一、用细菌从矿物及矿石中浸出有用金属

1. 前言——微生物在矿业中的应用

关于微生物在矿业各领域中所起的重要作用，在很早以前就已引起人们的注意。最近，有关微生物在煤炭、石油、天然气等燃料矿床形成和破坏中所起的作用的研究有一定的发展。同时，还有一部分人正在研究利用微生物二次回收石油，从燃料矿物中脱硫以及对石油天然气矿床进行微生物勘探。另一方面，关于地下水的化学组成和微生物的关系的研究成果也即将应用于矿山及工厂的排水处理方面。此外，人们在地质和采矿的领域内逐渐弄清了微生物在硫矿床及硫化矿的矿床形成和破坏过程中所起的作用。下面所要叙述的只是关于用细菌从金属矿物及矿石中浸出有用金属——即所谓细菌浸出——的问题。

众所周知，从矿床中开采出来的矿石，需选成精矿后再送到冶炼厂去，最后冶炼加工成各种制品。选矿后的尾矿作为残渣堆积在坑外，一部分则送到坑内充填采空区。在这些废渣中存在着极微量的有用金属。另一方面，矿山中往往有一些因种种原因而无法采完的矿石以及无开采价值的低品位矿石，所有这些都作为残矿或低品位矿留在坑内。因此，采用某种方法从这些残渣、坑内残矿及低品位矿中回收有用金属，以开辟应用这些废料的途径，对于资源贫乏的日本，是

需要全本请访问 www.ertongbook.com

值得严肃认真考虑的问题。

正好在这个时期，发现从矿山流出的矿坑水中，含有特殊细菌，这些细菌具有从金属矿物及矿石中浸出有用金属的效用。由此，很快引起了人们的注意。

2. 坑内水中的细菌及其特性

据文献报导，作为地球微生物研究对象的微生物的种类很多。在此，仅举与细菌浸出有关的坑内水中的细菌，并就其种类和特性概述如下。

在坑内水中生存的主要细菌中，已报导的如表1-1所列：

从细菌浸出的观点出发，其中尤以氧化硫杆菌、氧化铁硫杆菌、氧化铁杆菌这三种为主要研究对象。这些菌的共同特征是宽 0.5 微米左右，长 1.0 到数微米的杆菌，生长在普通微生物所不能存在的强酸性坑内水中，这三种菌对革兰氏染色呈阴性反应（即革兰氏阴性细菌），能运动❶，利用硫酸铵作为氮源。其中氧化硫杆菌是真正的自养性细菌，能把元素硫氧化生成硫酸，利用这一反应产生的能量作为细菌生活的能源，以二氧化碳和氨为原料合成菌体进行繁殖。此外，氧化铁硫杆菌和氧化铁杆菌都作为独立的营养细菌，以Fe^{2+}作为能源在含有矿物盐类的酸性介质中生长。但氧化铁硫杆菌能将硫代硫酸盐氧化作为替换能源，而氧化铁杆菌不能利用任何硫化物，在这一点上二者有着根本区别。从生理学来看，这两种细菌是化能合成自养菌，可以利用CO_2，同时利用还原态的铁或硫的无机化合物作为能源，除此之外，还利用无机氮作为氮源。

❶ 有的工作者认为氧化鉄杆菌未必表現有活跃的运动性能。

坑内水中的細菌 **表 1-1**

项目 \ 种属	氧化硫杆菌	聚硫杆菌	氧化鉄硫杆菌	氧化鉄杆菌	氧化硫鉄杆菌
繁殖条件	土壤中，坑内水中	地下水中，坑内水中	酸性坑内水中		
細菌大小（微米）	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)
最适温度（°C）	28～30	28	30	15～20① 28②	32
最适pH値	2.0～3.5	2.0～4.0	2.5～3.8	3.5	2.85
革兰氏染色	−	−	−	−	−
运动性	+	+	+	+	+
利用硝酸盐作氮源	−	+	(+)③		(+)③
利用硫酸銨作氮源	+	+	+	+	+
液体培养基 氧化硫酸亚鉄	−	−	+	+	+
液体培养基 氧化硫磺	+	+	−	−	+
液体培养基 氧化硫代硫酸鈉	+	+	+	−	
琼脂培养基 氧化硫酸亚鉄	−	−	+	−	+
琼脂培养基 氧化硫代硫酸鈉	+	+	+	−	+
硅胶培养基 氧化硫酸亚鉄				+	

