹金以及消除有害杂质对后续提金的影响^[12]。目前应用及研究最普遍的预处理方法主要有焙烧法、加压氧化及细菌氧化法。

(1) 焙烧法

焙烧法是处理难浸金矿常用的预处理方法之一,其应用已有 70 多年历史。焙烧的主要目的是使包裹金的硫化物分解,砷、硫氧化挥发,形成多孔的、渗透性好的焙砂^[13],为下一步提金创造良好的条件。

焙烧过程中最重要的条件是温度^[14],温度过高或过低都达不到预处理目的,因此焙烧过程需严格控制炉内气氛,焙烧法还易形成二次包裹,不利于下一步的氰化提金。焙烧过程中,黄铁矿、毒砂中的硫、砷以 SO_2 、 As_2O_3 的形式挥发,若直接排空,环境污染严重。烟尘处理回收系统的建立,加大了生产投资及成本,另外,剧毒的 As_2O_3 管理与储存是一个需要考虑的问题。

(2) 加压氧化法

加压氧化技术是从处理镍、锌精矿发展而来,工艺较为成熟。其基本原理就是在高温、高压下氧化分解含金硫化矿物,使金粒暴露出来^[15]。

在高温高压的条件下,黄铁矿、毒砂的氧化分解速度快,氧化率高,高压浸出渣氰化时,金的浸出率非常高,适合于大型矿山大规模生产。

尽管加压氧化法是难处理金矿预处理的一种理想的方法,但是加压氧化需要严格控制工艺条件,其反应器高压釜需要昂贵的耐磨、耐腐蚀材料(合金)来制作,反应所需氧气还要专门的制氧车间提供,投资大,生产成本低。

(3) 细菌氧化法

难处理金矿细菌氧化预处理是上世纪八十年代的新型工艺,主要是

通过细菌及其代谢产物作用来分解载金硫化矿物，达到解离包裹金的目的。通常最适宜氧化分解黄铁矿、毒砂的细菌是氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*, 简称 T. f 菌)，它通过氧化还原态的铁或硫来获得生长繁殖的能量^[9]。细菌细胞内含有各种蛋白酶是生物化学反应的催化剂，它的存在大大提高了硫化矿氧化分解速度。如果把硫化矿物简单暴露在没有细菌的水和空气中，细菌氧化速度可比前者的氧化速度提高 50~100 万倍^[16]。

细菌沿金及硫化物晶界及晶体缺陷部位进行化学腐蚀，并优先腐蚀金聚集区，这种选择性腐蚀的结果导致矿石形成多孔状，为氰化浸出创造了有利条件。

细菌氧化法是典型的绿色冶金，属于环境友好冶金，它的优点是投资少、生产成本低、工艺方法简单、操作方便、无环境污染。微生物的氧化亦可用于堆浸，大大提高堆浸的金浸出率。但是它氧化周期长，细菌对氧化环境（如酸度、温度、杂质含量）要求苛刻。

1.2.4 三种主要预处理方法的技术经济评价

表 1.2 对比了三种预处理方法的主要技术经济指标^[17]。

表 1.2 三种主要预处理方法技术经济指标对比
Table 1.2 Three kinds of main pretreatment method technical and economic index contrasts

项目	细菌氧化法	加压氧化法	焙烧法
1.选择性氧化	是	不是	不是
2.操作温度	30-80℃	180-220℃	550-880℃
3.操作介质	酸性介质	酸性或碱性	固体
4.基建费用	较低	高	高
5.生产能耗	低	中	高
6.工艺成熟度	未完全成熟	完全成熟	完全成熟
7.工艺应用比例	20%	40%	40%
8.操作要求	低	高	中
9.金的浸出率	高	高	较高
10.工艺副产品	无	无	硫酸、白砷
11.环境污染	无	无	大气污染
12.安全与保健	低浓度的毒性化合物	操作危险，低浓度毒性化合物	高浓度砷化合物和二氧化硫

细菌氧化作为一个与加压氧化和焙烧相并列的难处理金矿预处理新方法，有其独到之处。

细菌氧化具有选择性。与氧化条件剧烈的预处理方法如焙烧和加压氧化法不同，细菌氧化可以利用不同性质矿物的氧化速度差异达到选择性氧化。在黄铁矿—毒砂型金精矿细菌氧化中，毒砂总是被优先氧化。细菌氧化的这种选择性使得只要部分氧化硫化矿物就可达到相当高的金浸出率。细菌还选择性地吸附在硫化矿物的晶界、位错区及某些活性中心区，对矿物进行分解，这些部位往往是次显微金以及“晶格金”富集的地方。细菌氧化的选择性大大减少了矿石中需要氧化的硫量，缩短了细菌氧化的停留时间，节省了搅拌和充气的能量。

细菌氧化对环境友好，它不像焙烧法那样放出有毒的二氧化硫和三氧化二砷，细菌浸出液用石灰中和，砷和硫以砷酸铁 (FeAsO_4)、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和硫酸钙形式沉淀，排出液中砷含量可以小于 0.5ppm，符合排放要求^[18]。

一般来说，难处理金矿的细菌氧化相对于焙烧和加压氧化成本较低，表 1.3 比较了三种预处理方法实际投资费用和生产费用(处理量 100t 精矿/d)。焙烧工艺需要建立庞大尾气处理系统来净化含砷二氧化硫烟气，其基建投资及生产成本较高；而加压氧化需要昂贵的高压釜，并且还需专门制氧车间和提供蒸汽的锅炉；就基建投资来看，细菌氧化最低，其作业成本低于焙烧工艺，与加压氧化法相当。细菌氧化作业成本最主要的是动力消耗。其降低途径可以采用筛选优良的菌种、提高细菌的生长温度、选择性的不完全氧化以缩短氧化时间，减少单位能耗。

表 1.3 三种预处理方法的比较 (100t/d)
Tabell.3 Comparison of three kinds of pretreatment methods (100t/d)

预处理方法	实际投资费用(万美元)	实际生产费用(美元/t 矿)
细菌氧化法	377.8	43.09
焙 烧 法	488.9	55.9
加压氧化法	748.1	42.79

1.3 细菌氧化难处理金矿

1.3.1 难处理金矿细菌氧化概述

1.3.2 国内外细菌冶金技术发展现状

据报道目前世界上有 20 多个国家在从事细菌冶金领域的研究,已发现有 30 多种微生物可用于细菌冶金工艺。

目前,细菌氧化法在难处理金矿生物氧化工艺研究开发中,比较成功并得到工业应用的有如下几种工艺^[19]: ①Biox 工艺、②BacTech 工艺、③Minbac 工艺、④Newmont 公司的细菌氧化堆浸工艺。

自从细菌氧化法,在南非的 Fairview 金矿获得世界上首先获得工业应用,该法在世界上获得快速发展,现已有二十多家生物厂。表 1.4^[20]列出了部分难处理金精矿的细菌氧化预处理厂。

我国难处理金矿细菌氧化工艺的研究起始于80年代,“八五”以来,国内有关研究设计单位先后对难选冶金矿进行了细菌氧化提金研究和试验,如吉林省南岔金矿金精矿的半工业试验及陕西中矿公司的细菌氧化工业生产实践,取得了一定程度的进展,积累了一些经验,但在工业化进程方面与发达国家有一定差距。真正从难处理的金矿资源中有效合理、安全环保地提取出的黄金占每年的总产量的比例并不高。过去由于国内缺乏细菌氧化技术工业化的成功经验,因而相关技术和设备主要依赖进口,影响了细菌氧化技术的工业化推广,限制了对国内“贫、细、杂”难处理金矿资源的有效利用。2000年,山东天承引进南非的Mintek矿业

表1.4 部分难浸金矿细菌氧化预处理厂
Table1.4 Some of biooxidation pretreatment plants in the world

工厂	规模 (t/d)	投产年份
Fairview,南非	35	1986,1991-至今*
Sao Bento,巴西	150	1990-至今
Harbour Lights,澳大利亚	40	1992-1994
Wiluna,澳大利亚	115	1993-至今
Ashanti,加纳	1000	1994-至今
Tamboraque,秘鲁	60	1999-至今
Youanmi,澳大利亚	120	1994-1998
烟台黄金冶炼厂	50	2000-至今
山东天承细菌提金厂	100-120	1998-至今
辽宁天利细菌提金厂	100	2003-至今

*Fairview厂1986年建厂, 1991年规模由原来的10t/d扩至35t/d。

公司和澳大利亚Bactech公司成熟的细菌氧化技术,建成投产了莱州含砷矿细菌氧化厂。在消化吸收国外技术设备的基础上,自主开发出适合于中国国情的细菌氧化技术,同时实现细菌氧化设备的国产化,具有了自行设计建设细菌氧化厂并保障工艺指标的能力。这样,为该技术在国内的进一步推广节省大量的技术引进、工程设计和设备购买等费用。国内外的试验研究和生产实践证明,细菌氧化提金工艺是一个崭新的具有广阔发展前景的工艺。细菌氧化工艺具有运行可靠、操作简单、工程投资和经营费用低等优点;该技术处理难选冶金矿可获得非常理想的技术经济指标,以山东莱州细菌氧化厂为例:日处理含砷金精矿可达110吨,金浸出率为93-97%;同时,该工艺没有环境污染,因为:1)生产用细菌是非病原性微生物,对人体无害;2)生产产生稳定的砷酸铁沉淀,对环境无污染;外排的砷低于0.3ppm(国家外排标准是0.5ppm);3)外排水为中性无害。由此可见,细菌氧化法可在不污染或尽可能少污染环境的前提下,扩大资源可利用储量,提高资源利用效率,不仅会对企业产生可观的经济效益和巨大的社会效益,而且具有良好的环境效益,与当前大力倡导的科学发展观理念相一致。因此,它不仅为我国储有1000多万吨难处理黄金资源的开发利用开辟新途径,同时也会大大地促进此类资源的地质勘探工作,以进一步扩大黄金储量。

所以,它必将给我国黄金工业的发展产生巨大的推动作用。针对我国高砷矿多的特点及考虑到细菌冶金企业中的生产成本问题,所以培养耐高温、耐高砷细菌成为当前需要迫切解决的问题。

1.4 本论文研究目的及研究内容

细菌氧化硫化物是一种发生在矿物界面上的、复相的、受多因素影响的复杂过程。细菌氧化含砷矿时,细菌对硫化物的氧化,砷的溶解、转化等一系列生化反应都与硫化物性质密切相关。目前,对细菌氧化的研究在增强浸矿菌对复杂硫化矿的适应性、提高工作浸矿细菌温度、优化工艺参数等方面都有大量工作可做,硫化矿矿物性质的研究也有待加强。因此,试图从以下几个方面着手开展研究工作,并对细菌氧化过程中硫化物矿物性质的变化进行分析。

1.探讨 HQ0211 菌氧化含砷硫化矿的条件及细菌氧化工艺的影响因素。

1) 探讨相同矿浆浓度下,不同温度下细菌的生长情况。

2) 考察了细菌对不同砂浆浓度毒砂的氧化情况,找到矿浆浓度与细菌氧化效果的关系。

3) 在 44℃条件下,为了考察 HQ0211 菌种的优越性,将 HQ0211 与 SH 浸矿细菌的比较。

2.强化 HQ0211 菌的嗜温耐高砷性能,培育出适合我国金矿资源特点高效的菌种,以节约成本、提高资源利用率。

3.用驯化的 HQ0211 菌进行氧化试验,矿料为湖南典型难处理高砷金精矿 SP 矿和 AH 矿,验证 HQ0211 菌的耐温 ($44 \pm 1^{\circ}\text{C}$)、耐砷能力及对 SP 矿和 AH 矿的氧化效果。

4. 通过细菌氧化渣做氰化提金试验,以考察细菌氧化前后金的浸出率的变化。

第二章 难处理金矿细菌氧化的反应机理

2.1 浸矿细菌概述

2.1.1 浸矿细菌

总体说来，目前大部分有关难处理金矿的浸出所用菌种主要有三种：(1)氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*, 简称 T.f 菌)(2)氧化硫硫杆菌(*Thiobacillus thiooxidans*, 简称 T.t 菌)(3)氧化亚铁螺旋菌(*Leptospirillum ferrooxidans* 简称 L.t 菌)，表 2.1 列出了它们部分生理特性。由于这三种细菌的生长环境相近，通常我们所用的浸矿细菌实际上是这三种细菌的混合菌^[21]。

表 2.1 常见浸矿细菌生理特性				
Table2.1 The physiological behaviour of bacteria used in biooxidation				
微生物名称	最佳生长温度	最佳生长 pH 值	形态学特征	特殊的生理特性
氧化亚铁硫杆菌	28-35℃	2.5-2.8	杆状, 大小 0.3-0.5×1.0-1.7, 典型革兰氏阴性菌, 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, 硫化矿
氧化亚铁钩端螺旋菌	30℃	2.5-3.0	螺旋状, 大小 0.2-0.4×0.9-1.1, 典型革兰氏阴性菌, 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 严格好氧, 严格无机化能自养, 可氧化还原态硫, 但不能氧化铁和金属硫化矿
氧化硫硫杆菌	28-35℃	2.0-3.5	杆状, 大小 0.5×1.0-2.0, 典型革兰氏阴性菌, 单鞭毛, 可动	

用于浸矿的细菌主要从野外适宜环境中采集培养。在国外，有关耐

高温的菌种报道较多, 比如从西班牙 Rio Tinto 矿以及英国 BrichCoppice 煤矿矿坑分离的 Sulfoobus 系列菌种。文献^[22]报道了一种中等耐热培养菌, 适宜于热带和干旱地区使用, 在西澳大利亚金矿进行试验表明, 这种细菌能够在 50℃ 的温度下作用。

二氧化碳是氧化亚铁的碳素源, 氧是最终的电子受体。在细菌在两种培养基的组成中, 二价铁离子 Fe^{2+} 是氧化亚铁硫杆菌的能源。氧化亚铁硫杆菌具有在铁中生长的固有特性, 它们氧化亚铁也就是 Fe^{2+} 的能力可以长期保持。

2.1.2 细菌生长特性曲线

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, 通过定时取样测定细胞数量, 发现微生物的生长速度随时间有规律的变化, 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, 可获得微生物的生长曲线。这条曲线反映出了单细胞微生物在单次培养条件下从生长繁殖开始到衰老死亡全过程的动态变化规律。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。

图2.1 细菌生长曲线 (1-延迟期, 2-对数期, 3-稳定期, 4-衰亡期)

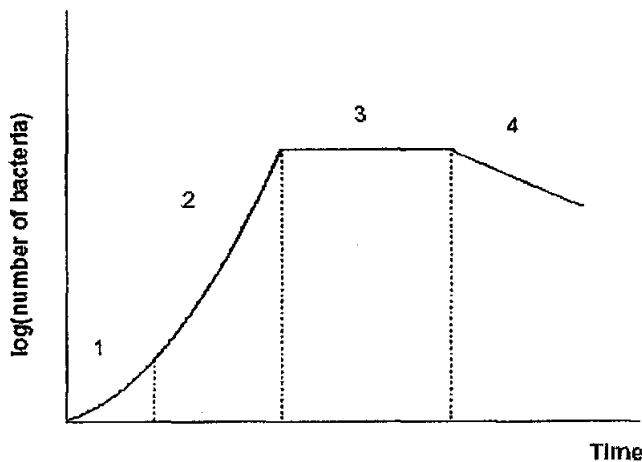


图2.1 细菌生长曲线 (1-延迟期, 2-对数期, 3-稳定期, 4-衰亡期)
Fig.2.1 Grow curve of bacteria(1-stagnation period;2-logarithm period;3-stable period;4-contabescence period.)

