

生物技术 在

矿物加工中的应用

魏德洲 朱一民 李晓安 著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

生物技术在矿物加工中的应用

**Application of Biotechnology
in Minerals Engineering**

魏德洲 朱一民 李晓安 著

北 京

冶金工业出版社

2008

内 容 提 要

本书概述了资源微生物处理技术的发展历史、趋势以及与传统矿物加工方法的关系,同时介绍了相关的微生物学基础知识;系统介绍了目前处理矿产资源的主要微生物的种类和特性,以及微生物技术的工艺操作;详细介绍了微生物技术在处理铜矿、难处理金矿、铀矿、锰矿、镍矿、铅锌矿、钼矿、稀有金属矿中的应用及在煤炭脱硫、重金属吸附等具体矿物加工中的应用。

本书可作为矿物加工工程与环境工程专业的研究生教材,也可供从事该领域研究的科研人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

生物技术在矿物加工中的应用/魏德洲,朱一民,李晓安著.
—北京:冶金工业出版社,2008.5

ISBN 978-7-5024-4551-5

I. 生… II. ①魏… ②朱… ③李… III. 生物技术—应用—选矿 IV. TD9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 064082 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 宋 良 李 雪 美术编辑 李 心 版式设计 张 青

责任校对 刘 倩 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4551-5

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2008 年 5 月第 1 版,2008 年 5 月第 1 次印刷

148mm×210mm;7.5 印张;232 千字;226 页;1-3000 册

22.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号 (100711) 电话:(010) 65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

20 世纪 80 年代以来,随着生物技术的飞速发展,矿产资源的微生物处理技术越来越受到人们的重视,利用微生物处理贫、废矿石和难选冶矿石以及治理冶金行业环境污染的研究项目日益增加,新工艺的工业应用实例不断涌现。为了适应这一发展的需要,东北大学于 20 世纪 90 年代初开始为矿物加工工程学科的硕士研究生开设“资源微生物技术”课程,并于 1996 年出版了配套教材《资源微生物技术》(北京:冶金工业出版社,1996)。近年来,生物技术在矿物加工领域的应用又取得了长足的发展,为了满足学科建设和研究生教学的需要,作者在东北大学研究生院的大力支持下,在《资源微生物技术》的基础上,结合课题组的研究工作,吸纳国内外的最新研究成果,完成了本书的书稿。在撰写过程中,东北大学资源与微生物技术课题组的博士、硕士研究生帮助完成了大量的文字输入工作,东北大学研究生院为本书的出版提供了经费资助,作者在此一并向他们表示衷心感谢。

由于作者水平有限,书中难免存在缺点和错误,恳请读者指正。

作 者

2008 年 3 月于沈阳

目 录

第1章 绪论	1
1.1 矿物资源微生物处理技术的历史回顾	1
1.2 矿物资源微生物处理技术的研究及应用概况	6
1.3 矿物资源微生物处理技术的发展趋势	10
1.3.1 浸矿用微生物的能量代谢机理及菌种改良	10
1.3.2 矿物资源微生物技术的未来发展方向	11
参考文献	12
第2章 微生物学基础	17
2.1 概述	17
2.1.1 微生物的概念	17
2.1.2 微生物的分类和命名	18
2.1.3 微生物的共同特点及特性	19
2.2 原核微生物	20
2.2.1 细菌	20
2.2.2 放线菌	35
2.2.3 蓝绿细菌	36
2.3 微生物的生理	38
2.3.1 微生物的酶	38
2.3.2 微生物的营养	42
2.3.3 微生物的产能代谢	46
2.4 微生物的生长	48
2.4.1 微生物的生长繁殖	48
2.4.2 影响微生物生长的环境因素	51

第3章 矿物加工工程中几种常用的微生物	55
3.1 处理硫化物矿石的微生物	55
3.1.1 氧化亚铁硫杆菌	56
3.1.2 还原硫的细菌	70
3.1.3 无色硫细菌	71
3.1.4 光合自养硫细菌	72
3.1.5 其他种类的硫细菌	73
3.2 处理含锰矿石的微生物及其特性	74
3.2.1 氧化锰的微生物	74
3.2.2 还原锰的微生物	78
3.3 分解难溶磷酸盐的微生物	80
3.3.1 分解难溶磷酸盐的微生物种类	80
3.3.2 分解难溶磷酸盐的微生物特性	80
3.4 吸附和沉积重金属离子的一些微生物	81
第4章 微生物浸矿工艺及其影响因素	83
4.1 微生物浸矿工艺	83
4.1.1 微生物堆浸	83
4.1.2 微生物槽浸	84
4.1.3 微生物原位浸出	84
4.1.4 微生物搅拌浸出	85
4.2 微生物浸矿流程	86
4.3 微生物浸矿设备	87
4.3.1 微生物培养设备	87
4.3.2 微生物浸出剂的连续制备与再生设备	88
4.4 浸矿用微生物的连续培养	91
4.5 微生物浸出剂的再生与循环利用	93
4.6 微生物浸矿过程的影响因素	93
4.6.1 培养基组成	93
4.6.2 矿浆温度	95
4.6.3 矿浆 pH 值	95