注：① 根据莱顿氏(Leathen)。

② 根据西尔弗曼 (Silverman)。

③ 多少能利用一些。

如表 1-1 所示，这些细菌生长的最适温度约在 30°C 左右。当然，最适温度也随菌种而异。例如有人研究过13种铁氧化硫杆菌，其中12种最适温度为25°C。该13种在31°C时均生长良好，4 种的最适温度为 35°C 及 37°C，在 45°C时只有 3 种生长良好，在 50°C 都不生长。在低温下即使细菌不死亡，其活动能力也极低。如前所述，这些细菌对酸不仅都有

适应性，而且还必须要有酸。他们在 pH值为 2.5～4.0 的范围内生长良好，在 pH 值为 2.0 以下，其生长能力就降低。氧化硫杆菌及氧化铁杆菌在 pH 值近 1.0 时也还能有一定程度的生长。但无论哪一种细菌，在 pH 值在 6.5 以上时都不能长期生长。

关于这些细菌的纯培养也进行过种种研究。一般，这些细菌在琼脂上生长得不太好。据说，从含有莱顿氏培养基的硅胶平板培养基上生长出来的菌落中进行纯培养的方法，成功率最高。有人用这种方法从宾厄姆肯尼恩（Bingham Canyon）矿山的废石堆积场中采取水样培养出氧化铁杆菌及氧化硫杆菌的菌落；又有人采用小坂、土畑、上北等矿山的矿内水为试料，在含有莱顿培养基的硅胶固体培养基上进行培养，成功地得到了氧化铁杆菌的纯培养。此外，我们认为这些细菌在世界各国的矿山坑内水中都有生长。到现在，已在文献上报导这类细菌的国家有美国、墨西哥、加拿大等十个国家。

3. 各国对细菌浸出的研究概况

虽然，有关生活在坑内水中的细菌及其生理方面的研究报告，在很早以前就有人发表过，但应用这些细菌浸出和回收有用金属只有十几年的历史。而且，以往发表的许多研究结果，几乎都是实验室中得到的。有关细菌浸出的实际作业情况和成果，至今连一个详细报告也没有看到，只有片断的报导。所以，本文只能以试验成果为主，并限于篇幅，不能介绍各研究者的工作全貌，而只能就各国的研究机关和研究重点等问题作一概要叙述。

1）美　国

美国肯尼考特（Kennecott）铜矿公司，在盐湖城犹他大学内设有自己的研究所。有关细菌浸出作用的研究，由研究所的冶金部分进行。最显著的成果是1958年获得的一个专利。该专利是铜、钼、锌、铬、钛等矿石浸出时的浸出液细菌再生和返回使用的循环流程（图1-1）。据说，该专利的方法曾被用于浸出宾厄姆-肯尼恩及俄亥俄（Ohio）铜矿的废石堆中的铜。至于实际操作的问题，没有详细报导。但从另一篇论文中可以看出，在进行细菌浸出时，调节pH，防止日光直射和控制浸出反应温度很重要。并且，槽式浸出法比容池浸出法更为理想。宾厄姆-肯尼恩矿山1961年用浸出法回收铜9438吨，1962年回收16678吨，目前正准备扩建以便每年回收72000吨沉淀铜。