(1) 延迟期: 延迟期又称调整期、停滞期或延缓期。在这一时期内细菌生长速度近乎于零, 细菌数几乎不变。处于延迟期的细胞表现为细胞内 DNA 含量增高, 原生质嗜碱性加强, 对氧的吸收、CO 的释放及脱氨作

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为敏感。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。

(2)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要的时间(菌数倍增时间,以 G 表示)、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 ,经过 n 次分裂后 t_2 时刻的菌数为 N_2 ,则代期的表达式为:

$$2G = [(t_2 - t_1) \lg 2] / (\ln N_1 - \ln N_2); R = n / (t_2 - t_1) \quad (2.1)$$

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,是发酵生产上良好的种子,也是研究菌株代谢的良好材料。

(3)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目几乎相等,因此外表看上去这时的生长速度趋于零。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。

(4)衰亡期:继恒定期之后,细胞死亡的速度超过繁殖速度,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,有人也称之为“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^[18]。

认识和掌握细菌生长曲线,对指导浸矿生产具有很大的意义,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 培养基中的生长情况。

2.2 细菌氧化硫化物的基本机理

经过许多年的试验研究,在氧化亚铁硫杆菌对硫化物氧化、作用机理方面取得了一些研究成果。微生物浸出金属硫化矿可以看作是生物所催化的生物化学反应^[17],概括地讲,生物浸出过程包括:

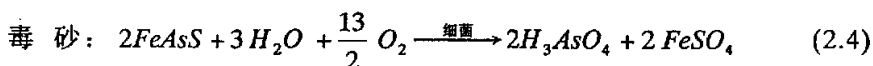
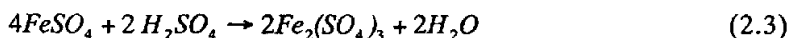
(1)直接作用,即以 一种或多种活性细菌的酶浸蚀某种矿石产物;

(2)以 一种或多种活性微生物形成 一种或多种代谢产物间接与某种矿石成分起化学作用;

(3)以一种或多种活性微生物直接或间接地联合作用于某种矿石成分。具体的氧化理论有以下几种。

2.2.1 细菌直接氧化理论

所谓直接氧化是细菌与硫化物直接接触，硫化物在氧化过程中被细菌氧化成为酸溶性的二价金属离子和硫化物的原子团，在这类反应中细菌起催化作用，最终电子受体是 O_2 。例如：



在氧化亚铁硫杆菌氧化硫化物的过程中，产生两方面的作用。一方面细菌直接吸附在硫化物晶体表面上，与硫化物产生电子传递，获取能量，得到生长繁殖。另一方面硫化物被细菌氧化，矿物的化学成分改变，化学态发生转变，导致晶体瓦解、破坏。直接氧化模型见图 2.2^[24]。

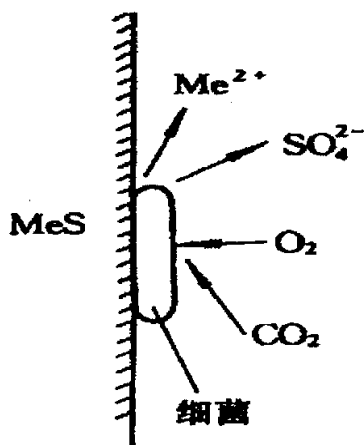


图 2.2 硫化物的细菌直接氧化模型示意图

Fig.2.2 The sketch map of bacterial direct oxidation of sulfides

2.2.2 细菌间接氧化理论

细菌的间接氧化作用指的是由细菌氧化产生的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对硫化物进

行氧化，而不是细菌直接与矿物作用，即 Fe^{3+} 氧化(化学)硫化矿，所产生的 Fe^{2+} 又在细菌的参与下被细菌氧化为 Fe^{3+} ，其模型见图 2.3^[24]。



关于细菌的间接氧化，曾有人为此进行过对比试验，试验表明由细菌产生的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 比纯化学 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的氧化能力强得多，而氧化亚铁硫杆菌即使在 pH 值为 2 或 2 以下时，也有迅速的氧化作用，可以达到自然溶解速度的 $10^5 \sim 10^6$ 倍^[25]，而且对于硫化物来说，这里生成的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，是一种强的氧化剂。

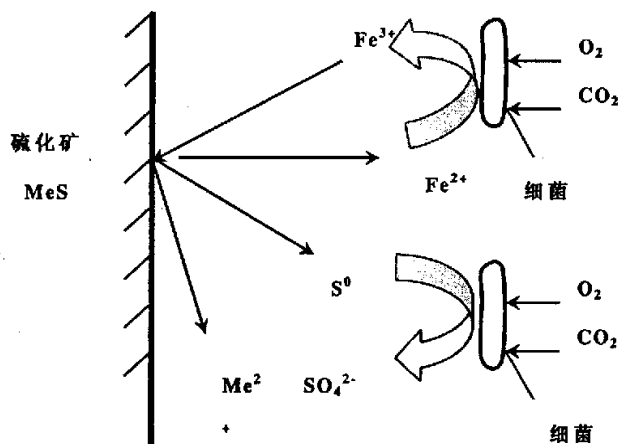


图 2.3 硫化矿的间接细菌浸出示意图

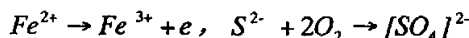
Fig.2.3 The sketch map of bacterial indirect oxidation of sulfides

2.2.3 复合作用理论

这是既有直接，又有间接的氧化作用。有时以直接氧化为主，有时则以间接氧化为主。对不同种矿物，各种反应机理的作用不一。黄铜矿浸出时，细菌直接浸出的速度常数比化学氧化的速度常数高出 5~10 倍，因此，可以认为是细菌的直接浸出起主导作用。黄铜矿浸出时容易生成铁矾，浸出机理改变，此时纯化学浸出的速度与细菌浸出的速度一样，并大大低于不生成铁矾时的细菌浸出速度，显然，生成铁矾层后，细菌无法与矿物表面接触，从而细菌的直接作用近乎消失^[25]。

2.2.4 电化学理论

细菌浸出实际上是一个电化学过程。1988年 Y. A. Attia 等人进行某种硫化物的对比研究, 得出电位低的矿物优先氧化, 而电位高的氧化滞后的结论。1990年 K. A. 兰特拉金研究了磁黄铁矿/黄铜矿矿物对, 建立了这一矿物对的生物电化学模型^[26]。磁黄铁矿(Po)为阳极:

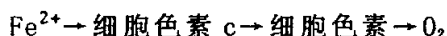


而黄铜矿(Cp)为阴极, 接受电子: $S^{2-} + 2O_2 \rightarrow [SO_4]^{2-}$ 。

2.3 元素铁、硫、砷的细菌氧化机理

2.3.1 元素铁在细菌氧化工艺中的作用

由反应式(2.2)可知, Fe^{2+} 被细菌氧化为 Fe^{3+} , 分子氧 O_2 作为电子受体。在将电子由 Fe^{2+} 传递至氧的过程中, 菌体中各种细胞色素都起着重要的作用, 每种细胞色素都具有特定的氧化—还原电位。在 25℃时, Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对的标准电极电位为 0.77V, 而细胞色素 c 为 0.38V, 前者比后者高许多, 这种情况下不应发生 Fe^{2+} 递送电子给细胞色素 c, 但实际发生了, 这可能是 Fe^{2+} 与某些物质如多糖脂肪—磷脂、草酸等形成电极电位很低的络合物所致。 Fe^{2+} 递送电子可能按下列步骤进行:



电子由细胞色素 c 向分子氧递送过程中发生了氧化性磷酸化作用, 形成三磷酸腺苷(ATP), 电子转移所释放的能量便贮存在 ATP 中, 为了自动同化 CO_2 , 还需要形成还原性的烟酰胺腺嘌呤二核苷酸($NAD \cdot H_2$), 但该物质的电极电位低, 由 ATP 向它输送电子是反向的, 需消耗能量(即消耗 ATP)才能完成。这样, Fe^{2+} 在氧化过程中所放出的电子主要是还原分子氧, 但也有一部分还原 NAD, 其氧化过程电子传递示意图 2.4^[26,27]。

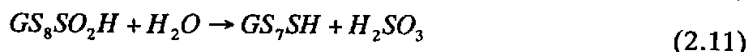
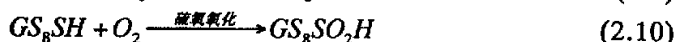
2.3.2 元素硫在细菌氧化工艺中的作用

关于元素硫的氧化, 情形也很复杂。细菌直接氧化元素硫, 与它和元素硫的直接接触有密切关系; 同时, 细菌能产生一些表面活性物质, 如磷脂酰甘油, 能降低介质的表面张力, 促进细菌与硫的直接接触。早在 1965 年 Suzuki 就提出了硫氧化模式^[28,29], 该模式认为 S^0 被细菌氧化

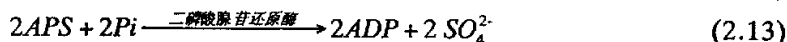
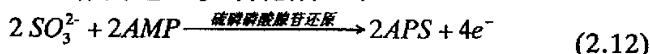
为硫酸可能经过下列步骤:

细菌氧化元素硫时,最初是通过细胞壁进入细胞内部,此后与谷胱

甘肽(GSH)形成多硫化合物。谷胱甘肽多硫化合物是硫氧化体系的活性物质。亚硫酸盐是硫氧化过程中的第一级产品。可能的反应如下:



SO_3^{2-} 通过硫磷酸腺苷(APS)作用进一步氧化成 SO_4^{2-} :



SO_3^{2-} 氧化过程中,能量以ATP形式储存。

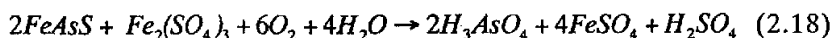
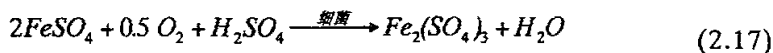
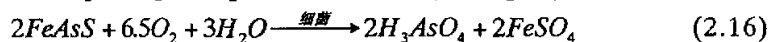
2.3.3 元素砷在细菌氧化工艺中的作用

砷是元素周期表中第四周期的元素,与N、P、Sb、Bi一起构成第五主族的主副族,电子构型为 $4s^2 4p^3$,故砷可以失去能级高的 $4p^3$ 轨道上的三个电子形成 3^+ 阳离子,也可同时失去能级相对较低的 $4s^2$ 及 $4p^3$ 轨道上的五个电子,形成 5^+ 的阳离子。由于它是非金属元素,故它即可以是简单的阳离子又可以是阴离子,可以形成复杂的络和阴离子,还能从阳离子或阴离子转为中性原子。所以砷是一种复杂元素,在不同的氧化还原条件下呈现不同的价态,形成不同的物相,也就是说砷价态的变化可反映处所处环境的改变。

砷具有毒性,对细菌生长有毒害作用,其毒害性在于砷酸盐可被磷酸盐系统所转移,干扰磷酸化中间体的形成,使细菌表现出“磷酸盐饥饿的症状”^[30],使酶失活。矿浆浓度越大,含砷量越高,脱砷时细菌受抑制的程度越大,浸出介质中菌数越少,随氧化时间的增长,矿物含砷量下降,细菌数目增加。而毒砂是含砷金矿中最为常见的物质,它对细菌的生长有一定的抑制性,其中所含的砷对细菌的毒害相当大。

细菌氧化预处理难冶含砷金矿所采用的菌种基本都是氧化亚铁硫杆菌,因其具有良好的氧化黄铁矿和毒砂($FeAsS$)的能力^[31]。目前观点比较一致的间接氧化机理是:细菌吸收 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} 的化学能而生长,高铁离子作为强氧化剂,能把毒砂中的砷从-1价氧化为+3(或+5)价,同时

Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} ，硫也被氧化为硫酸，过程的总反应式为^[32]：



毒砂矿物既能被氧化亚铁硫杆菌直接氧化分解，又能被这种微生物氧化硫化矿物后形成的代谢产物即硫酸高铁酸性溶液氧化溶解，氧化溶解的结果，毒砂中的砷便以砷酸(H_3AsO_4) (中间可能还有亚砷酸 H_3AsO_3) 转入溶液，再经固液分离而除去砷。

第三章 细菌氧化工艺的影响因素

难浸金矿的细菌氧化浸出过程和矿物的化学浸出过程有所不同,细菌氧化浸出过程是一个更复杂的反应过程,在这个过程中既有细菌的生长,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,所以细菌的生长状况是整个细菌浸出过程的制约环节。其实,细菌这种微生物和其他生物一样,当外界条件发生变化时,它的生活能力和代谢强度也随之发生变化,所以在利用细菌氧化浸出金矿的过程中,一定要给细菌创造一个适宜的生活环境,使它生长繁殖,大量累积代谢产物。只有这样,才能提高浸出金的速率。因此研究影响细菌氧化浸出过程的因素,对实际的试验工作,具有重要的指导作用。

3.1 工艺因素

3.1.1 温度的影响

任何细菌都是在一定的温度范围内生长繁殖的,温度是细菌的重要环境因素。每一种细菌都有各自最适应的生长温度条件。适宜的温度可以使酶促进反应速度大大提高,进一步加速细菌的代谢和生长,使细菌大量的繁殖。细菌生长繁殖最适宜的温度叫做最适温度;生长繁殖开始明显受到阻碍的温度,分别叫做最低或最高温度。温度是影响细菌生长的重要条件之一。任何一种细菌都有一个最适生长温度,在一定的温度范围内,随着温度的上升,该细菌的生长、繁殖加速,此外还有最低生长温度和最高生长温度。低于最低生长温度时,细菌生长停止,但并未死亡,利用这一原理在低温下保藏菌种。而高于最高生长温度时,细菌停止生长并最终导致死亡。每种细菌的最适生长温度和最低、最高生长温度并不相同,随季节更替、环境温度的变化,存在一个天然的驯化和淘汰过程,与环境相适应的细菌得到保留并繁殖扩大。用微生物浸出金属硫化物效果最佳的温度范围是有限的。在这个过程中需要考虑的因素是反应速度随温度上升而增加,但由于蛋白质的变性,细菌热死亡(失活)速度也增加。这种变性反应引起生物活性丧失。且在温度增加时,蛋白质的变性比硫化物的氧化快得多,直到出现微生物受热死亡。但是,不同微生物的生长与繁殖的温度范围可从 -18°C 到 104°C 。当然,金属硫化物的微生物浸出可由嗜热嗜酸硫细菌在 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 范围内进行。这种微生物存在于自然界,与低价硫化物的氧化有密切关系。这些细菌显示了新的浸出金属能

力。

3.1.2 酸度值的影响

细菌的繁殖代谢与 pH 值有十分密切的关系。不同的细菌要求不同的 pH 值条件。不适的 pH 值对细菌是很不利的, pH 值的改变:一方面可以使细菌表面改性,电荷发生改变,从而影响细菌对养分的吸收,另一方面,不当 pH 值会降低酶的活性,对细菌细胞内的生化过程产生影响。氧化亚铁硫杆菌是一种即产酸有嗜酸的细菌,它最适宜的 pH 值是 2.0~3.5。若 pH 值小于 1.5,细菌生长繁殖受到抑制, pH 值高于 3.5,溶液中含有 Fe^{3+} ,会产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。由于本试验所用的金精矿含有很高的砷,即砷黄铁矿,因此 pH 值对细菌脱砷也有很大的影响。当 pH 值大于 2.0 以上时,会产生有害的黄钾铁矾类物质,影响浸出。对于本试验采用的细菌来说,当细菌在 1.00~1.60 细菌的脱砷率最高,因此需要加酸调节。说明细菌生长最活跃的酸度范围,也是细菌氧化破坏砷黄铁矿的最佳酸度。所以在做试验时要保持 pH 值在 1.4 左右。这样,细菌处于生长最活跃阶段,又能防止产生高价铁沉淀。

3.1.3 电位值的影响

溶液 Eh 值随固体浓度增加而降低,紧密接触的不同硫化矿物的原电池相互作用导致不同组分的活化或抑制。硫化矿物可按其在氧化介质中的静电位,排成——从惰性到活泼的原电池系列,特别是砷黄铁矿比黄铁矿更为活泼,所以与更稳定的黄铁矿相比,砷黄铁矿的氧化发生在较低的 Eh 值。当这两种矿物并存时,黄铁矿将受到抑制,导致砷黄铁矿的优先氧化。

由于不同的细菌要求不同的氧化还原环境,好氧细菌要求 Eh 值为 +0.3~+0.4V,低于 +0.1V 时,细菌难于生长繁殖;兼性厌氧细菌在 Eh 值大于 +0.1V 时进行好氧呼吸,在 Eh 值小于 +0.1V 时进行无氧呼吸。而厌氧细菌则要求 Eh 值为 -0.2~-0.25V。本试验所用的金精矿是砷含量很高,所采用的氧化亚铁硫杆菌又是好氧菌,因此要求有较高的 Eh 值才能满足此条件,一般控制 Eh 值为 400~600mV。