4.6.4 金属及某些离子	99
4.6.5 固体浓度	100
4.6.6 光线	101
4.6.7 表面活性剂	101
4.6.8 通气量	102
4.6.9 催化离子	103
第5章 微生物技术在矿物加工工程中的应用	106
5.1 铜矿石的微生物浸出	106
5.1.1 微生物浸铜的基本反应	106
5.1.2 铜矿石微生物浸出的工艺流程	108
5.1.3 铜矿石微生物浸出的应用实例	110
5.2 难处理金矿石的微生物氧化预处理	116
5.2.1 难处理金矿石微生物氧化的试验研究新探索	117
5.2.2 微生物氧化难处理金矿石的作用机理	123
5.2.3 难处理金矿石微生物氧化浸出的工艺流程	124
5.2.4 难处理金矿石微生物氧化过程的影响因素及工 艺条件控制	127
5.2.5 难处理金矿石微生物氧化预处理的应用	134
5.3 铀矿石的微生物浸出	144
5.3.1 微生物浸出铀的工艺流程	144
5.3.2 铀矿石微生物浸出工艺的应用	145
5.4 锰矿石的微生物处理	149
5.4.1 概述	149
5.4.2 锰矿石的微生物富锰降磷机理	151
5.4.3 锰矿石的微生物浸出及氧化	152
5.5 其他矿石的微生物浸出	154
5.5.1 镍和钴矿石的微生物浸出	154
5.5.2 铅和锌矿石的微生物浸出	155
5.5.3 钼矿石的微生物浸出	156
5.5.4 稀有金属矿石的微生物浸出	157
参考文献	158

第 6 章 煤炭微生物脱硫	165
6.1 煤炭中硫的形态及形成	166
6.1.1 煤炭中硫的形态和特性	166
6.1.2 煤炭中硫的形成过程	167
6.2 煤炭脱硫微生物的种类及其生理特征	168
6.2.1 用于脱除煤炭中无机硫的菌种	169
6.2.2 用于脱除煤炭中有机硫的菌种	169
6.2.3 煤炭脱硫微生物的生理特征	169
6.3 煤炭微生物脱硫的方法及研究进展	170
6.3.1 煤炭微生物脱硫方法	170
6.3.2 煤炭微生物脱硫的研究进展	172
6.3.3 煤炭微生物浸出脱硫原理	174
6.3.4 煤炭微生物脱硫动力学	176
6.4 煤炭微生物预处理 - 浮选脱硫的影响因素	176
6.4.1 煤炭颗粒粒度对脱硫效果的影响	176
6.4.2 菌体细胞浓度对脱硫效果的影响	177
6.4.3 矿浆浓度对脱硫效果的影响	178
6.4.4 矿浆 pH 值对脱硫效果的影响	178
6.4.5 菌种驯化对脱硫效果的影响	179
6.4.6 预处理时间对脱硫效果的影响	180
6.5 煤炭脱硫效果的评定指标	181
参考文献	182
第 7 章 重金属离子的生物吸附	183
7.1 几种生物吸附剂的吸附效果	184
7.1.1 啤酒酵母菌对重金属离子的吸附	184
7.1.2 浮游球衣菌对重金属离子的吸附	194
7.1.3 沟戈登氏菌等对 Pb^{2+} 的吸附	199
7.1.4 废啤酒酵母菌对 Cd^{2+} 的吸附	200
7.1.5 苦味诺卡氏菌对重金属离子的吸附	203
7.1.6 草分枝杆菌对重金属离子的吸附	206