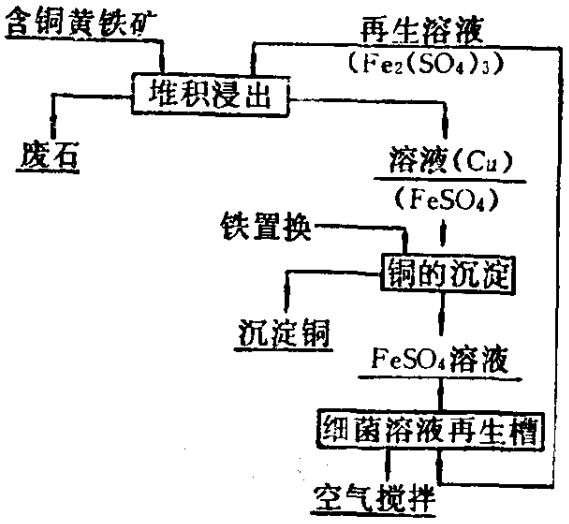


图 1-1　用細菌再生 $FeSO_4$ 循环浸出銅

盐湖城近郊的布里格姆-杨大学与肯尼考特研究所密切配合，主要以实用为主，并就一些最基本的问题进行实验室规模的研究。他们首先考虑采用氧化铁硫杆菌及氧化硫杆菌来进行黄铁矿及种种硫化铜矿的浸出研究，并发表了时间和浸出量的关系，pH值对浸出量的影响，养分氨的最适用量等研究成果。继之，在低品位钼矿的浸出和在硅胶固体培养

需要全本请访问 www.ertongbook.com

基上的细菌的鉴定等又作了大量的研究工作。此外，他们还研究了黄铜矿的浸出以及温度和其它条件在黄铁矿、黄铜矿、硫化铜的浸出过程中的影响。

美国矿务局用氧化硫杆菌对各种铜矿物、铜矿石、铜铅锌矿、铜钴矿、锰矿等进行浸出试验。他们认为氧化硫杆菌在浸出矿物中的铜和钴时最有效；在铜矿物中，硅酸盐、碳酸盐、氧化铜型的矿物比硫化铜矿物更易为细菌浸出；氧化硫杆菌浸出的机理是，细菌能生成硫酸来浸出矿物。另外，他们还研究了氧化铁杆菌、氧化硫杆菌等数种细菌对含铜硫化矿物的浸出。

美国某大学还专门研究了大量培养氧化铁杆菌的方法，并提出了9K培养基。此外，还用瓦柏格检压计来研究细菌的生理，并提出从煤中脱硫的研究成果。

2）加拿大

加拿大的细菌浸出研究比美国要晚一些。现在，不列颠哥伦比亚大学的不列颠哥伦比亚研究委员会正在加紧这方面的研究，并相继发表了一些研究成果。其中最有独创见解的是关于添加表面活性剂的影响。在该研究中，用氧化铁硫杆菌进行高纯度黄铜矿的浸出试验，并加入阴离子型、阳离子型和中性的表面活性剂以研究其效果。试验结果：中性表面活性剂如吐温20、40、60、80；特里顿X-100；阳离子型活性剂如海阿敏2389、奎克TT5386对铜的浸出有效果。其机理为：活性剂本身对铜没有浸出能力，活性剂之所以能对浸出起作用是由于加入活性剂后使黄铜矿表面呈湿润状态，从而促进了细菌对矿物表面的接触。他们认为当吐温20的添加量为黄铜矿重量的0.003～0.004%时，浸出效果最好。此

外，添加0.003%吐温20的接种试料和不加吐温 20 的接种试料相比，前者的浸出量几乎为后者的 3 倍。

3）苏　联

在苏联，细菌浸出是在莫斯科苏联科学院微生物所内进行的。该所采用氧化铁硫杆菌对含有黄铁矿、黄铜矿的乌拉尔捷格佳耳矿床的矿石进行基础试验。他们指出，接种细菌的溶铜量为不接种的 8 倍。

另外，有人试图在该矿床的北卡帕琴斯克矿和其他矿床中应用矿床内就地细菌浸出法。他们发现，用清水作浸出液和用回收沉淀铜的尾水作浸出液相比，后者得到了较好的结果。虽然尾水中含有多量的硫酸铁及硫酸，但不可否认其中含有的许多细菌亦起着重要作用。这可从红色近卫军矿床的沉淀铜回收装置里，每一毫升溶液含有 10000 个氧化铁硫杆菌菌体，以及在捷格佳耳矿的每一克铜精矿内约含 1000000 个菌体的事实中得知。此外，他们指出：如能用含有硝酸盐的酸性溶液来给细菌创造良好的生长条件的话，就能进一步促进浸出过程。在苏联，还研究了细菌对煤的脱硫作用。据报导，用氧化铁硫杆菌作试验，可除去苏联煤中所含黄铁矿的27%。