3.1.4 溶氧量的影响

溶液中溶有一定量的氧才能使好氧细菌生存。从化学反应看,含硫越高,耗氧越多,同时,为了加快反应速度,要求化学反应所需的溶解浓度越高,而为了保证生物的较高活性进而加速催化反应,生物生长所必须的氧也要及时供应。只

有溶于水的氧的细菌才能利用。溶解氧对好氧细菌具有两个作用：一是在呼吸中氧做最终受体；二是细胞的合成需要氧。本试验所用的氧化亚铁硫杆菌是好氧菌，它的生长繁殖需要有一定的溶氧量环境，需要通过振荡器振荡，机械搅拌，鼓风等方式来提供氧^[33]。

3.1.5 金属离子与非金属离子的影响

细菌培养基中含有数种微量的金属离子，这些离子在细菌生长中起重要作用。其中 K^+ 影响细胞的原生质胶态和细胞的渗透性； Ca^{2+} 控制细胞的渗透性并调节细胞内的酸度；Mg 和 Fe 是细胞色素和氧化酶辅基的组成部分。但如果金属离子含量过多，将对细菌产生毒害作用，金属以电解质的形式影响细胞的渗透压，这类细菌对渗透压的变化适应性较强。在实践中，发现这类细菌对金属离子的耐受力越来越强，文献报道浸矿细菌对某种金属离子的耐受能力如表 3.1 所示：

表 3.1 浸矿细菌对某种金属离子的耐受能力

Table 3.1 The tolerance ability to a certain metal of bioleaching bacteria

金 属	Al	Ca	Mg	Mn	Mo
极限耐受浓度 (g/l)	6.29	4.9	2.4	3.3	0.16
金 属	Zn	Cu	U	U ₂ O ₆	
极限耐受浓度 (g/l)	120	56	1.0	12	

以硫为能源的细菌，在含硫的培养基中加入其他离子，细菌氧化硫的能力会受到影响，对细菌产生抑制作用的一些离子的极限浓度，如表 3.2 所示：

某些金属的盐类对细菌也有影响。其中 F 对细菌氧化 Fe^{2+} 的能力抑制最明显，每升含 300mgF 就可以 100% 的抑制细菌对 Fe^{3+} 的氧化能力。对于氧化亚铁硫杆菌来说， As^{3+} 比 As^{5+} 的毒性更大^[34-36]。

表 3.2 对细菌产生抑制作用的一些离子的极限浓度

Table 3.2 Produce the density of limit of some ion on inhibition to the bacterium

离子	Cl^-	Ca^{2+}	Cu^{2+}	Ag^+	AsO_4^{3-}	NH_4^+	Cd^{2+}	Na^+
极限浓度 (mol / L)	0.34	0.073	0.0071	0.0019	0.056	0.118	0.078	0.29

一般认为氧化亚铁硫杆菌对重金属离子的耐受能力如表 3.3 所示

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。低价铁 Fe^{2+} 是氧化亚铁硫杆菌的能源，细菌将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 而获得能量。 Fe^{3+} 是金属矿物的

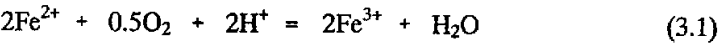
氧化剂，Fe³⁺氧化金属矿物后还原为 Fe²⁺，细菌又将 Fe²⁺氧化为 Fe³⁺，比氧化还

表 3.3 氧化亚铁硫杆菌对重金属的耐受能力
Table3.3 Tolerance ability to the heavy metal of t.f

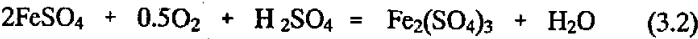
离子	Zn	Cu	Mn ²⁺	Ni	U ₃ O ₈	As
耐受能力 (g / T)	119	55	40	72	12	4

原过程反复进行，所以在浸出介质中同时存在 Fe²⁺和 Fe³⁺。这两种离子是 EH 值和 pH 值的重要影响因素。

在水溶液中 Fe²⁺和 Fe³⁺都可以形成一系列不同形式的离子，在有氧条件下，Fe²⁺在热力学上不稳定，会被氧化为 Fe³⁺，反应如下：



在酸性介质中，反应如下：



以上反应在常温条件下不易发生，当有细菌存在时，反应却以催化般的速度进行，反应是放能的，为了细菌生长提供能量。

Fe³⁺的浓度，主要受铁的氢氧化物溶解度控制，随着溶液 pH 值变化，Fe²⁺和 Fe³⁺可生成不同形式的沉淀物，如图 3.1 和图 3.2 所示：

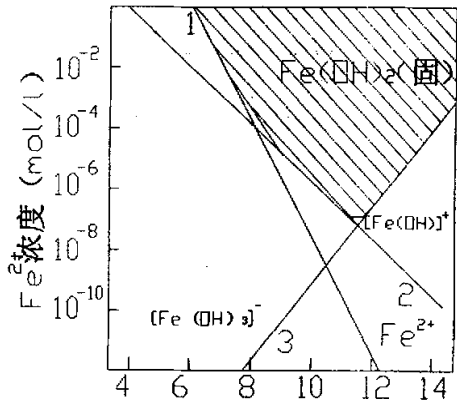
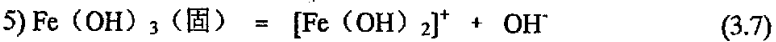
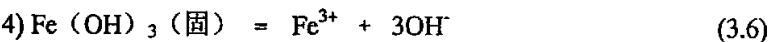
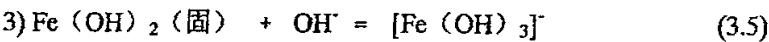
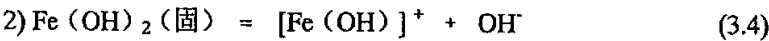
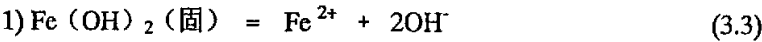


图 3.1 Fe²⁺浓度与 pH 值的关系

Fig.3.1 Relation between Fe²⁺ density and pH value



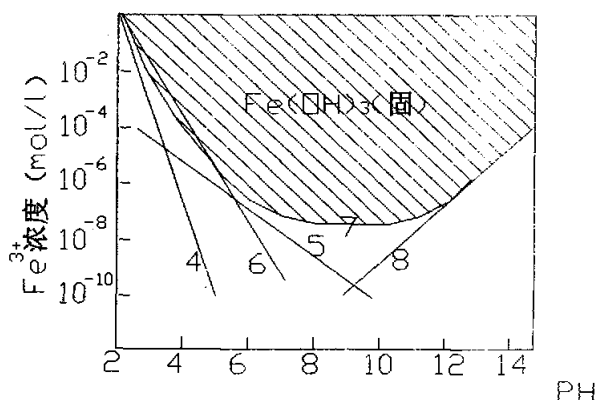
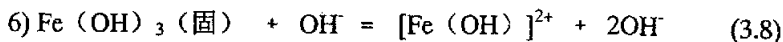
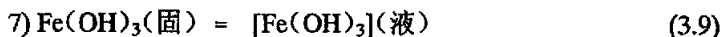
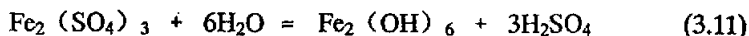


图 3.2 Fe^{3+} 浓度 pH 值的关系

Table 3.2 Relation between Fe^{3+} density and pH value

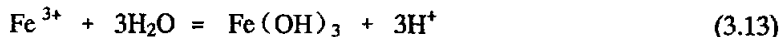


$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 是金属矿物的氧化剂, 由于溶液 pH 值升高, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水解, 则失去氧化剂的作用, 反应如下:

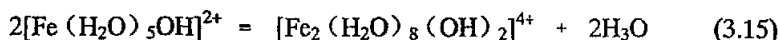
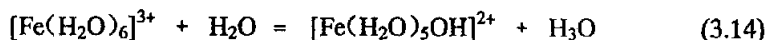


水解生成的氢氧化物和铁矾覆盖于矿物表面, 妨碍细菌对矿物的氧化作用, 用含菌及大量铁的 9K 培养基溶液浸出黄铜矿时, 培养基中的 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 。当 pH 升至 2 以上时, 可生成结晶性黄铁矾沉淀 (CarpHosiderite $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。这种沉淀物包围在矿石表面形成比较致密的包裹层, 对细菌浸出影响较大。如果浸出时培养基中不加 Fe^{2+} , 矿石中的黄铁矿受细菌氧化也会生成 Fe^{3+} 。当 $\text{pH} > 2$ 时, 也会形成沉淀, 但这时的沉淀物为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (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状的形状附于矿石的表面, 不妨碍细菌与矿物接触, 所以不影响浸出。

Fe^{3+} 在水溶液中的溶解度有限, 和溶液的 pH 值, 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溶液的 pH 值增加时, 部分 Fe^{3+} 开始水解而达成新的平衡:



这个反应对溶液有缓冲作用, 水解反应还有以下平衡:



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。

不同酸度（pH 值）下的各种形态 Fe^{3+} 的平衡图如图 3.3 所示：

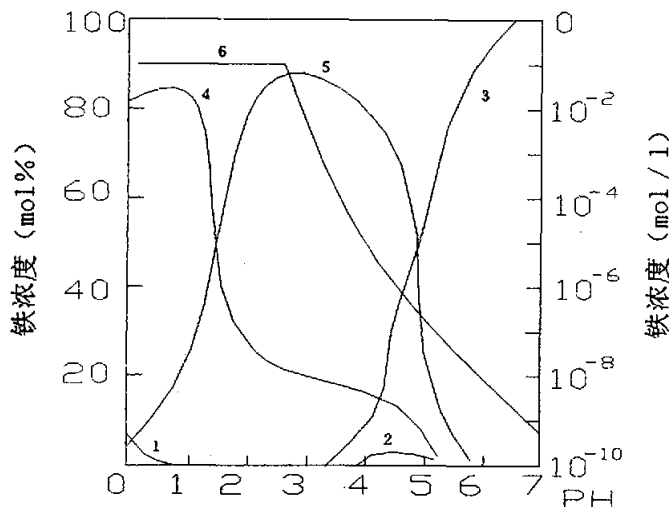


图 3.3 不同酸度（pH 值）下的各种形态 Fe^{3+} 的平衡图
Fig.3.3 Balance chart of various kinds of form Fe^{3+} in different acidity (pH)

1— Fe^{3+} 2— $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 3— $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$
4— FeSO_4^+ 5— $\text{Fe}(\text{SO}_4)^{2-}$ 6— ΣFe

由图可以看到在溶液中未络合状态 Fe^{3+} 形式存在的高价铁离子是有限的。在 $\text{pH}=1\sim3$ 之间，有 80% 以上的高价铁离子以 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 和 FeSO_4^+ 络离子形式存在，在 $\text{pH}=1.5$ 左右，以上两种络离子的数量各占 50%。由于络合状态存在的高价铁离子 FeSO_4^+ 比未络合的 Fe^{3+} 氧化力更强。为使溶液中含有更多的 FeSO_4^+ ，溶液的 pH 值应控制在 1.5 以下^[37]。

3.2 矿石矿物因素

矿石性质如矿石化学成分、矿石粒度、矿浆浓度、矿石渗透性等都会对细菌氧化过程及效果产生影响。

3.2.1 矿石化学成分

矿石化学成分影响浸出速度。如当黄铁矿与黄铜矿共生时，黄铁矿对黄铜矿的细菌浸出有促进作用，黄铜矿的细菌氧化速度将加快；而黄铜矿与方铅矿共存

时,方铅矿的存在反而抑制黄铜矿的细菌浸出。矿石中的一些中金属元素如汞、砷、铅等的溶解都会影响细菌的生长、繁殖甚至存活。因此,有目的地将矿石混合或除去某些组分,将会提高细菌浸出的金属浸出率。而矿石中黄铁矿对细菌浸出具有重要意义。因此,生物浸出法通常只限于硫化物含量高的矿石。在国外,对因不含黄铁矿或黄铁矿含量低而不适合细菌浸出的金属矿石,添加黄铁矿会产生促进作用。而黄铁矿的最佳加入量取决于待浸矿石的矿物组成和待加入黄铁矿的性质。

3.2.2 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。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。细菌搅拌浸出中矿浆的含固量(矿浆浓度)对细菌生长及矿石浸出效果影响很大,矿浆浓度过高(大于 20%)时,金属浸出率明显下降,而浓度达到 30%以上时,细菌很难生存。因为搅拌中产生摩擦作用,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。

3.2.3 矿石渗透性

矿石的透气性、矿石的物理化学性质等因素影响细菌与矿物的作用,影响细菌浸出率。一般说来,矿石堆积愈高、矿堆中泥质成分愈多,则矿石堆积愈紧密,堆内孔隙率愈小,细菌存活所需的氧气就愈少,从而影响细菌的活性,对浸出不利;另外,矿堆中如泥土成分过多,还会形成隔水层,影响含菌溶液下渗,影响菌矿接触,进而影响浸出率。因此,在筑堆时,矿堆的高度应在 10m 以下,并尽可能将泥土成分分离出去。

3.2.4 矿石粒度及表面积

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少,可以增加矿石的比表面积,从而增加细菌与矿物的接触机会。但是粒度减小到某一

临界值,例如铜矿物为 $7\mu\text{m}$ 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。有研究发现,堆浸中矿块的细菌浸矿深度为 15mm 左右,主要和矿石裂隙的毛细作用有关。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。细菌氧化金属硫化物的基本条件之一是基质的可溶性。当基质是可溶的,如用硫酸亚铁时,就存在着理想的条件。对于不可溶的基质,则需要使硫化物有适当的暴露。已有的研究表明,使用不同粒度的黄铁矿样品试验,黄铁矿样品粒度从 $220\mu\text{m}$ 减小到 $42\mu\text{m}$,其氧化率倍增,最好的结果是在 $42\mu\text{m}$ 的粒度得到的。硫化铜的细菌氧化速度在 $64\mu\text{m}$ 的粒度最好,黄铜矿则在 $42\mu\text{m}$ 粒度时氧化率最高。这些研究强调了矿物粒度和固体表面积对细菌氧化作用的重要性。在固体基质情况下,只有在外部物质溶解后,微生物才能侵蚀内部的基质。降低粒度意味着增加单位体积中的颗粒比表面积及总表面积,但并没有增加矿量。增加矿浆密度也意味着增加单位体积总表面积。但这是通过增加矿粒总数达到的。因此,实际应用中,必须测定每种矿石浸出的适当粒度。所要考虑的因素是:被浸出金属的赋有特征、矿石结构构造、粒度与渗透性、浸出方式、磨矿成本等。

3.3 细菌因素

细菌是细菌氧化浸出工艺的核心因素,细菌浸出的本质是生命活动,浸出的结果使细菌自身繁殖,不可等同视之为冶金学上的“催化剂”。在生物溶浸中,一般认为,细菌引起氧化速度下降有四种方式:相对于给入的矿石量而言,细菌的接种浓度太低;尽管有足够多的细菌,但搅拌引起的创伤抑制了其氧化能力和生长;生物体的机械破坏;由于具有毒性物质的浸出代谢产物积累,矿石或其表面存在毒性物质导致细菌抑制。

3.3.1 细菌与固体之比

低细胞浓度接种于高固体浓度(即大的可氧化表面)工作的反应器中,将导致细菌与固体比低。另一方面,可引起细菌破坏的高剪切条件会阻止细菌数量达到生物氧化所需的有效浓度,这也会导致低的细胞与固体之比。在黄铁矿氧化的批量试验以及煤脱硫研究中发现,接种的细胞/固体值低会大大延长停滞期。有人研究发现当细菌起始浓度在 $1.5 \times 10^6 \sim 2.7 \times 10^7$ 个/(可氧化表面) $\text{cm}^2 \cdot \text{ml}$ 之间变动时,细菌的生长速度和砷黄铁矿—黄铁矿精矿的氧化速度不受影响。然而,在更大范围内变动初始细菌浓度时,则发现氧化黄铁矿时停滞期受影响。