7.2 生物吸附重金属离子的作用机理	208
7.2.1 物理吸附	209
7.2.2 表面螯合作用	210
7.2.3 软硬酸碱理论	210
7.2.4 离子交换机理	211
7.2.5 生物酶的作用	213
7.2.6 吸附模型	213
7.3 生物吸附重金属离子的主要影响因素	215
7.3.1 pH 值的影响	215
7.3.2 温度的影响	216
7.3.3 共存离子的影响	216
参考文献	219

第1章 绪 论

微生物技术在矿物加工工程中的应用,可以说是随着矿业工程的不断发展,特别是特贫、特细或有害元素包裹型矿石的开发利用而问世的。自从浮选和磁选重选方法之后,于20世纪20年代在矿物加工领域的工业应用获得成功以后,许多种矿产资源的分选问题得到了合理解决。然而,贫、细、杂矿石的开发利用问题,却依然不断地向磁、重、浮3种常规的分选方法提出严峻的挑战,尤其是对于那些矿物共生关系特别密切或有用成分被有害元素或载体矿物所包裹的矿石,不仅3种常规分选方法力所不及,就是普通的化学浸出方法也往往无能为力。针对这一实际问题,从20世纪50年代起,一些学者又相继研究成功了焙烧浸出、热压浸出和微生物浸出3种特殊处理方法,这3种特殊工艺的工业实施,使矿物加工技术达到了一个新水平。尤其是微生物浸出工艺,因具有设备投资少、生产费用低、环境污染轻且容易治理等突出优点,而备受人们的青睐,已成为低品位硫化铜矿石、铀矿石和难处理金矿石的首选工艺。

当然,利用微生物技术处理矿产资源的工艺也并非尽善尽美,反应速度慢、生产流程长是这种工艺的突出缺点。它之所以能受到人们的重视,关键在于能用来处理那些用常规矿物加工方法无法处理或没有经济效益的矿产资源,尤其是对于那些特贫、特细或有用成分被包裹的矿石,采用微生物处理技术已显示出无与伦比的独特优势。

1.1 矿物资源微生物处理技术的历史回顾

中国是世界上最早采用微生物湿法冶金技术的国家。早在公元前2世纪,文献中就记载了用铁自硫酸铜溶液中置换铜的化学作用,而堆浸在当时已成为生产铜的普通做法。到了唐朝末年或五代时期,出现了从含硫酸铜矿坑水中提取铜的生产方法,称为“胆水浸铜”法。到北宋时期,该方法已成为铜的重要生产手段之一,当时有十一处矿场用这种方法生产铜,年产量达百万斤,占全国总产量的15%~25%。1094年,

北宋张甲撰在《浸铜要略》一书中写到，用“胆水浸铜”，“以铁投之，铜色立变”。这就是指用细菌法浸出铜以后，加铁就可以置换出海绵铜。

在欧洲，有记载的最早涉及细菌采矿活动的是 1670 年在西班牙的里奥廷托（Rio Tinto）矿，人们利用酸性矿坑水浸出含铜黄铁矿中的铜。

然而，在所有这些早期的生物冶金和采矿活动中，人们对浸出液中存在大量的微生物且发挥着重要的浸矿作用却一无所知。

客观地讲，有目的地将微生物技术应用于矿物加工生产过程的理论基础是地质微生物学和微生物地球化学。

人们首先认识到，在自然界中，微生物参与了碳、氮、硫、硅、铁、锰等多种元素的循环，从而使 67 种元素在自然界中的分布与微生物的作用密切相关，地球上许多种元素的迁移和矿床的形成都与微生物有着千丝万缕的联系。随着科学技术的发展，人们对这种关系的研究也不断深入，于是便形成了专门的学科——地质微生物学和微生物地球化学。

微生物成矿作用机理的研究成果，启发了人们对矿石微生物浸出工艺的思考。起初，一些从事矿物加工研究工作的学者注意到有些矿山利用酸性矿坑水从贫矿、废矿堆中浸出铜这一生产实用工艺，推断这类矿坑水中可能存在有某种微生物，于是便开始了矿石微生物处理技术的初期探索研究。