4）日　本

在日本，细菌浸出的研究虽然远比美国、苏联落后，但也正在进行基础研究。冈山大学农学院以氧化硫杆菌为对象，对其分离、鉴定、细菌的生长条件、能量利用率、生理学的特征等问题进行了详细的研究，弄清了此菌的硫的氧化机理和能量转换机理。又研究用此菌浸出低品位锰矿中的锰，也

取得了一定的效果。三菱金属矿业公司的中央研究所也作了大量的工作。他们在铁氧化细菌和硫氧化细菌的鉴定及其特性的研究方面取得较好的成果。工业技术院发酵研究所从去年开始进行细菌浸出研究，并成功地检定了氧化铁硫杆菌。业已查明，在小坂、土畑、吉野、别子等铜矿的坑内水中，也生长着铁氧化细菌及硫氧化细菌。目前，正在研究用这类细菌从铜矿物及铜矿石中浸出铜以及从锰矿石中浸出锰。同和矿业和田中矿业两个公司，在所属的小坂矿山及土畑矿山，进行细菌浸出的工业试验。

5）其它国家

除上述国家外，在葡萄牙乌拉杰里加铀矿山中应用细菌浸出，可提取60～80%的铀。英国、澳大利亚、南非等国也在进行研究。

4. 细菌浸出机理

已弄清楚从金属矿物及矿石中浸出有用金属可借助特殊的细菌的作用而加速，浸出时添加细菌为什么这样有效，又在浸出过程中细菌究竟起着什么作用，亦即所谓浸出的机理还不很清楚。迄今为止，可分下面两种说法。其一，是细菌不是对矿物及矿石中的有用金属直接起浸出作用的，有用金属的浸出是通过纯化学反应进行的，但在调整浸出所必要的溶液条件时，细菌起着类似触媒一样的极其有效的作用。与此相反的另一说法是，细菌本身对矿物及矿石中的有用金属起着直接作用，而使其浸出的，以下简单说明之。

1）纯化学反应浸出学说

氧化硫杆菌，聚生硫杆菌（即所谓硫氧化细菌）等具有

使元素硫氧化的能力，在溶液中生成硫酸。氧化铁杆菌，氧化铁硫杆菌等铁氧化细菌都有把$FeSO_4$氧化为$Fe_2(SO_4)_3$的能力，使溶液中的$Fe_2(SO_4)_3$含量大大增加。众所周知，H_2SO_4溶液及$Fe_2(SO_4)_3$溶液是一般硫化矿物及其他矿物化学浸出法中普遍使用的有效溶剂。因此，根据上述学说，在细菌浸出中，如此生成的H_2SO_4及$Fe_2(SO_4)_3$作为溶剂进行化学反应，将有用金属浸出。通常，靠自然氧化来生成H_2SO_4及$Fe(SO_4)_3$，其速度是极其缓慢的，但有各种细菌参与时，其速度像用触媒似的加快进行。这是提高浸出效果的根本原因。例如，用铁氧化细菌从硫化矿物及矿石中浸出铁与铜的过程。在由多种金属硫化矿构成的矿石中，一般都含有黄铁矿，黄铁矿在有氧及水存在的情况下慢慢地被氧化，生成$FeSO_4$及H_2SO_4。

$$2FeS_2+7O_2+2H_2O\longrightarrow 2FeSO_4+2H_2SO_4 \quad (1)$$

铁氧化细菌在氧及硫酸存在时，把硫酸亚铁氧化，其速度像有催化剂一样很快地生成$Fe_2(SO_4)_3$。

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

生成的$Fe_2(SO_4)_3$对金属硫化矿物起作用，把有用金属以硫酸盐的形式溶出来。例如，对辉铜矿作用时进行（3）式所示的反应，生成$CuSO_4$，$FeSO_4$及S。

$$Cu_2S+2Fe_2(SO_4)_3\longrightarrow 2CuSO_4+4FeSO_4+S \quad (3)$$

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

$$FeS_2+7Fe_2(SO_4)_3+8H_2O\longrightarrow 15FeSO_4+8H_2SO_4 \quad (4)$$

再由铁氧化菌使（3）、（4）式反应生成的$FeSO_4$氧化生成$Fe_2(SO_4)_3$。因此，反应在溶液中反复产生，浸出作用不断进行。如若在溶液中有硫氧化细菌存在的话，按（3）式反应生成的元素硫可以被这种细菌氧化，如式（5）