3.3.2 细菌创伤

高硫化物含量物料在高浓度下生物氧化,需氧量高,需提高搅拌速度以提高传质。当固体浓度增加;细菌所受到的剪切也增加了。某些证据表明,速度的剪切对细胞产生不利影响。但对于剪切对于生物氧化的细菌的影响还没有进行过严格、详细地研究。有研究表明,增加搅拌强度有益于浸出过程,直到过度的絮动使细菌生长受到抑制。

Toma 等研究了剪切对不同种微生物包括细菌生长的影响。他们在研究中所做的观察结果作为预测剪切对细菌氧化可能产生影响的基础是有用的。增强搅拌和充气,一般会通过强化营养物质如氧的传质而强化细菌的生长。然而,对 Toma 等研究的每一种微生物,过度的絮动均会妨碍细菌的生长和代谢。然而剪切水平仍太低,不足以引起细菌的真正破坏。故研究者引入紊活不足这一术语来描述这种抑制。他们还定义了一个应力因子,它取决于能量输入及在反应器中的分布。Pinches 等对几种不同的硫化物所做的批量处理和连续氧化所得的数据表明,细胞倍增时间随固体浓度增加而增加(即生长速度低)。在典型的批处理试验中,当黄铁矿—砷黄铁矿浓度从 15%增至 30%,细菌倍增时间从 15.1 小时延至 21.3 小时。当小于 $38\mu\text{m}$ 粒级量从 40%增加到 80%,细菌倍增时间缩短了 1.5 小时,尽管缩短时间很少,但十分显著。这种生长速度的增加可能是由于颗粒粒度较小而应力较小。在试验中采取了一些措施以保证无营养限制。应当注意,很难将紊活不足作为上述研究观察到现象的唯一原因。在得出圆满的结论前,有必要用完善的试验系统研究絮动对生物氧化的影响。

3.3.3 细菌的机械损伤

Hackt 等人用一系列的不同设备得到了细菌机械破坏的证据,在前面的讨论中,低剪切反应器设计有利于浸出速度提高。在 Hackt 等进行的半工业试验中,他们发现过度的剪切导致浸出速度降低。有人用嗜温硫叶菌进行的生物氧化研究。氧化仅限于 15%浓度以上。这种微生物不具有像硫杆菌那样硬的细胞,所以可以预料,它对于增加固体浓度的剪切效应更为敏感。尽管在不同的工作条件下均观察到细菌的机械破坏,但对生物氧化开始出现细胞损伤的剪切量还不能量化。

3.3.4 细菌粘附

Pogliani 指出,如溶液中开始时没有铁,细菌与矿石间的紧密接触是必需的,尽管这种接触对于有高铁离子存在的氧化是不必要的。假如细菌不能与矿物颗粒产生直接接触,那么当氧化时,矿物表面的氧化产物—富硫层的累积将限制氧化的

进一步进行^[37]。

第四章 难处理金矿细菌氧化试验方法

4.1 试验仪器与药剂

4.1.1 试验仪器

生物显微镜, 血细胞计数板, HZQ-CG 型空气浴振荡器, 万分之一电子天平, PHS-25 型 pH 计, 电位计, 酸式滴定管, 碱式滴定管, 500ml 锥形瓶, 250ml 锥形瓶, 100ml 锥形瓶, 10ml、5ml、1ml 移液管, 温度计, 搅拌槽, 充气泵(空压机), 测速仪, 电炉, 电热板, 电子显微镜, 干燥箱, 容量瓶、量筒及大小烧杯若干。

4.1.2 试验药剂

0.1mol/L $K_2Cr_2O_7$ 标准液, 二苯胺磺酸钠, 6mol/L 的 HCl , $SnCl_2$, $TiCl_3$, Na_2WO_4 , $CuSO_4$ 等。

4.2 试验方法

4.2.1 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, 然后接种并在一定条件下培养。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几个条件的试验, 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。本试验就采用摇瓶试验进行菌种的选育培养。

4.2.2 槽浸试验

槽浸试验是本人进行高砷金精矿细菌氧化研究采用的主要方法。搅

拌浸出, 可以使含菌浸出液更好地与固相接触。搅拌浸出设备是搅拌槽反应器, 试验室常用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试验室浸出设备, 但需作耐酸防腐处理。本研究采用自制搅拌槽。浸出可以是单槽浸出, 也可以在2~6个浸槽中以连续或半连续的方式进行。单槽浸出与摇瓶试验相似。搅拌浸出的起始参数一股由摇瓶试验结果提供。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。

4.2.3 柱浸试验

无论浸出介质是否循环, 柱浸可以作为地浸、堆浸的试验室模拟。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, 使得浸液流能在往内充分的分布。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。结构如图 5.1 所示。根据矿石粒度不同, 浸柱尺寸也不同。单柱的高度介于 1200~6000mm 之间, 柱的高径比介于 3~40 之间。装入矿石量为 3~140kg。矿石粒度为 3~50mm, 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, 为考查浸柱高矿石的浸出效果及测量温度等, 浸柱要开有一些取样孔及测量孔。

柱底部设有多孔隔板 3, 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 计还可自动调节溶液酸度, 或者通过控制回路 8, 或者通过计算机调节泵 10 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 稳定在(约 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。试验过程中带定期测量 pH、Eh 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、采用适当方法回收。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 Eh 变化、适于逐出的粒度、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: $\eta = (1 - g \times \beta / \alpha) \times 100\%$

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，%。

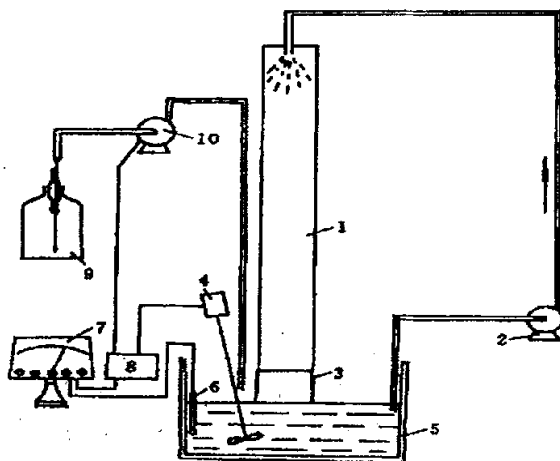


图 4.1 微生物柱浸试验装置图

Fig.4.1 The experimental rig picture of bacterium post oxidations

1-浸柱，2-浸液循环蠕动泵，3-多孔板，14-搅拌器，5-浸液收集容器，6-电极，7-pH计，8-计算机控制回路，9-pH调整容器，10-pH调整溶液蠕动泵

总之，它可提供地浸及人工堆浸的可取模拟数据，因为矿石粒度值与工业操作时相同。

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取的试验数据得到补偿，另外投资费用也较昂贵的几百吨甚至上千吨的半工业规模堆浸费用低得多^[40]。

4.3 试验测定方法与步骤

4.3.1 酸度值的测定

1) 准备

提前二十分钟打开 pH 计预热，预热后安装好电极。

2) 标定

拿出浸泡在蒸馏水中的复合电极，擦干后将电极放在标准液中 (pH=4)；把选择开关置于 pH 位置，调节温度调节器，使其所指温度为溶液的温度，调节定位旋钮，使电位指示缓冲溶液的标准值。

3) 测定

校定以后，将复合电极放于被测溶液中，调节温度电位器，与溶液的温度一致。置选择开关于 pH；置范围开关于被测溶液的可能 pH 范围：0—7；等指针稳定下来所示的数值即为溶液的 pH 值。

4.3.2 电位值的测定

1) 准备

提前二十分钟打开 pH 计预热，预热后安装好甘汞—铂电极。

2) 测定

将甘汞—铂电极放于被测溶液中；置范围开关于被测溶液的可能 pH 范围 0-7；等指针稳定下来所示的数值即为溶液的 Eh 值。

4.3.3 温度的测定

提前三分钟冲洗好温度计。先用自来水冲，再用蒸馏水冲，甩去水珠，用滤纸吸干。准备好试验中用于冲洗温度计的蒸馏水、接蒸馏水用的大烧杯、滤

纸等。然后按以下步骤进行测定工作：

1) 在记录纸上标出取瓶顺序。

2) 到预定时间时，关闭振荡器，保持加热状态，按顺序取出锥形瓶测量。

3) 取出第一瓶立即取出温度计，并轻摇锥形瓶，使温度迅速达到最高。

4) 读数时眼睛必须保持平视，视线与温度计刻线视线相平，一手持温度计，一手轻轻振荡锥形瓶。

5) 当水银柱上升缓慢至停止，则停止振荡，读出温度计的值，继续观察水银柱在开始下降前是否仍有上升，如有上升则记下新读数。

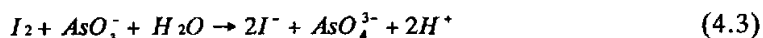
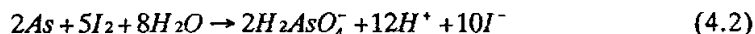
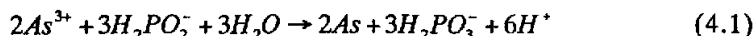
6) 放下锥形瓶，取出温度计冲洗干净，放好。

7)如上述方法重复进行，直到测完。

4.3.4 砷的测定

本试验中，砷的测定采用卑磷酸盐滴定法。

方法原理：在 6mol/L HCl 中，以 CuSO_4 作为催化剂，用卑磷酸盐将砷还原成单体状态，析出，过滤，用碘标准溶液将砷溶解后，于碱性溶液中用亚砷酸钠标准溶液回滴过量的碘，其反应如下：



4.3.5 亚铁的测定

1)用移液管移取待测菌液 1ml 放入 250ml 锥形瓶中，然后加入硫磷混酸 0.5 ml，并摇匀。

2)加 3 滴二苯胺磺酸钠，然后用 0.005mol/l $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准液进行滴定，直至溶液出现紫色，并且紫色稳定存在 30 秒钟，此为滴定终点。

3) Fe^{2+} 的值可用下式(4.4)计算：

$$\text{Fe}^{2+} = (\text{V}_2 - \text{V}_1) \times \text{N} \times 55.85 \text{ (g/l)} \quad (4.4)$$

其中， $(\text{V}_2 - \text{V}_1)$ 为所用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准液的体积，N 为 0.005mol/l 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。

4.3.6 全铁的测定

1)用移液管取待测菌液 1ml 放入 250ml 锥形瓶中，加入 6M HCl 0.4 ml，摇匀，加热至 80℃，瓶口有白色气体冒出。

2)趁热加 10% SnCl_2 至溶液变为淡黄色，加 10% Na_2WO_4 溶液一滴，1.5% TiCl_3 溶液一滴，0.4% CuSO_4 溶液一滴，摇匀。

3)冷却 2—3 分钟，加硫磷混酸，使兰色褪去，再加三滴二苯胺磺酸钠，用 0.01mol/l $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准液进行滴定，直至溶液出现紫色，并且紫色稳定存在 30 秒钟，此为滴定终点。

$$\text{T}_{\text{Fe}} \text{ 的值可用下式(4.5)计算：} \text{T}_{\text{Fe}} = (\text{V}_2 - \text{V}_1) \times \text{N} \times 55.8 \text{ (g/l)} \quad (4.5)$$

第五章 耐高温耐砷细菌培养及对比实验

5.1 试验药剂与试验仪器设备

5.1.1 试验药剂

本试验所采用的药剂均由国内化学试剂厂生产，产品等级见表 5.1

表 5.1 试验所用药剂表
Table 5.1 The drug forms used in test

药剂名称	分子式	产品等级
硫酸铵	(NH ₄) ₂ SO ₄	分析纯
氯化钾	KCl	分析纯
磷酸氢二钾	K ₂ HPO ₄	分析纯
硫酸镁	MgSO ₄ · 7H ₂ O	分析纯
硝酸钙	Ca(NO ₃) ₂	分析纯
硫酸亚铁	FeSO ₄ · 7H ₂ O	分析纯
浓硫酸	H ₂ SO ₄	分析纯
结晶紫		分析纯
草酸铵	CH ₃ COONH ₄	分析纯
碘	I ₂	化学纯
碘化钾	KI	分析纯
酒精		分析纯
番红		化学纯

5.1.2 试验仪器及设备

生物显微镜，血细胞计数板，HZQ-CG型空气浴振荡器，万分之一电子天平，PHS-25型pH计，电位计，酸式滴定管，碱式滴定管，500ml锥形瓶，250ml锥形瓶，100ml锥形瓶，10ml、5ml、1ml移液管，温度计，搅拌槽，充气泵（空压机），测速仪，电炉，电热板，电子显微镜，干燥箱，容量瓶、量筒及大小烧杯若干。

5.2 试验方法

5.2.1 细菌计数方法

在测定细菌浓度时，细菌的计数方法较多，有显微镜直接测定法、平板菌数计数法、光电比浊法、生物量测定法及 DNA 含量测定法等。考

考虑到直观、方便起见,本试验在菌种性质的研究中,细菌计数采用显微镜直接计数法,这种方法包括计数板法、涂片染色法、比例计数法等,以计数板法最为常用,但该方法比较费时。该法是根据测定对象选用特制的载玻片(即计数板),其上刻有已知面积的大小方格(即计数格),当盖上盖玻片后,盖玻片与计数格间的高度为已知,因此计数格的容积为一定。根据在显微镜下测得的该计数格中的微生物个数,可换算出单位体积待测液中所含微生物数^[38]。

5.2.2 细菌染色方法

细菌个体微小,菌体透明,必须通过染色使其着色后,才能较好地光学显微镜下观察其个体形态及部分结构。本试验采用了革兰氏染色法。该方法是细菌学中一个重要的鉴别染色法。根据细菌对此种染色法的反应不同,可将细菌分为两大类:菌体呈紫色者为革兰氏阳性细菌,菌体呈红色者为革兰氏阴性细菌。革兰氏染色法是一种复染色法,应用结晶紫与番红两种不同性质的染料进行染色。染色成败的关键在于掌握酒精的脱色程度^[38]。

5.3 菌种的采集

浸矿细菌分布很广,土壤、水体及空气都可能存在,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金矿、铜矿、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试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。

本试验所采用的菌种是取自杨洪英教授的采集的 HQ 菌。采集步骤如下:取 250ml 的锥形瓶两个,洗净、消毒处理后塞好棉塞,用牛皮纸和橡皮筋包好瓶口,置于 120℃ 烘箱中灭菌 20 分钟,冷却后即可作为细菌取样瓶。根据所采集的菌种的工作目的主要是为氧化高砷难处理硫化金矿,贴上标签,标明取样时间和地点,带回试验室备用。

5.4 菌种的培养

5.4.1 HQ0211 菌的培养

在哈尔滨产的 HZQ-C 空气浴振荡器中进行,用两个 500ml 的锥型瓶,每瓶各加入 100ml 的培养基,每瓶内各加入 20ml 的 HQ 菌,在空气浴振荡器培养。

初始时,培养基中有 Fe^{2+} , 呈现浅绿色,在培育过程中,逐渐变为红色,直到最后,溶液呈现出 Fe^{3+} 的红棕色,且在底部出现高铁沉淀。经过测试 Fe^{2+} 的浓度,当 Fe^{2+} 非常少时,即可结束培养,并选择颜色最深(即活性最好),变化最迅速的菌液进行下一轮的培养。

在本次试验中,菌 HQ1 和菌 HQ2 均采用 9K 培养基进行,接种量为 25%。得出细菌选育中各项参数的变化规律

5.4.1.1 pH 值的变化

在 T. f 菌的生长繁殖过程中, pH 值是一个很重要的影响因素,故在试验中每 24 小时测一次,以查明细菌氧化随时间的 pH 变化。是细菌选育过程中的 pH 变化情况。由于试验初期,细菌在代谢过程中要消耗 H^+ , 反应方程如下:



电子来源于 Fe^{2+} 的氧化,故使溶液中 H^+ 减少, pH 增大,随 Fe^{2+} 的不断氧化,生成的 Fe^{3+} 发生水解, H^+ 浓度增大,故 pH 值减小。