1922 年，Rudolf 等首次报道了铁、锌的硫化物矿石的细菌浸出。在这些研究中，他们使用了一种未鉴定的能氧化铁和硫的自养土壤细菌。当时他们就提出了一种观点，认为生物浸出可能是从低品位硫化矿物中提取金属的一种经济的方法。遗憾的是，他们的研究没有继续开展下去，在其后的 25 年间也无人涉足类似的工作。直到 1947 年，柯尔默（Colmer）首次发现酸性矿坑水中含有一种可以将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的细菌，认为这种细菌在铜的浸出过程中或矿坑水的进一步酸化过程中起着重要作用。此后，坦波尔（Temple）和幸凯尔（Hinkle）于 1951 年从煤矿的酸性矿坑水中首次分离出一种能氧化金属硫化物的细菌。同年，柯尔默和坦波尔将这种细菌命名为氧化亚铁硫杆菌（*Thiobacillus ferrooxidans*）。3 年后，布莱涅（Bulyner）等人在从废铜矿石堆流出的酸性水中也分离出了氧化亚铁硫杆菌。

用氧化亚铁硫杆菌在实验室中对铜的硫化物矿石进行的浸出实验结果表明,这种细菌对金属硫化物矿物具有明显的氧化作用。基于这些研究结果,美国肯尼柯特(Kennecott)铜矿公司率先利用氧化亚铁硫杆菌进行渗滤浸出含铜硫化物矿石的工业应用试验研究。试验工作进行得非常顺利,不久这种新型的微生物浸铜工艺即在肯尼柯特铜矿公司所属的犹他(Utah)矿获得成功应用,并于1958年申请到了这项技术的专利。这是矿物微生物技术发展历史上获得的第一项技术专利,有力地推动了资源微生物技术的发展。

世界上第一例利用微生物浸出铀矿石的工业应用,于20世纪50年代初期出现在葡萄牙。葡萄牙的镭公司从1953年开始进行铀矿石自然浸出的试验研究。该公司的科技人员利用铀矿石中伴生或人为添加的黄铁矿,在酸性矿坑水和空气的作用下产生 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} ,使铀以 UO_2^{2+} 的形式从矿石中溶解出来。在1956年召开的第二届国际和平利用原子能会议上,他们发表了题为《铀的自然浸出方法》的研究报告。此后,葡萄牙的一些公司又利用这种方法开发出了铀矿石的自然浸出工艺,用于从中、小型矿山产出的铀矿石中回收铀。显然,这种铀矿石的浸出工艺并不完全是一个自然过程,而是一个有氧化亚铁硫杆菌参与的微生物浸出过程,只是由于受科学技术发展水平的制约,当时没有被人们所认识。

自从美国获得了微生物浸铜技术的专利以后,人们将葡萄牙的铀矿石自然浸出工艺与之联系起来,勾画出了金属硫化物矿石微生物浸出技术的框架,于是在世界范围内掀起了一个利用微生物浸出贫硫化物矿石的研究热潮,许多国家相继开展了用细菌浸出法从贫矿、废矿及表外矿石中回收铜和铀的研究工作。这一新技术自20世纪60年代起开始用于工业生产。据统计,美国当时利用微生物堆浸工艺从贫、废铜矿石中回收铜的矿山达十多个,产铜量约占美国铜产量的10%。

由于细菌浸出工艺处理贫硫化物铜矿石的生产成本仅为传统工艺的三分之一(包括选矿和冶炼),因而继美国之后,1964年苏联在俄罗斯的第二大铜矿建成了微生物堆浸工艺处理场,处理低品位表外矿石。

与此同时,铀矿石的微生物浸出工艺也得到了迅速发展。加拿大的伊利奥特湖地区是世界上有名的铀产地,位于这一地区的斯坦洛克矿,从1964年起在采空区利用微生物浸出坑道中残存的铀,平均每月回收

U_3O_8 6800 kg 以上, 占当时全矿总产量的 7%。其他产铀国家(如美国、南非、苏联、澳大利亚、法国等)也在不同程度上利用微生物浸出一些贫矿石中的铀, 并获得了可观的经济效益。

中国将微生物技术用于矿物工程的研究工作始于 20 世纪 60 年代, 东北工学院(现东北大学)采矿工程专业的一名研究生在导师的指导下, 于 1964 年前后进行了微生物浸出安徽铜官山铜矿残存矿柱中金属铜的试验研究。与此同时, 中国科学院微生物研究所也利用氧化亚铁硫杆菌对高砷金矿石进行了氧化预处理研究。

到了 20 世纪 80 年代, 东北大学又在成矿过程研究中, 系统地研究了硫酸盐的微生物还原机理和金属硫化物矿床的微生物氧化机理, 并将这些研究结果移植到高砷金矿石的氧化预处理研究中。