需要全本请访问 www.ertongbook.com

所示。按（5）式反应生成的 H_2SO_4 作为溶剂对浸出更有效。

$$2S+3O_2+2H_2O \xrightarrow{\text{细菌}} 2H_2SO_4 \qquad (5)$$

2）细菌直接作用进行浸出的学说

例如，有人曾作过如下的叙述：用酸性硫酸高铁溶液，浸出铜的硫化矿物，在很早以前就发现了。但是如果条件具备，同Fe^{3+}能促进浸出速度的看法相比，可以认为细菌的浸出作用是更为直接的。即铁氧化细菌不但把F^{2+}氧化成Fe^{3+}，而且能溶解出CuS及S，同样也能直接溶解出黄铜矿，针镍矿和其他的金属硫化物。据有关铜矿的试验结果，和Fe^{3+}浓度达0.5克/升以上的情况相比较，在Fe^{3+}浓度较低时，铜及硫酸盐更易迅速地被游离出来，若细菌对黄铜矿的作用是间接的，而且也有Fe^{3+}作为有效的浸出剂时，这样的结果恐怕是得不到的。又有人在肯定间接作用学说的同时，又进一步作了如下说明：细菌作用除了从 $FeSO_4$ 溶液再生$Fe_2(SO_4)_3$外，氧化铁硫杆菌无疑地包含对金属硫化矿物的直接侵蚀而不依赖于 $Fe_2(SO_4)_3$ 的作用，这已经被浸出不含铁的矿物如铜蓝，辉铜矿，黝铜矿，辉锑矿和雄黄的实例所证明。但其机理还不很清楚。

又有人指出：通过照相，我们可清楚地看到受氧化硫杆菌作用的硫结晶的侵蚀痕迹。因此，我们可以说细菌能对硫进行直接侵蚀而氧化。

综上所述，在细菌浸出中，许多学者支持这种说法，即细菌直接促进对硫及金属的浸出作用。但除氧化硫杆菌对硫的作用外，关于细菌对金属的直接作用尚待今后研究。

5. 各种因素对浸出量的影响

在细菌浸出中，我们认为浸出效果与细菌数目成正比例。使用最适于细菌繁殖的培养基，创造使细菌能活泼地活动的环境是很必要的。从这个观点出发，各种因素对浸出量的影响扼要介绍如下：

1）培养基种类

培养氧化铁杆菌所使用的培养基　　表 1-2

組　　成	萊顿氏培养基	9 K 培 养 基
基本盐类		
$(NH_4)_2SO_4$	0.15克	3.0克
KCl	0.05	0.1
K_2HPO_4	0.05	0.5
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.05	0.5
$Ca(NO_3)_2$	0.01	0.01
蒸餾水	1000毫升	700毫升
$10N$ H_2SO_4		0.1毫升
能源		
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	10%(W/V)溶液10毫升	14.78%(W/V)溶液300毫升

培养硫杆菌所使用的培养基　　表 1-3

組　　成	瓦克斯曼 (Waksman) 培 养 基	ONM 培养基
$(NH_4)_2SO_4$	0.2克	0.2克
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.5	0.03
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.25	0.03
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.01	0.001
KH_2PO_4		0.4
蒸餾水	1000毫升	100毫升
硫磺粉末	1克/100毫升	1 克

为使细菌增殖，必须用对各种细菌合适的培养基。至今所使用的培养基因菌种不同而不同，列于表1-2、表1-3、表1-4。

培养氧化鉄硫杆菌的培养基*　　表 1-4

組　　成	可尔馬 (Colmer) 培养基
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	5 克
KH_2PO_4	3
$(NH_4)_2SO_4$	0.2
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.1
$CaCl_2$	0.2
蒸餾水	1000毫升