5.4.1.2 Eh 值的变化

从表 5.2 和图 5.1 可以看出: Eh 值在初始时有一个缓慢的增高趋势,在第 3 天时, Eh 值从 400 mV 上升到 650 mV 以上,然后 Eh 值呈现稳定的值.这反映出在初始阶段,细菌数量比较少,且需适应环境,氧化能力低,在适应后,细菌进入对数生长期,氧化 Fe^{2+} 的速度加大,使得电位快速升高。

5.4.1.3 Fe^{2+} 的变化

由表 5.3 和图 5.2 可明显看出,溶液中 Fe^{2+} 不断减少。细菌的培育过程是一个消耗 Fe^{2+} 的过程。细菌的生长和繁殖是靠 Fe^{2+} 和 S^0 进行下去的,因此 Fe^{2+} 不断减少,直到完全转变为 Fe^{3+} 。反应方程如式 (5.2) 和 (5.3):

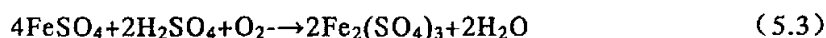


表 5.2 细菌生长的 Eh(mV)情况
Table5.2 Eh (mV) situation that the bacterium grows

Time(d)	Eh		Time(d)	Eh	
	菌 1	菌 2		菌 1	菌 2
1	360	360	5	650	655
2	390	390	6	660	660
3	400	402	7	655	660
4	650	654	8	655	660

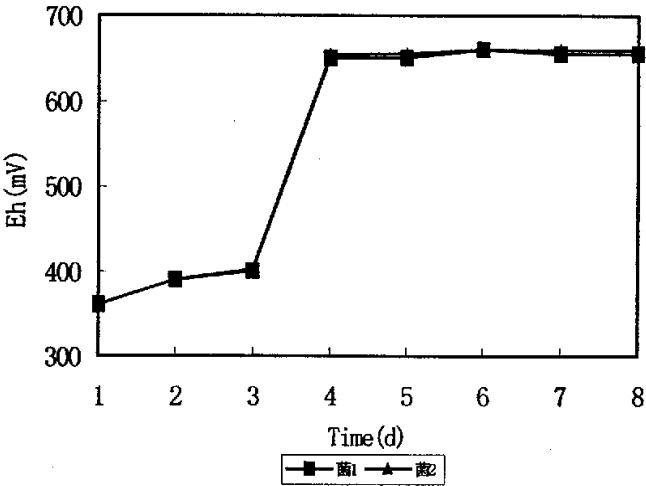


图 5.1 细菌培育中电位的比较
Fig.5.1 Comparison of Eh in the bacterium cultureing

表 5.3 细菌生长的 Fe²⁺变化情况
Table5.3 Fe²⁺ concentration curves of biooxidation experiments

Time(d)	Fe ²⁺		Time(d)	Fe ²⁺	
	菌 1	菌 2		菌 1	菌 2
1	8.69	8.76	5	0.022	0.022
2	5.94	5.92	6	0.014	0.014
3	3.7	3.7	7	0.014	0.014
4	0.022	0.022	8	0.014	0.011

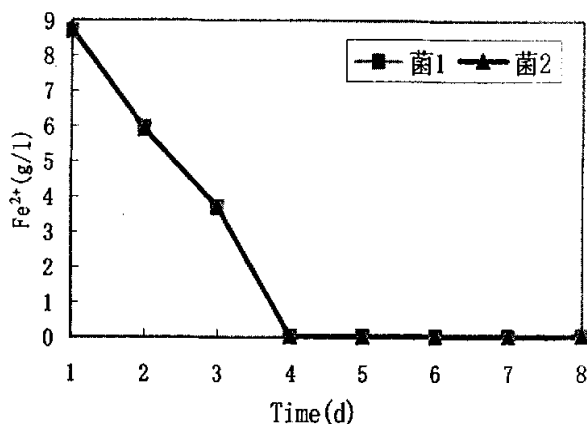


图 5.2 细菌培养过程中 Fe^{2+} 的变化

Fig.5.2 Fe^{2+} concentration curves of biooxidation culturing

5.4.1.4 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的变化

T.f 的生长是以 Fe^{2+} , S^0 为能源的, 在它的生长过程中进行电子传递, 不断的分裂生殖, 故 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转化的速率可反映细菌的活性和繁殖速度, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 值是细菌氧化程度的重要标志。表 5.4 和图 5.3 是细菌培育试验中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的变化情况, 在选育过程中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 也是逐渐增大, 且增大的趋势为先慢后快。能斯特方程说明氧化还原电位主要取决于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, 溶液中溶有高含量的三价铁离子时, Eh 值就上升。所以 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的变化规律与 Eh 是呈正比的, 把图 5.3 与图 5.1 进行比较就可得知。细菌适应了环境, 进入旺盛的对数生长期, 溶液中较初期有更多的 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , 故总氧化率大幅度增大。在培育后期, Fe^{2+} 已经很低, 细菌虽有部分死亡, 但氧化能力较初期强, 故使溶液中 Fe^{2+} 含量降低, 总氧化率缓慢上升。

5.4.2 不同温度矿浆中细菌的生长情况

图 5.4 为温度 45°C 和 55°C , 矿浆浓度为 8% 时细菌的生长情况, 溶液中菌数的初始值为 4.48×10^8 个, 加矿后一部分细菌吸附到矿物的表面, 另一部分细菌存留在矿浆中, 细菌的变化反映了细菌的繁殖情况。

加矿后两个样中菌数大大降低, 分别降至 2.44×10^9 个、 3.35×10^9 个。可看出 45°C 的矿浆中菌下降幅度缓慢回升, 说明菌经适应期进入生长期, 但因温度过高加之初始 PH 过低对菌生长有一定抑制作用, 细菌生

表 5.4 细菌生长过程中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 情况
Table 5.4 Bacterium growth course in $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ situation

Time (d)	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$		Time (d)	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	
	菌 1	菌 2		菌 1	菌 2
1	0.12	0.05	5	384.45	387.18
2	0.44	0.44	6	601.86	620.43
3	1.32	1.28	7	585.43	591.86
4	388.09	386.27	8	595.43	752.64

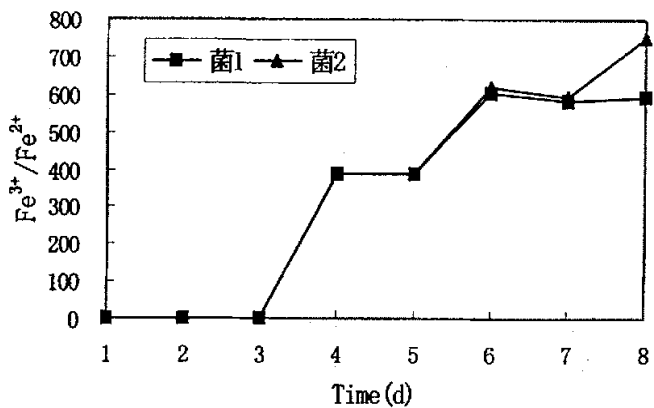


图 5.3 细菌培育中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的变化
Fig. 5.3 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ concentration curves of biooxidation culturing

长缓慢。而 55℃ 矿浆中因温度过高，严重抑制了菌的生长，使菌大量死亡，从而菌数逐渐减少，至试验结束仅有 5.10×10^8 个。因此对同一矿浆浓度而言，55℃ 温度过高使细菌延迟期增长，对菌生长抑制作用大，而 45℃ 温度适于菌生长。浓度为 8% 的矿浆中 96h 时 45℃ 下的细菌刚好进入生长阶段，而 55℃ 的细菌却处于大幅度下降阶段，反映了细菌在过高的温度下生长十分不适应。

对于 8% 浓度的矿浆，45℃ 时细菌生长状况好于 55℃ 时细菌生长状况。反映了过高的温度对细菌生长抑制作用大。

5.4.3 不同矿浆浓度对细菌生长的影响

图 5.5 为 40℃ 时毒砂 (APY) 的细菌氧化过程中细菌的生长情况，加矿前菌液中初始菌数 8.79×10^8 个。可以看出，加矿数分钟后溶液中细菌

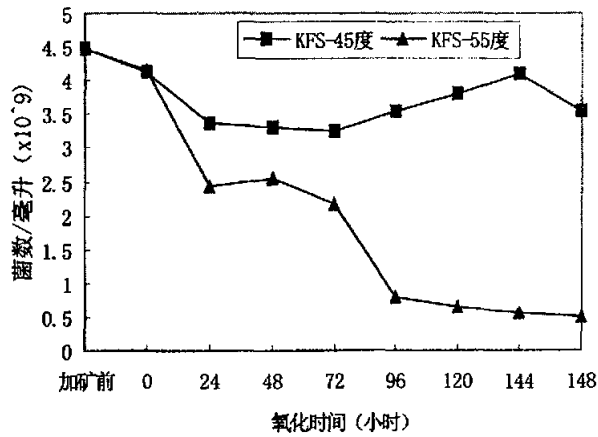


图 5.4 相同矿浆下不同温度下细菌生长的情况

Fig.5.4 The bacterium grows curve with the same pulp density in different temperature

部分吸附到矿物表面，致使菌数大幅度下降，10%的溶液中菌数由 0.40×10^9 个降至 0.19×10^9 个。20%的则由 9.53×10^9 个降至 8.81×10^9 个。试验初期由于菌对 10% 的溶液适应性较强，菌数上升缓慢，而 20% 的溶液中砷含量较高，对细菌生长抑制作用大，致使次阶段细菌不适应新环境，大量死亡，菌数大幅度下降。随着 10% 的溶液中 As(III) 不断被氧化成 As(V)，而 As(V) 毒性比 As(III) 小的多，96h 后细菌迅速繁殖，进入对数生长阶段，氧化能力增强，菌数大幅度增多，至试验结束 168h 时细菌升至 9.20×10^9 个，远远超过了加矿前的初始菌数，而 20% 的细菌个数仍在缓慢下降，反映了细菌在 10% 的毒砂中适应性好，生长迅速，而在 20% 的溶液中难以生存。

5.4.4 不同浸矿细菌的对比

在 44℃ 条件下，为了考察 HQ0211 菌种的优越性，将 HQ0211 与 SH 浸矿细菌的比较。用 9K 培养基进行实验。从图 5.6 可以看出，在初始电位均为 326mV，在试验第二天，HQ0211 的电位上升 590mV，而 SH 为 500mV。经过 9 天的实验，HQ0211 电位达 690 mV，而 SH 的电位为 620mV。比较之下，HQ0211 比 SH 浸矿细菌更加高效。

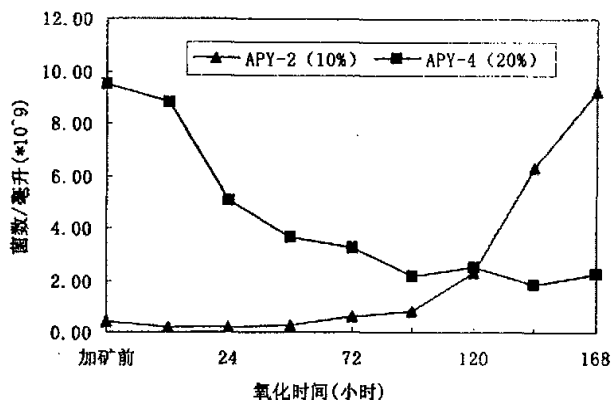


图 5.5 不同矿浆浓度细菌生长的情况

Fig.5.5 Bacteria curves of biooxidation experiments with different pulp density

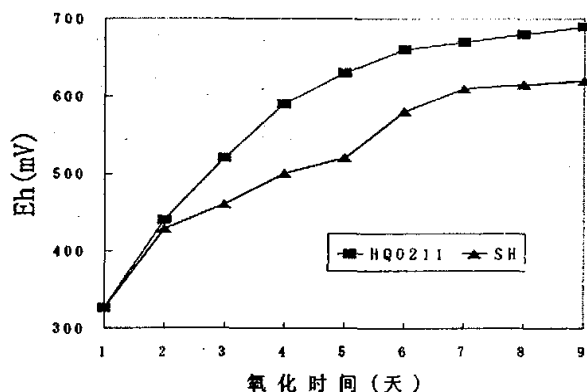


图 5.6 浸矿细菌的对比

Fig.5.6 The contrast of bioleaching bacteria

5.5 本章小结

1. 细菌生长遵循四个阶段：适应期，对数生长期，稳定期和衰亡期。随着氧化亚铁硫杆菌的不断选育，细菌的生长成熟所需时间逐渐变短，适应期缩短，细菌活性及氧化能力增强。

2. 在细菌选育过程中，溶液中各参数的变化规律如下：pH 先增大后减小；电位 Eh 增高，趋势为慢-快-慢， Fe^{2+} 减小， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 增大，Eh 的变化趋势与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的变化趋势相同。

3. 对于 8%浓度的矿浆, 45℃时细菌生长状况好于 55℃时细菌生长状况。反映了过高的温度对细菌生长抑制作用大。

4. 考察了细菌对毒砂在不同砂浆浓度的氧化情况, 发现在 10%浓度的矿浆中生长比 20%的浓度中更易生长, 在 20%矿浆浓度中生长受到很大抑制, 从而得出矿浆浓度越大, 越不利于细菌氧化。

5. 在 44℃条件下, 为了考察 HQ0211 菌种的优越性, 将 HQ0211 与 SH 浸矿细菌的比较之下, HQ0211 比 SH 浸矿细菌更加高效。

第六章 湖南省 SP 金矿细菌氧化试验研究

6.1 概述

难处理含砷金精矿的细菌氧化预处理已有许多研究,但是以往的试验大多只停留在低砷含量,表 6.1 是国内学者研究的不同地区的样品。

表 6.1 各种金精矿的含砷量
Table6.1 Arsenic content of different gold concentrates

金矿名称	含砷量 (%)	资料来源
河北半壁山金矿	4.62	向兰
江西万年金矿	19.52	向兰
四川东北寨金矿	6.68	向兰
贵川苗允金矿	16.20	向兰
辽宁猫岭金矿	9.13	杨立
南非费尔尤金矿	4.50	聂树仁
巴西圣本托金矿	15.0	聂树仁
广西六岭	5.40	袁荣庆
吉林南岔	5.5	吉林省冶金研究院
广西金牙金矿	9.45	杨洪英

在工业生产中砷的浓度控制在 4.0%之下,表 6.2 是世界上已投产的细菌氧化厂的情况:

据资料表明生产中的细菌氧化处理的物料含砷量较低。表 6.2 则表明,从 1986 年南非的第一家细菌氧化厂建成投产一直到 1997 年,细菌氧化厂的日处理规模越来越大,但是细菌的浸矿温度却并未提高。而提高浸矿温度在实际生产中具有重大意义。所以本项试验针对以上特点驯化 HQ0211 菌,继而对高砷难处理矿 SP 金精矿进行细菌氧化试验,旨在验证菌的嗜温耐砷性能、对高砷金精矿 SP 矿的适应性及其氧化脱砷效果。

6.2 矿样的化学成分

表 6.2 世界已投产的细菌氧化厂^[29]
Table6.2 Some of biooxidation pretreatment plants in the world^[29]

工厂	国别	投产 年份	规模 (t/d ⁻¹)	使用 细菌	工 作 温度 (℃)	反应槽 容积 (m ³)
Fairview	南非	1986	40	T.f,L.f	35~40	100
Sao Bento	巴西	1991	150	T.f,L.f	35~40	580
HarbourLigh ts	澳大利亚	1992	40	T.f,L.f	35~40	250
Wiluna	澳大利亚	1993	150	T.f,L.f	35~40	450
Ashanti	加纳	1994	750	T.f,L.f	35~40	900
Yamantoto	乌兹别克	1997	1000	T.f,L.f	35~40	1400

注：T.f 氧化铁硫杆菌；L.f 氧化铁小螺旋菌

金矿是湖南省某高砷金矿，含砷量高达 15.9%，砷的主要矿物形式为毒砂。SP 金矿直接氰化金的浸出率只有 27.2%，属于典型的极难处理的金矿石。为此我们采用新驯化的嗜温菌（HQ0211）进行试验研究，利用生物氧化脱砷脱硫，提高金的浸出率，使得金矿资源充分利用起来。

SP 金矿的主要化学成分见表 6.3,JCL 矿样是试验中的配矿物料，其化学成分见表 6.4。

表 6.3 SP 矿样主要化学成分（%）
Table6.3 Main chemical composition of sample ore of SP (%)

Au*	Ag*	Cu	Pb	Fe	S	S ²⁻	As
36.8	7.8	0.02	1.97	33.37	12.43	12.75	15.9

*单位：(g/t)

表 6.4 JCL 矿样的主要化学成分（%）
Table6.4 Main chemical composition of the sample ore of JCL (%)

Au*	Ag*	Cu	Pb	Fe	S	As
60	微	0.03	0.16	9.21	7.44	0.55

*单位：(g/t)

6.3 细菌氧化试验条件

本章所有的细菌氧化试验是在以下基本条件下进行的：

- (1) 温度: $T=44^{\circ}\text{C}$
- (2) 通气量: $0.5\text{m}^3/\text{h}$
- (3) 矿浆浓度: 10%
- (4) 容器: 自制氧化槽, 容积 4L
- (5) 测试: 每隔 24 小时测定一次 pH 值和电位, 并在 400 倍的显微镜下观察细菌。

由于 SP 原矿含砷量高达 15.9%, 如果直接用细菌进行预处理, 则由于砷对细菌的毒性太大, 细菌会大量死亡, 因此必须先进行配矿试验, 以培养驯化细菌的耐砷能力

6.4 含砷 8.23% 的 SP 矿配矿细菌氧化试验

6.4.1 细菌氧化试验的步骤

含砷 8.23% 的 SP 矿配矿细菌氧化试验是按以下步骤进行的:

- (1) 取 3000ml 菌液。
- (2) 称取 SP 矿、JCL 矿各 150g, 400 目的占 80% 以上。
- (3) 加矿时预先将矿调成矿浆, 并调矿浆 pH 值在 1.6 左右。
- (4) 加矿前测得:
 - ①初始 pH 值: 1.3
 - ②初始液砷含量: 1.04g/l
 - ③固砷含量: 8.23%
- (5) 加矿。

6.4.2 细菌氧化试验分析

(1) 氧化过程分析

含砷 15.9% 的 SP 金矿与含砷 0.55% 的 JCL 金矿配矿的细菌氧化过程较快, 氧化效果较好: 氧化时间 8 天, 脱砷率达 97.73%。就细菌氧化的整个过程来看, 可明确分为两个阶段, 见图 6.1。

第一阶段: 为氧化的前五天。电位上升趋势近似直线, 上升速度较快, 由加矿时的 360mV 上升到 430mV。

第二阶段: 为氧化的后三天。电位上升趋势加大, 上升速度更快(图 6.1), 由 430mV 上升到 590mV。在这一阶段, 氧化渣砷含量也在急剧下

降, 由第五天的 4.30% 下降到 0.40% (图 6.2); 液体中砷含量则快速上升, 由第五天的 3.44g/l 升至第 7.91g/l (图 6.2)。这说明了细菌在该阶段的活性要好于第一阶段。

(2) X-射线衍射分析

总体来说, 细菌氧化含砷 8.23% 的 SP 金矿配矿在较短的时间内就达到了较好的脱砷效果。将氧化渣做 X-射线衍射 (图 6.3), 从衍射图中可以看出, 渣中已不含砷、毒砂, 说明细菌氧化很彻底; 同时也说明 HQ0211 菌对矿物有很好的适应性。

6.4.3 细菌氧化试验结果

(1) 氧化时间: 8 天

(2) 结束电位: 590mV

(3) 结束 pH 值: 1.15

(4) 氧化渣净重: 140g

(5) 失重率: $\frac{300-140}{300} \times 100\% = 53\%$

(6) 脱砷率: $\frac{300 \times 8.23 - 140 \times 0.4}{300 \times 8.23} \times 100\% = 97.73\%$

可以看出氧化过程明显分为两个阶段, 细菌在两个阶段的活性都很好, 尤其是第二阶段, 细菌尤为活跃。含砷 8.23% 的 SP 金矿配矿的细菌氧化时间短, 脱砷效果好。HQ0211 菌对含砷 8.23% 的 SP 金矿配矿的适应性好。

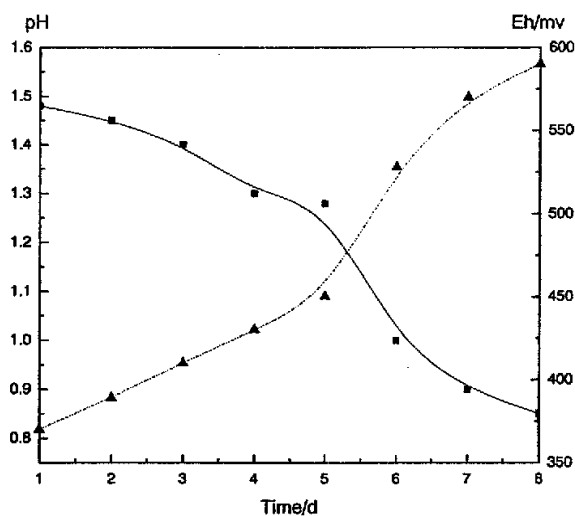


图 6.1 含砷 8.23%SP 矿配矿氧化试验 Eh、pH 变化曲线
Fig.6.1 pH and Eh curves of biooxidation experiments with include arsenic 8.23% SP sample

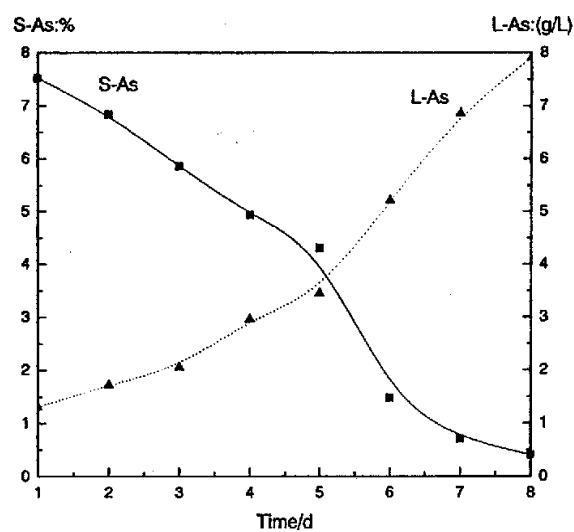


图 6.2 含砷 8.23%SP 矿配矿氧化试验砷变化曲线
Fig.6.2 As curves of biooxidation experiments with include arsenic 8.23% SP sample

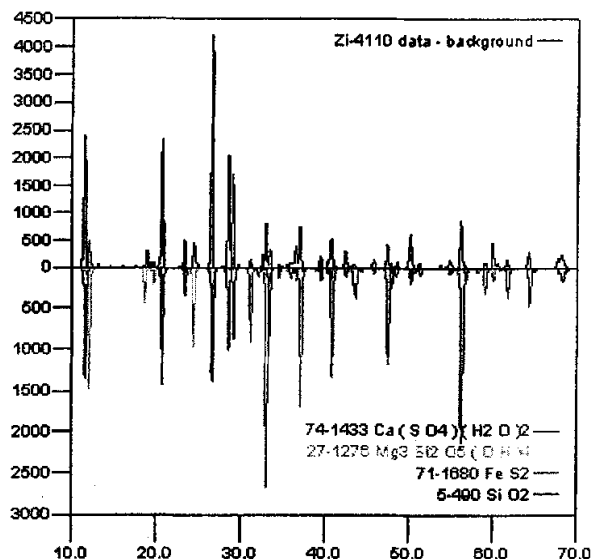


图 6.3 含砷 8.23%SP 矿样细菌氧化渣的 X-射线衍射图
Fig.6.3 X-ray Diffraction graphics of include arsenic 8.23% SP sample after biooxidation

6.5 含砷 11.2%的 SP 矿配矿细菌氧化试验

6.5.1 细菌氧化试验的步骤

分别称取 SP 矿 JCL 矿 200g、100g，配成含砷 11.2%的细菌氧化试验样品。其他同 6.4.1。

6.5.2 细菌氧化试验分析

(1) 氧化过程分析

本批细菌氧化试验的砷含量比上一次高，为 11.2%。氧化过程中每隔 12 小时镜下观察细菌一次，发现活性较好，繁殖较快。由电位、酸度与氧化时间的关系图（图 6.4）可将氧化过程分为三个阶段：

第一阶段：为氧化的前四天。在该阶段，电位的变化趋势基本呈直线，电位上升幅度较大，细菌较活跃。液体中砷含量（图 6.5）由未加矿时的 0.84 个上升到 6.43 个，氧化渣砷含量（图 6.5）由 11.2%下降为 4.98 %。

第二阶段：为氧化的五到九天。电位上升趋势稍减，但通过连续几天的镜下观察，发现细菌繁殖很快。由图 6.5 可以看出氧化渣含砷量下降很快，液体中含砷量上升很快，最终分别达到 0.63% 和 9.43g/l，脱砷率达 98.88%。

第三阶段：为氧化的最后一天。电位比前一天上升了 12mV，细菌在这一阶段处于稳定生长期，活性略降。

(2) X-射线衍射分析

图 6.6 是氧化渣的 X-射线衍射图。图中不显示任何铁、硫和砷的相，说明细菌对矿石的脱砷、脱硫效果极好。

6.5.3 细菌氧化试验结果

(1) 氧化时间：10 天

(2) 结果电位：592mV

(3) 结束 pH 值：1.35

(4) 氧化渣净重：60g

(5) 失重率： $\frac{300-60}{300} \times 100\% = 80\%$

(6) 脱砷率： $\frac{300 \times 11.2 - 60 \times 0.63}{300 \times 11.2} = 98.88\%$

HQ0211 菌抗砷性能极好，能在较短的时间内能够比较彻底地氧化脱除含砷 11.2% 的配矿石中的砷和毒砂。

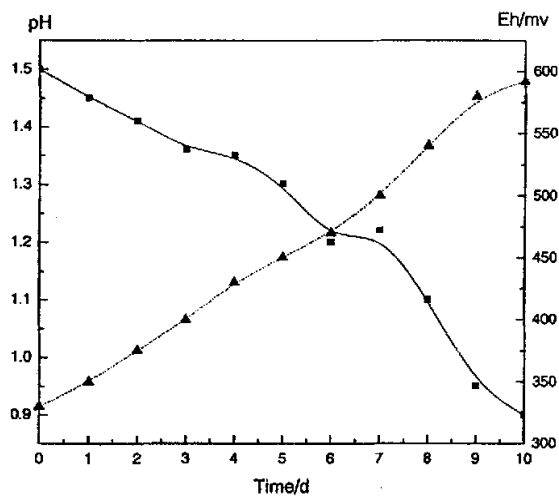


图 6.4 含砷 11.2%SP 矿配矿细菌氧化试验 Eh、pH 变化曲线

Fig.6.4 pH and Eh curves of biooxidation experiments with include arsenic 11.2% SP sample

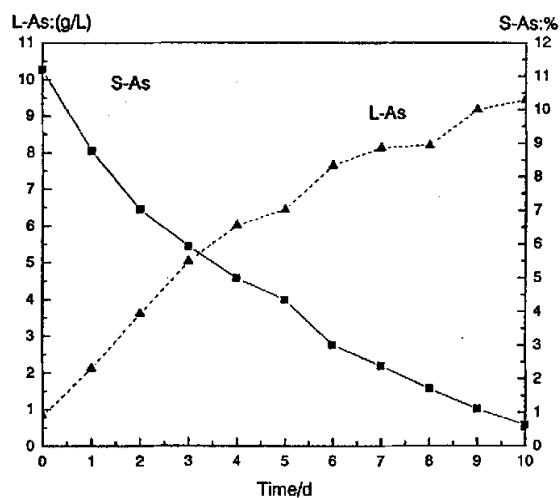


图 6.5 含砷 11.2%SP 矿配矿细菌氧化试验渣砷、液砷变化曲线

Fig.6.5 As curves of biooxidation experiments with include arsenic 11.2% SP sample

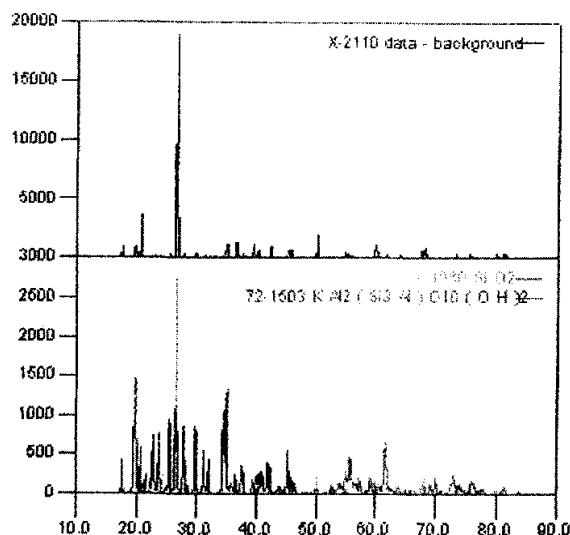


图 6.6 含砷 11.2% SP 矿氧化渣 X 射线物相分析图谱
Fig.6.6 X-ray Diffraction graphics of include arsenic 11.2% SP sample after biooxidation

6.6 含砷 15.9%的 SP 矿细菌氧化试验

6.6.1 细菌氧化试验的步骤

称取 SP 矿 300g, 配成含砷 15.9% 的细菌氧化试验样品。其他同 6.4.1。

6.6.2 细菌氧化试验分析

(1) 氧化过程分析

本批试验中细菌所氧化的矿为高砷金矿 (15.9%), 在细菌氧化整个过程中, 经历了三个主要阶段:

第一阶段: 为氧化的前四天。氧化的第二天里电位由 610mV (初始电位) 下降为 340mV, 其原因是细菌进入体系内, 由于体系内溶解有大量的金属离子, 细菌要有一定的适应期, 细菌还不能大量繁殖。另一方面是矿石中含有许多硫化物, 黄铁矿, 毒砂等。矿物中含有大量的含铁化合物, 矿物加入后总铁量增加, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 变低, 从而电位降低。

第二阶段: 为氧化的五到八天。通过第一阶段的细菌缓慢的生长, 细

菌逐渐适应了溶液环境该阶段为细菌的对数期,在此时期细菌活性较好,脱砷速率较快。

第三阶段:为氧化的后四天,细菌稳定生长。经过 12 天氧化,氧化渣砷含量低达 0.49%,液体中砷含量高达 14.18g/l,脱砷率达到了 98.77%,说明矿石中的毒砂已经完全氧化,达到了较好的脱砷效果,同时也反映 QH0211 具有良好的耐砷性能。

可以看出整个细菌氧化过程中固体中的砷含量随着氧化的深入,砷快速下降,并进入溶液,使得溶液中的砷持续上升(图 6.8)。

(2) X-射线衍射分析

图 6.9 是细菌氧化渣的 X-射线衍射图,可以看出氧化渣图谱中没有任何形式的砷物相存在。

6.6.3 细菌氧化试验结果

(1) 氧化时间: 12 天

(2) 结果电位: 465mV

(3) 结束 pH 值: 1.00

(4) 氧化渣净重: 120g

(5) 失重率: $\frac{300-120}{300} \times 100\% = 60\%$

(6) 脱砷率: $\frac{300 \times 15.9 - 120 \times 0.49}{300 \times 15.9} \times 100\% = 98.77\%$

HQ0211 菌抗砷性能极好,能够比较彻底地氧化脱除含砷 15.9%的矿石中的砷和毒砂。

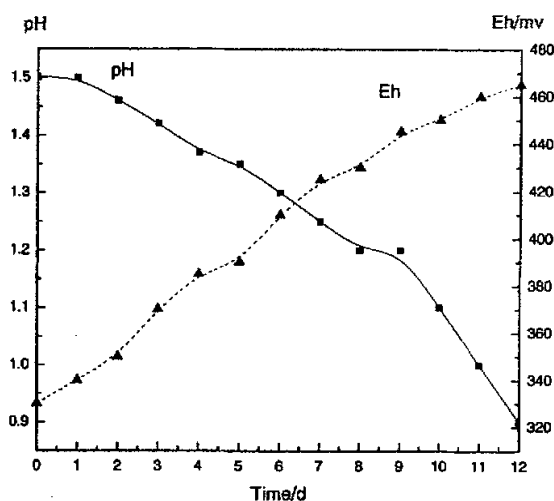


图 6.7 含砷 15.9% 的 SP 矿细菌氧化试验 Eh、pH 变化曲线
Fig.6.7 pH and Eh curves of biooxidation experiments with include arsenic 15.9% SP sample