* 氧化鉄硫杆菌的培养基，除了此表所列之外，莱顿培养基及 9 K培养基均能使用。

2）pH值的影响

在细菌浸出中，调节反应的 pH 值的重要性，在很早以前就引起了注意。这意味着 pH 值是细菌生长的重要因素之一。再从化学浸出方面来考虑，反应液的 pH 值如在强酸性一侧，就可防止Fe^{3+}以氢氧化铁形式沉淀出来，同时对浸出亦无害。关于细菌的生成与 pH 值的关系已发表了许多研究成果，如图1-2、1-3所示。因菌种不同，生长的最适 pH 值范围也有所不同。但是可以看出，在酸性强的范围内一侧，菌的生长都很显著。与此有关，在矿石中，如含方解石及菱铁矿的脉石矿物，因消耗酸使反应液中的 pH 上升，将妨碍细菌生长，从而降低浸出量。

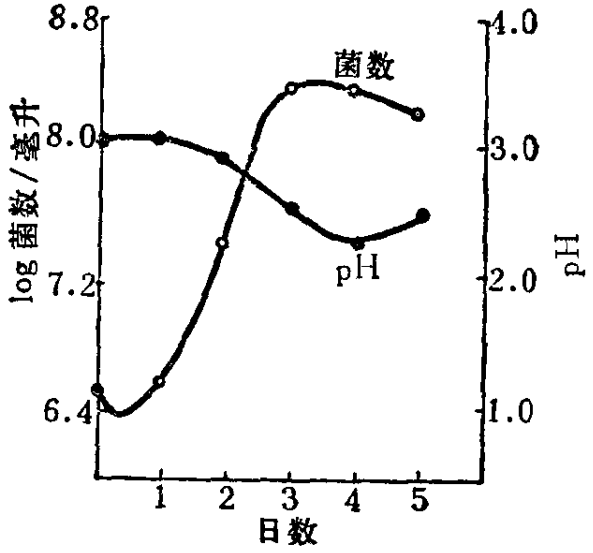


图1-2　氧化鉄杆菌在9K培养基中生长的pH变化和菌数关系

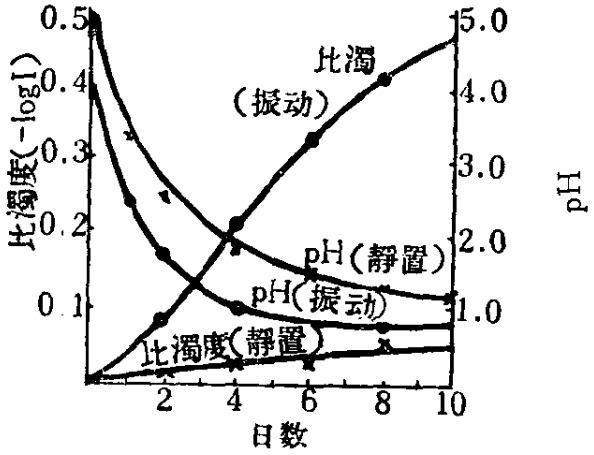


图1-3　氧化硫杆菌在ONM培养基中生长pH变化与比浊度关系

3）温度的影响

在细菌浸出中，温度同细菌的生长和浸出反应有重要的关系，当细菌在最适温度生长时，浸出量也最多。如图 1-4、1-5 所示，细菌浸出最适温度为 30～35°C，高于或低于此温度浸出量降低。