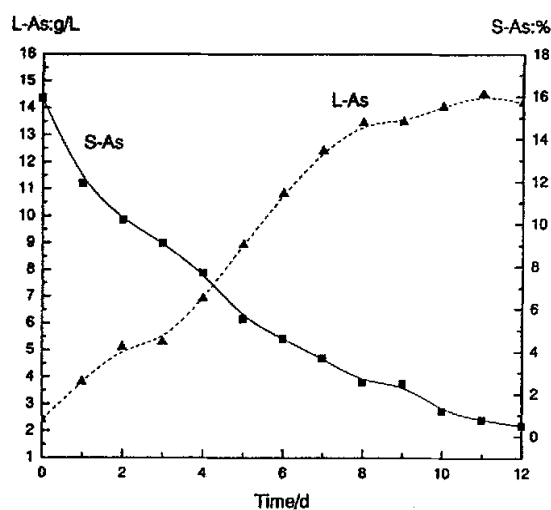


图 6.8 含砷 15.9% 的 SP 矿细菌氧化试验渣砷、液砷变化曲线
Fig.6.8 As curves of biooxidation experiments with include arsenic 15.9% SP sample

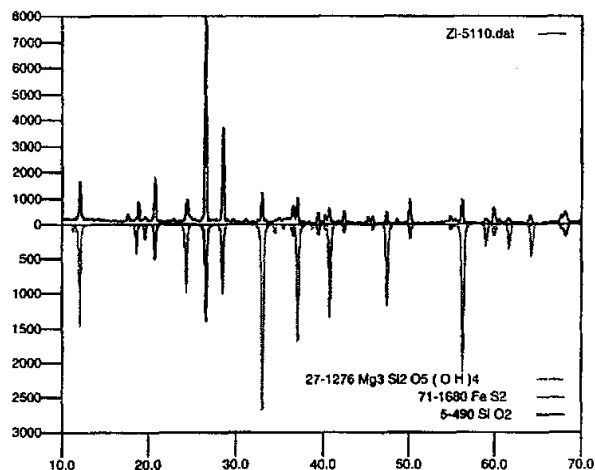


图 6.9 含砷 15.9% 的 SP 矿细菌氧化渣的 X-射线衍射图
Fig.6.9 X-ray Diffraction graphics of include arsenic 15.9% SP sample after biooxidation

6.7 本章小结

本章试验以湖南 SP 高砷金矿为细菌氧化矿样，在温度为 44℃ 条件下进行的，意在重点考察细菌在对实际高砷矿石的氧化处理能力。通过含砷量不同的三批试验得出如下结论：

(1) 对含砷达 8.23% 的 SP 配矿的细菌氧化试验取得了很好的工艺技术指标，经过 8 天细菌氧化，失重率 53%，脱砷率达到 97.73%。

(2) 对含砷达 11.2% 的 SP 配矿的细菌氧化试验取得了很好的工艺技术指标，经过 10 天细菌氧化，失重率 80%，脱砷率达到 98.88%。

(3) 对含砷高达 15.9% 的 SP 矿的细菌氧化试验取得了很好的工艺技术指标，经过 12 天细菌氧化，失重率 60%，脱砷率达到 98.77%。

(4) SP 矿细菌氧化试验的结果表明，经过驯化的浸矿菌种对砷具有了比较强的耐受能力，且对高砷复杂硫化矿湖南 SP 金精矿具有了良好的适应性。细菌经过短暂的适应期，很快进入对数生长期，加矿后 12d，渣砷含量便降到了 0.49%，取得了比较理想的脱砷效果，脱砷率达 98.77%。湖南 SP 矿细菌氧化试验同时进一步验证了经过耐高砷驯化的 HQ0211 菌在温度 44℃ 条件下，生长良好，具备优良的耐高砷性能。

第七章 难处理 AH 金矿的细菌氧化试验

7.1 概述

在本文的第六章已对 HQ0211 菌的抗砷性进行了研究，可以看出，在温度为 45℃ 时，HQ0211 菌的抗砷性、对实际矿石的适应能力以及氧化效果等都很好。因为温度的高低是衡量菌种优劣的一个重要指标，如果提高细菌生长的温度范围，那么在实际生产中就可以大大降低成本。因此，本章的试验全部安排在 45℃ 下，以便考察 HQ0211 菌对温度的适应能力，同时驯化细菌。

7.2 矿样的化学成分

湖南 AH 矿是又一极难处理高砷矿石，它含砷量为 10.78%，直接氰化的金浸出率很低，所以必须经过细菌氧化预处理，利用细菌的氧化作用破坏矿物的原有结构，使金最大程度地裸露出来。

表 7.1 是 AH 矿的主要化学成分，表 7.2 是 JCL 矿的主要化学成分

表 7.1 AH 矿化学成分分析
Table7.1 Chemical composition analysis on AH sample

Au*	Ag*	Cu	Pb	Fe	S	As
52.80	2.60	0.02	0.40	24.25	21.74	10.78

*单位：(g/t)

表 7.2 JCL 矿化学成分分析
Table7.2 Chemical composition analysis on JCL sample

Au*	Ag*	Cu	Pb	Fe	S	As
60	微	0.03	0.16	9.21	7.44	0.55

*单位：(g/t)

7.3 细菌氧化试验条件

本章所有的细菌氧化试验是在以下基本条件下进行的：

- (1) 温度：T=45℃
- (2) 通气量：0.5m³/h

(3) 矿浆浓度：10%

(4) 容器：自制氧化浸出槽，容积 4L

7.4 含砷 9.06% 的 AH 矿配矿细菌氧化试验

7.4.1 细菌氧化试验的步骤

含砷 9.06% 的 AH 矿配矿细菌氧化试验是按以下步骤进行的：

(1) 取 3000ml 菌液,加矿。

(2) 分别称取 AH 矿和 JCL 矿 250g、50g；

(3) 加矿时预先将矿调成矿浆，并调矿浆 pH 值在 1.6 左右。

(4) 加矿前测得：

①初始 pH 值：1.8

②初始液砷含量：0.32g/l

③固砷含量：9.06%

(5) 加矿。

(6) 加矿后当天的电位：340mV。

7.4.2 细菌氧化试验分析

本批试验中所加矿为 AH 和 JCL 的混合矿，细菌氧化时间短，为 7 天。分析细菌生长的全过程可以看出 HQ0211 菌氧化 AH 矿同样经历了两个阶段：

第一阶段：为氧化的前四天。由电位的增长趋势（图 7.1）来看，该阶段为细菌生长的对数期，在对数期内细菌繁殖很快，电位快速上升，氧化渣砷含量急剧下降，液体砷含量增长很快（图 7.2）。

第二阶段：为氧化的后三天。细菌进入稳定生长期，由图 7.1 可以看出在这段时间里电位仍有上升，细菌活性仍然很高，氧化渣砷含量继续下降，液体砷含量继续增加。

7.4.3 细菌氧化试验结果

(1) 氧化时间：7 天

(2) 结束电位：630mV

(3) 结束 pH 值：1.00

(4) 氧化渣净重: 99g

(5) 失重率: $\frac{300-99}{300} \times 100\% = 70\%$

(6) 脱砷率: $\frac{300 \times 9.06 - 99.0 \times 0.19}{300 \times 9.06} \times 100\% = 99.31\%$

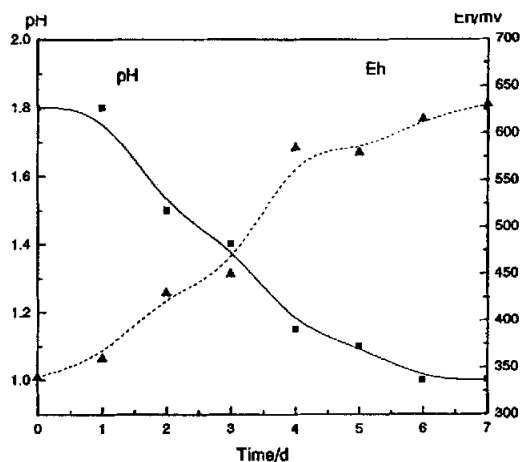


图 7.1 含砷 9.06% AH 矿 Eh、pH 变化曲线
Fig.7.1 pH and Eh curves of biooxidation experiments with include arsenic 9.06% AH sample

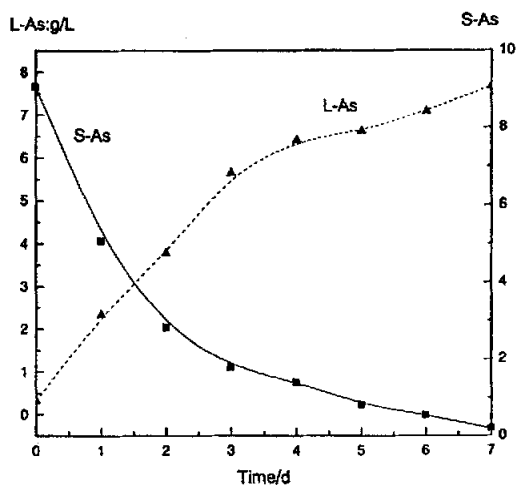


图 7.2 含砷 9.06% AH 矿氧化试验砷含量变化曲线
Fig.7.2 As curves of biooxidation experiments with include arsenic 9.06% AH sample

7.5 含砷 10.78% 的 AH 矿细菌氧化试验

7.5.1 细菌氧化试验的步骤

称取含砷 10.78% 的 AH 矿 300g, 其它步骤同 7.4.1

7.5.2 细菌氧化试验分析

(1) 氧化过程分析

含砷 10.78% 的 AH 金矿比较适合细菌氧化, 氧化时间很短, 仅为 7 天, 说明细菌对该矿的适应性很好。可以看出 AH 矿的细菌氧化经历了两个阶段:

第一阶段: 为氧化的前五天的。细菌没有经过停滞期而直接进入对数期, 而且对数期的持续时间比较长, 从加矿一直到第五天, 而细菌氧化该批矿物的总时间才为 7 天。对数期过后电位并未下降太多, 仍然保持在 600mV 左右, 此时细菌仍很活跃。

电位的大小可以反应细菌的活性, 电位的快速增长期也是细菌最活跃的时期, 也是氧化脱砷最快的时期。由图 7.3 和图 7.4 可以看出, 在氧化的前五天内电位急剧增长的同时, 氧化渣含砷量快速降低、液体含砷量快速增加。

第二阶段: 为氧化的后两天。电位的变化趋势在该阶段趋进平缓, 而氧化渣砷含量和液体含砷量也变化缓慢。

总体来说, AH 金矿非常适合细菌氧化, 细菌生长规律明显, 能在较短的时间内达到较好的脱砷效果。

(2) X-射线衍射分析

图 7.5 和图 7.6 分别是 AH 矿和 AH 矿经细菌氧化后氧化渣的 X-射线衍射图。图 7.5 显示了 AH 矿中含有毒砂、黄铁矿和石英及其硫化物, 而图 7.6 说明了氧化渣中不含毒砂和黄铁矿。由此可见, HQ0211 菌能彻底氧化 AH 矿中的砷、硫。

7.5.2 细菌氧化试验结果

(1) 氧化时间: 7 天

(2) 结束电位: 605mV

(3) 结束 pH 值: 1.20

(4) 氧化渣净重: 110g

(5) 失重率: $\frac{300-110}{300} \times 100\% = 63\%$

(6) 脱砷率: $\frac{300 \times 10.78 - 110.4 \times 0.17}{300 \times 10.78} = 99.42\%$

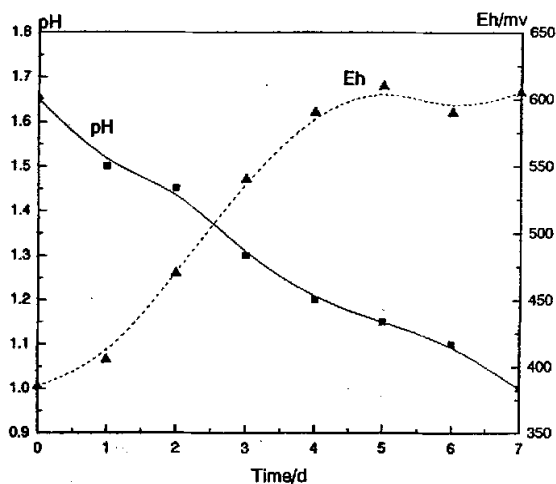


图 7.3 AH 矿氧化试验 pH、Eh 变化曲线

Fig.7.3 pH and Eh curves of biooxidation experiments with AH sample

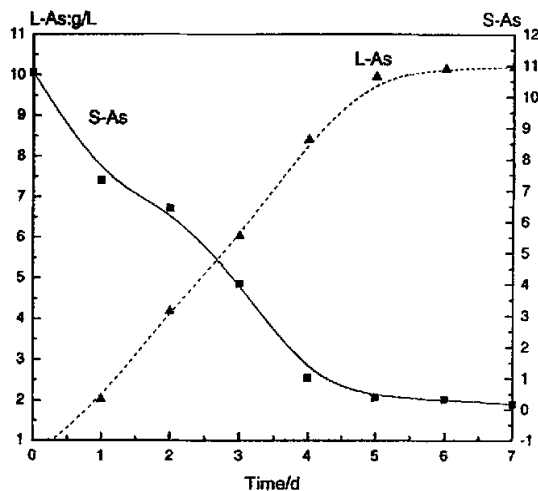


图 7.4 AH 矿氧化试验砷含量变化曲线

Fig.7.4 As curves of biooxidation experiments with AH sample

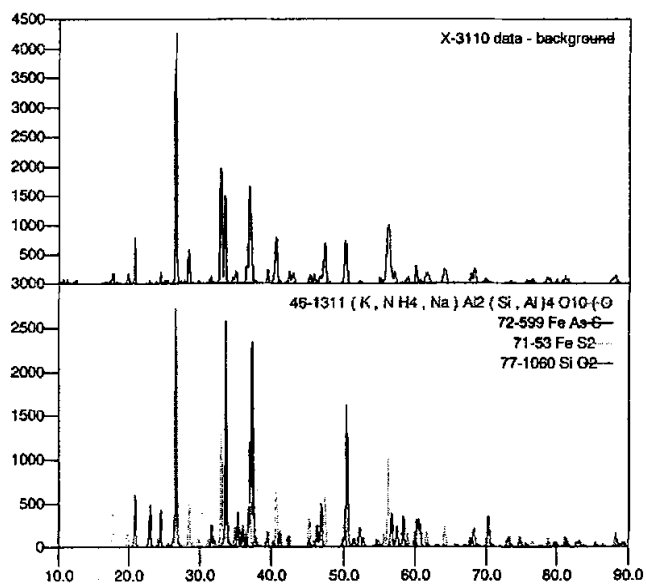


图7.5 AH矿X射线物相分析图谱

Fig.7.5 X-ray Diffraction graphics of AH concentrate

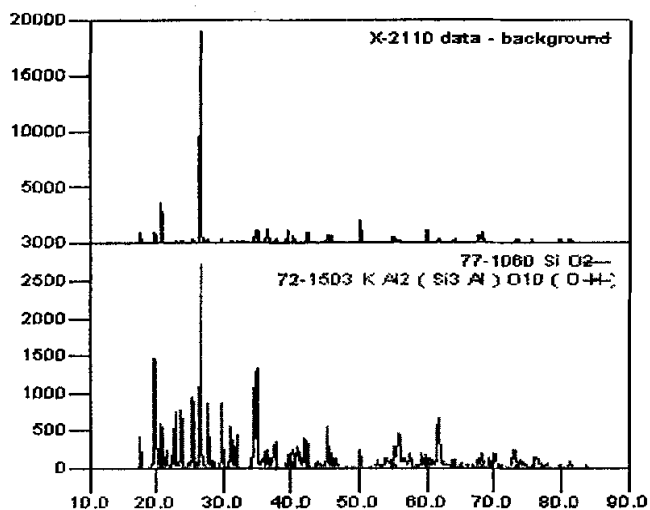


图7.6 AH矿氧化渣X射线物相分析图谱

Fig.7.6 X-ray Diffraction graphics of AH sample after biooxidation

7.6 本章小结

本章试验用已经证明了对典型的湖南 SP 矿氧化效果良好的 HQ0211 菌针对又一典型湖南难处理 AH 矿为细菌氧化矿样, 在温度为 45℃ 条件下进行的, 意在重点考察细菌在对实际高砷矿石的氧化处理能力, 进一步验证细菌的耐砷能力。通过对含砷量不同的二批试验得出如下结论:

(1) 对含砷高达 9.06% 的 AH 配矿的细菌氧化试验取得了很好的工艺技术指标, 经过 7 天细菌氧化, 失重率 70%, 脱砷率达到 99.31%。

(2) 对含砷高达 10.78% 的 AH 矿的细菌氧化试验取得了很好的工艺技术指标, 经过 7 天细菌氧化, 失重率 63%, 脱砷率达到 99.42%, 表明在较高的温度 45℃ 条件下, 经过一次配矿后驯化的 HQ0211 菌具有良好的耐高砷能力。

(3) HQ0211 菌对 AH 高砷金矿石适应较好, 氧化时间短, 脱砷、脱硫效果好, 因此可以将些菌种应用于工业生产。

第八章 细菌氧化渣氰化提金试验

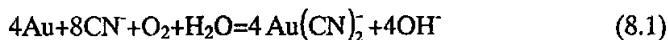
8.1 概述

细菌氧化预处理的目的是利用细菌氧化的作用最大程度地暴露难处理矿石中的金，变难处理矿为易处理矿，同时也可以使矿石中的贵金属富集，提高矿石品位。精矿经细菌氧化，金暴露出来，从而提高下一步的氰化提金工艺中金浸出率。在实际生产中，采用细菌氧化预处理的目的在于此。因此，特取 AH 矿细菌氧化渣做氰化提金试验，以考察细菌氧化前后金的浸出率的变化。

8.2 氰化试验

8.2.1 原理

氰化提金是在含金矿液中加入氰化钠，金与氰根结合生成 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ，从而将金从矿物中浸出。所得浸出液再用锌置换沉淀等方法置换出金。氰化溶金的总方程式为：



8.2.2 药品

NaCN、石灰、 AgNO_3

8.2.3 氰化提金设备

JB300-D 型强力电动搅拌机，容积为 425ml 的浸出罐。

8.2.4 具体步骤

(1) 准确称量 60g AH 矿细菌氧化渣，放入浸出罐内。再向浸出罐内加入 140ml 蒸馏水，得矿浆浓度为 30% 的溶液。

(2) 启动搅拌机开始搅拌，并调节至合适的转速。

(3) 分次加入石灰调节 pH 值至 9~11。

(4) 称取 2~3g NaCN 配制成溶液。

(5) 准确称取 1.0414g AgNO_3 ，先用小烧杯溶解再转入 250ml 容量瓶中，冲洗

小烧杯 2~3 次, 再定容。

(6) 用 AgNO_3 溶液滴定 NaCN 。

(7) 向浸出罐内加入 13ml NaCN 溶液, 一小时后又补加了 12.4ml。

(8) 每隔一段时间测定一次 pH 值, 保持 pH 值在 9~11。

(9) 13 小时后过滤 5ml 滤液, 用 AgNO_3 溶液滴定溶液中 CN^- 浓度。补加 NaCN 0.64g。

(10) 24 小时后停止试验, 然后过滤 10ml 滤液滴定 CN^- 浓度, 消耗的 AgNO_3 体积记为 $V=4.3\text{ml}$ 。最后将氰化渣水洗五遍, 烘干, 送样做化学分析。

8.2.5 氰化提金有关计算

$$C_1: \frac{1.0414}{250} = 4.17 \text{ (mg/ml)}$$

$$C_2: C_2=0.0411 \text{ (mg/ml)}$$

其中: C_1 — AgNO_3 溶液的浓度

C_2 — NaCN 溶液的浓度

$$\text{NaCN 总消耗量: } (13+12.4) \times 0.0411 + 0.64 = 1.68 \text{ (g)}$$

$$\text{AgNO}_3 \text{ 用量: } 4.3 \times 4.17 = 17.93 \text{ (mg)}$$

溶液中剩余 NaCN 由下式计算:

AgNO_3	———	2NaCN
170		98
17.93		X

$$X = \frac{17.93 \times 98}{170} = 10.33 \text{ (mg)}$$

$$\frac{10.33}{10} = 1.03 \text{ (g/l)}$$

估计浸出液的最终体积为 180ml, 则溶液中含有的 NaCN 为:

$$180 \times 1.03 = 0.20 \text{ (mg)}$$

氰化提金所消耗的 NaCN 总量为:

$$1.68 - 0.20 = 1.48 \text{ (g)}$$

$$\text{吨耗 NaCN: } \frac{1.48}{60} \times 1000 = 24.67 \text{ (kg/t)}$$

所得氰化渣重 54g, 做化学分析得 Au 的含量 12.3 (g/t), 细菌氧化渣中 Au 的含量 89.3 (g/t), 则 Au 的浸出率为:

$$\frac{89.3 - 12.3}{89.3} = 86.2\%$$

8.2.6 氰化试验结果

表 8.1 是氰化试验的最终结果:

表 8.1 氰化试验结果
Tabel8.1 Result data cyanogenation experiment

Au 浸出率 (%)	NaCN 消耗 (kg/t)	石灰用量 (kg/t)
86.2	24.67	50

图 8.1 是 AH 矿细菌氧化前后金的浸出率变化图:

8.2.7 本章小结

AH 矿直接氰化 Au 的浸出率为 18.9%, 而经细菌氧化后再氰化浸出 Au 的浸出率可提高到 86.2%, 是原来直接氰化的四倍多。由于只是在试验室里进行小量试验, 如果是在实际生产中用此氰化提金方法, 则细菌氧化后 Au 的浸出率将会达到 95% 以上。

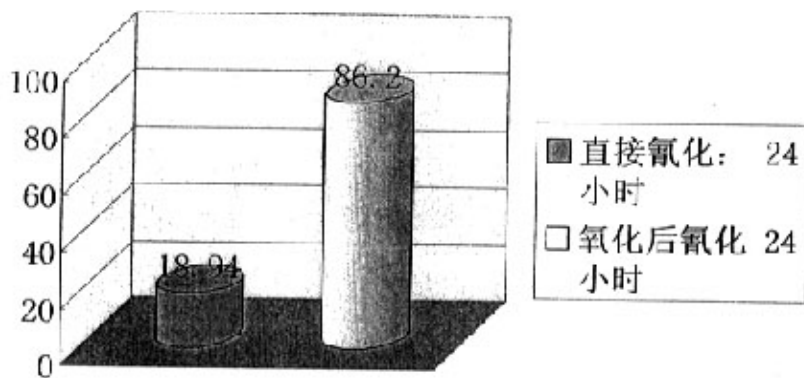


图 8.2 AH 矿细菌氧化前后金的浸出率对比

Fig.8.2 Comparison on gold leaching rate of AH samples between before and after biooxidation process

结论

细菌氧化硫化矿物是一种多相的复杂反应,其与矿物的化学浸出不同,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。因此细菌的生长状况是整个细菌氧化工艺的制约环节。针对我国难处理金矿资源分布较多的特点,为了使黄金资源得到充分利用,通过选取两种典型的湖南难处理高砷金矿 SP 和 AH 作为细菌氧化对象,进行了一系列试验在提高了 HQ 菌耐高温耐砷能力,得出以下结论:

1.在细菌选育过程中,由于细菌的生化过程,使得溶液中 pH 先增大后减小;电位 Eh 增高,趋势为慢-快-慢, Fe^{2+} 减小, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 增大, Eh 的变化趋势与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的变化趋势相同。

2. 对于 8%浓度的矿浆, 45℃时细菌生长状况好于 55℃时细菌生长状况。反映了过高的温度对细菌生长抑制作用大。

3.考察了细菌对毒砂在不同砂浆浓度的氧化情况,发现细菌在 10%浓度的矿浆中更易生长,而在 20%矿浆浓度中生长受到很大抑制,从而得出矿浆浓度越大,越不利于细菌氧化。

4. 在 44℃条件下,为了考察 HQ0211 菌种的优越性,将 HQ0211 与 SH 浸矿细菌的比较。相比之下, HQ0211 比 SH 浸矿细菌更加高效。

5. 经过含砷量不同的三次试验以后,含砷高达 15.9%的 SP 矿经过 12 天细菌氧化试验,取得以下良好的工艺技术指标:失重率 60%,脱砷率 98.77%。

6. 经过含砷量不同的二次试验以后,含砷高达 10.78%的 AH 矿经过 7 天细菌氧化试验,取得了以下良好的工艺技术指标:失重率 63%,脱砷率达到 99.42%。

7. 对细菌氧化处理后的 AH 矿氧化渣进行了氰化提金试验,结果显示,金浸出率由直接氰化的 18.9%提高到了 86.2%,大大提高了金浸出率。

8. HQ 菌在 44℃和 45℃条件下,分别对 SP 和 AH 高砷金矿石适应较好,具有良好的耐高温能力。氧化时间短,脱砷效果好,可作为工业生产用的菌种。

参考文献

1. 杨显万, 邱定蕃著. 湿法冶金[M], 北京: 冶金工业出版社, 1998
2. 余忠清. 某难浸金矿的生物氧化—氰化提金研究, 昆明工学院硕士论文, 1991
3. 罗祖虞. 微细菌冶金历史、现状、展望, 昆明理工大学真空冶金所学术报告会, 2001
4. Temple, K.I. and Colmer, A.R., J. Bacterial, 1951(62), 605
5. Silverman, M.P. and Lundgren, D.G. Uj. Bacterial, 1959
6. 重有色金属冶炼手册 (铜镍卷) [M], 冶金工业出版社
7. 陈国发著. 重金属冶金学, 冶金工业出版社, 1992
8. 黄孔宜. 国外难处理金矿石处理工艺评述[J], 国外黄金参考, 1992, (3): 17
9. 任炽刚, 周世俊等. 用扫描质子微探针研究包裹金和微细粒金的赋存状态[J], 核技术, 1993, 16 (8): 479-482
10. 张振儒, 扬思学等. 某些矿物中次显微金及晶格金的研究[J], 地质找矿论丛, 1987, 2 (4): 70-76
11. 吴敏杰, 白春根. 碳质金矿中碳质物的物质组成及其与金的相互作用[J], 黄金, 1994, 15 (6): 29-35
12. 李培铮, 吴延之. 黄金生产加工技术大全. 长沙: 中南工业大学出版社, 1995, 110-119
13. J. Robinson. The extraction of gold from sulphidic concentrates by roasting and cyanidation[J]. Journal of South African I. M. M., 1988 (8).
14. 夏光祥著. 难浸金矿提金新技术, 北京: 冶金工业出版社, 1995, 25-28
15. K. S. Fraser, R.H Walton and J. A. Wells, Processing of refractory gold ores[J], Mineral Engineering, 1991 (4): 1029-1041
16. Brevis, Tone. Metal extraction by bacterial oxidation, Mining Magazine, 1995, 173(4): 5pp
17. D. T. Lacey and F. Lawson. Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium Thiobacillus ferrooxidans[J], Biotechnology and Bioengineering, 1970, 7: 29-50
18. L. Brierley, Bacterial oxidation[J], Engineering and Mining Journal. 1995, 196(5): 42-44
19. P. C. 范. 阿斯韦根, 难浸金矿的生物氧化——Gemming 经验[J], 国外金属矿

- 选矿, 1996, 1: 40-47
20. 瞿建威, 杨洪英等. 细菌氧化预处理含砷难处理金矿的研究进展[J], 贵金属, 2005, (1)
21. D. R. Tipre, S. B. Vora, S. R. Dgre, Improved metal extraction by selected T. f. consortium from polymetallic concentrate, [J]. Sci. Ind. Res, 1998, 57 (10&11): 805-808
22. P. A . Spencer, J. R. Rhodes, Bacterial oxidation technology—A viable process for refractor gold ores, Minerals Engineering Proceedings of the First International Conference-Minerals Engineering'91. 1991, 4 (7-11): 1403-1055
23. 浸矿技术编委会, 浸矿技术, 北京: 原子能出版社, 1994: 420-427
24. 张英杰, 杨显万. 有色金属[J], 细菌冶金新进展, 1997 (4), 39-43
25. Lundgren D. G; Ore leaching by bacteria, Ann, Rev: Microbial, 1980
26. 魏以和, 王军, 钟康年. 矿物生物技术的微生物学基本方法[J], 国外金属矿选矿, 1996, (12): 78
27. 斯塔尼尔 R. Y. 微生物世界[M], 北京: 科学出版社, 1983, 143-147
28. Suzukil, biochim. biopHys, Acta, 1965 (104) , 359-371
29. Suzukil, Silver M. Biochim. biopHys, ACTa, 1966 (122) , 22-23
30. 徐海岩, 颜望明, 刘振盈, 罗小平, 王祖农. 抗砷载体的构建及在氧化亚铁硫杆菌中的表达[J], 应用与环境生物学报, 1995, 1 (3), 238~243
31. R.W.Lawrance, CJM.Bulletin.1993, 87(985): 58
32. 毛在砂, 李希明等. 细菌冶金中的微生物及其作用[J], 化工冶金, , 1996 (8), 200~204
33. 陈刚, 路殿坤. 黄金冶金原理与工艺[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1999
34. 蒋金龙, 汪模辉, 王康林. 金属离子对细菌浸出复杂金属硫化矿的影响[J], 成都理工学院学报, 2001, 28(2): 209-213
35. 李秀艳, 周建民, 魏德洲等. 金属硫化物矿物生物浸出过程中 Fe(III)的作用[J], 东北大学学报(自然科学版), 2001, 22(3): 291-294
36. 范有静, 杨洪英, 瞿建威. 溶液中离子对浸矿工程菌生长的影响[J], 有色矿冶, 2004, 20(2): 17-19
37. A.D.贝雷, G.S. 汉斯福德. 高浓度下硫化矿生物氧化的影响因素综述[J]. 国外金属矿选矿 1998.1: 30-35
38. 沈萍, 范秀容, 李广武. 微生物学试验[M], 北京: 1999, 69-80
39. 周吉奎, 邱冠周, 钮因键等. 干燥保存对氧化亚铁硫杆菌(Fe^{2+})氧化活性的影响[J],

中南大学学报（自然科学版）,2004,35(4):39-41

40. 王金祥,程东会,王立群.鹿儿坝含砷难浸金矿石细菌氧化柱浸试验研究 [J],湿法冶金 2000.9,19(3):9-12

致谢

本论文是在导师杨洪英教授精心指导下完成的。在整个试验过程中，从试验方案的选择、试验工作的开展到论文的撰写、定稿，导师倾注了无数的心血和汗水。导师在学业上对我严格要求，在精神上给予我鼓励和支持，在生活上更是给予我无私的关怀与帮助。导师还注意对我的动手能力和写作能力培养，使我在整个研究生期间过得非常充实、有意义，获得了很多在书本上学不到的知识和道理。导师不仅治学严谨，而且待人宽厚，永远是我学习的榜样。正是在导师的悉心指导下我完成了研究生期间的论文工作。在这里特向导师表示衷心的感谢和深深的敬意！

化学系的范有静老师对本论文实验部分的化学分析与测试自始至终提供了不遗余力的指导与帮助，向她表示衷心的感谢！

感谢巩恩普教授、张升山老师在我读研究生期间给予的热心帮助和大力支持。感谢同组的菅建威、孙会兰、李勇胜、杨丽丽、殷书岩、佟琳琳同学所给予的帮助。

感谢我的家人和朋友多年来给予我的理解和支持，正是在你们所有人的鼓励和支持下我才能得以顺利完成学业。