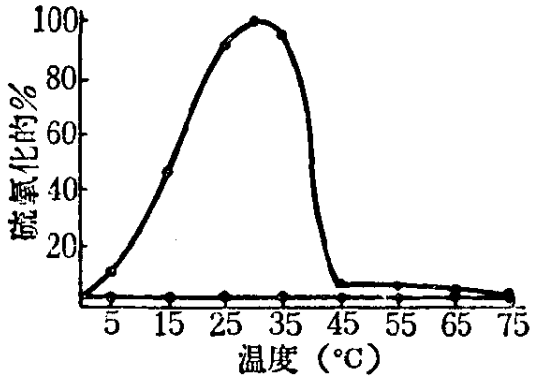


图 1-4　溫度对元素硫氧化的影响（用氧化鉄硫杆菌和氧化硫杆菌接种結果同）

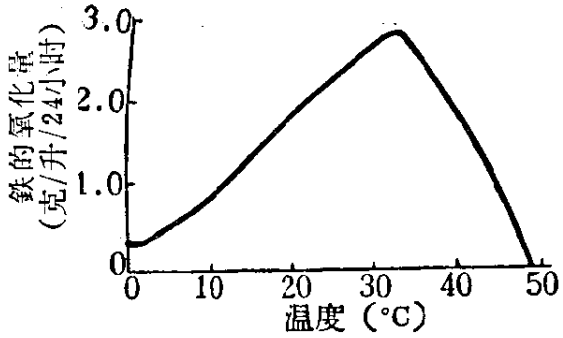


图 1-5　氧化鉄硫杆菌对鉄的氧化量与溫度的关系

4）紫外线影响

参加浸出的细菌，曝晒在直射日光下，即使不致于死亡，但其繁殖也受到妨碍，因它对紫外线极端敏感（参看图1-6）。

5）氨离子浓度的影响

氮素是所有细菌生长所必需的，有人在用铁氧化细菌浸出黄铜矿时，改变 $(NH_4)_2SO_4$ 的添加量来研究NH_4^+添加量

与铜浸出率的关系。在28天之中，获得的浸出量如图1-7所示。其最大浸出量是在NH_4^+浓度为300毫克/升。渡边等

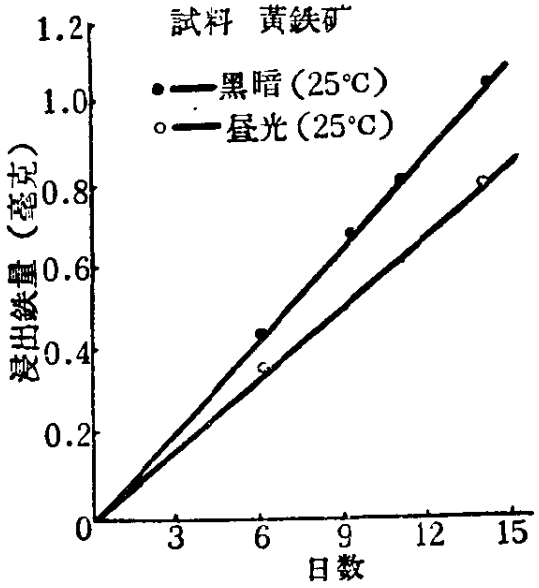


图 1-6 鉄氧化細菌对黄鉄矿浸出；黑暗与昼光中浸出量比較

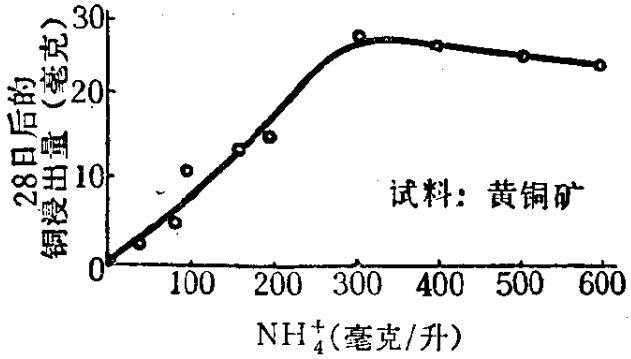


图 1-7 鉄氧化細菌对銅浸出量与NH_4^+浓度的关系

人用铁氧化细菌进行了同样的试验。培养五天表明：NH_4^+浓度在$(200\sim600)\times10^{-6}N$时细菌的增殖很显著。

6）培养方法的影响

图1-8是取黑矿20克为试料，加入150毫升的培养液，

用氧化硫杆菌进行浸出试验。表明了培养天数，pH 值变化与Cu^{2+}溶解量的关系。曲线 a 、 b 、 c 分别表示静置培养，振荡培养及无菌对照试验结果。类似的振荡效果别人也有报导。

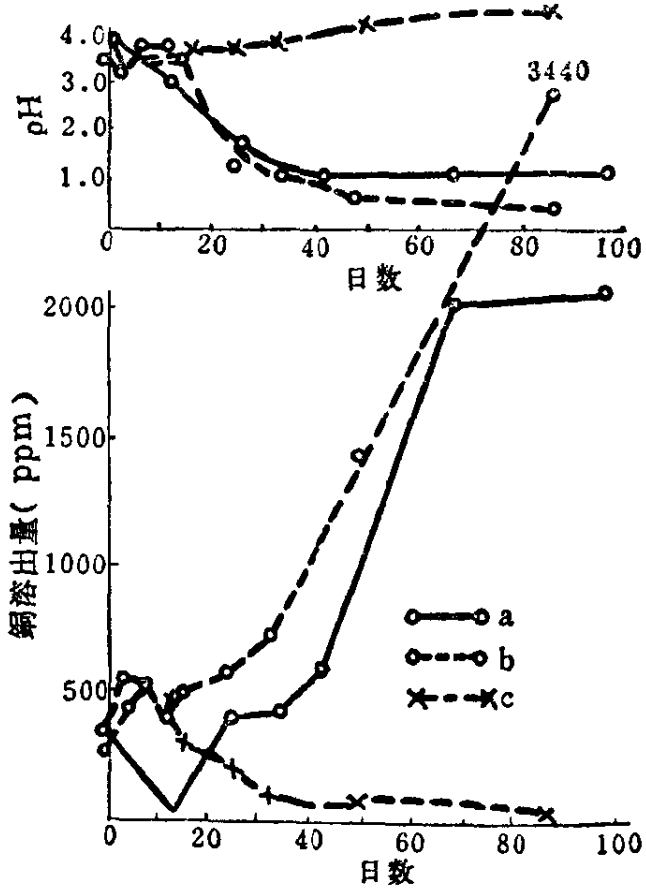


图 1-8　振荡培养、静置培养、无菌三条件对黑矿浸出的影响

7）加入元素硫的必要性

根据对硫氧化细菌的研究，知道这类细菌能氧化元素硫，以取得自己的能量，但在矿物中以硫化物形态存在的硫是不能被氧化的，不能作为能源。因此，在打算繁殖这类硫氧化细菌时，培养基中要加入元素硫。

8）对金属离子的适应性

在细菌浸出过程中，随着不断的浸出，溶液中的金属离子的浓度逐渐增高，为使细菌在这样的溶液中生长活动，要求细菌对金属离子有尽可能高的适应性。一般，细菌对金属离子的适应性，可通过逐步提高有关的金属离子浓度，连续几次移植培养，慢慢地加以提高。例如：有人用这种方法使最初只能适应锌浓度 150 毫克/升以下的细菌，得到具有 17 克/升适应性的菌种。此外，也有对铜成功地得到 12 克/升的适性菌。为供参考，这类菌对其他金属离子的适应性如下：铝 6.29 克/升、钙 4.975 克/升、镁 2.4 克/升、锰 3.28 克/升、钼 160 毫克/升。

6. 结束语——在细菌浸出中今后的问题（摘要）

以上概述了细菌浸出的研究，在结束本文时，愿就今后的问题发表一点意见。

细菌浸出今后的问题有两方面，第一，如何促其工业化。以上所述多系实验室内的结果。这种基础研究很重要，我们应该最大限度的利用其成果。第二，有关细菌浸出工业化应用的研究，应与上述基础研究同时并举，如何调整现有的自然条件，以创造使菌类有一个利于繁殖的最适环境是一个大问题。如何使细菌浸出普遍化，不局限于某个矿山；在浸出铜时铁消耗量大；如何采取措施研究更有效的沉淀方法等。

（譯自：細菌による鉱物や鉱石からの有用金属，
醱酵协会誌，1967，25，№4，1～10）

需要全本请访问 www.ertongbook.com