1980 年, 中国科学院微生物研究所对广西平南县六岭金矿的含砷浮选金精矿进行了研究, 细菌氧化的脱砷率可达 70% ~ 80%, 脱砷后金的浸出率为 87%。

进入 20 世纪 90 年代以后, 中国科学院过程工程研究所、吉林冶金研究院、武汉化工学院、中南工业大学、沈阳黄金学院等单位也相继开展了这方面的研究工作。与此同时, 东北大学还开始了高磷碳酸锰矿石的微生物氧化富锰脱磷研究, 并首次从锰矿坑水中分离出了两种能够氧化锰的微生物。

1993 年, 吉林冶金研究院完成了南岔金矿细菌预氧化试验, 经 4 ~ 5 d 的细菌氧化处理后, 使金的氰化浸出率由 37% 提高到 96%, 并于 1996 年在南岔金矿完成了工业试验。

2000 年, 烟台黄金冶炼厂建成了我国第一个处理含砷金精矿的生物预氧化氰化浸金生产厂。此后, 莱州、丹东等地又相继建成了工艺类似的生产厂。

在铜的生物提取专利技术方面, Zhang Yi (1998) 等人在“通过生物浸出从硫化物矿石中提取铜的处理方法”中, 介绍了从含铜硫化物矿石做堆到细菌浸出液的萃取分离和电积全流程的工艺技术概况。

20 世纪 90 年代中后期, 低品位铜矿生物提取工艺在江西铜业公司德兴铜矿成功用于工业生产, 并建成了年产 2000 t 电解铜的堆浸厂; 同时, 在福建紫金山建成了 1000 t 级的生物提铜堆浸厂。另外, 由北京有色金属研究总院与福建紫金山矿业有限公司共同承担的国家十五攻关项

目“生物冶金技术工程化”完成后,将在福建紫金山建成 10000 t 级的生物提铜堆浸厂。

20 世纪末和 21 世纪初,微生物技术在矿物加工中的应用研究更加活跃。1996 年, Fan Shoulong 等人在“微生物预氧化金矿的堆浸技术及细菌培养装置”的专利中,详细介绍了微生物预氧化氰化浸金的过程:(1) 矿石破碎;(2) 堆的构建;(3) 硫酸溶液喷堆;(4) 氧化亚铁硫杆菌氧化准备;(5) 细菌喷淋预氧化;(6) 氢氧化钠中和;(7) 氰化浸出;(8) 活性炭吸附;(9) 载金活性炭处理。此后, Lindstrom、Borje (2000) 等人报道了“两步法生物浸出含砷载金硫化物矿石”,其过程是:(1) 低 pH 值、低矿浆浓度、室温下用中温菌种和中等嗜高温菌种脱砷;(2) 低砷矿渣在增高的 pH 值、60 ~ 65℃ 的条件下,用嗜高温菌种——金属硫化叶菌处理。

在铜的生物提取专利技术方面, Kohr、William J. (2000) 等人在“用高温菌种处理黄铜矿精矿的生物堆浸技术”中,介绍了针对含铜硫化物精矿的生物堆浸工艺。Winby、Richard (2000) 等人在“从黄铜矿或其他硫化物矿物中回收铜的生物处理”中,介绍了不同微生物对铜和铁的生物氧化、浸出液的萃取分离和萃余液的循环浸出等过程。在其他硫化物矿石生物提取方面, Lizamz、Hector M. (2000) 等人申请了“锌的选择性生物浸出”技术专利,该技术可利用能氧化铁和硫的细菌,从含锌硫化物矿石原矿或浮选尾矿中浸出锌。Basson、Petrus (2001) 等人开发了“生物浸出和电积从复杂硫化物矿石中回收锌的技术”,该项技术包括四个过程:(1) 生物浸出精矿,破坏矿相结构;(2) 注入富含氧气的空气和少量二氧化碳;(3) 通过堆浸从固渣中回收锌;(4) 浸出液萃取。Dew 和 David William (2001) 等人报道了“通过循环生物浸出从浮选精矿中回收镍和铜”的技术专利,其核心是首先用嗜高温菌种在高温下浸出黄铜矿精矿,其次用嗜中温菌种在中温下浸出镍。同年,他们还申请了“通过生物浸出从载镍硫化物矿石中回收镍”的技术专利。2002 年, BHP Billition 公司和智利的 Codelco 公司应用嗜酸耐热菌处理含铜精矿,将生物浸出铜精矿的技术用于工业化生产,计划年产阴极铜 2 万 t,实现铜浸出率和硫酸化率均高于 95%。澳大利亚 Titan 公司开发的 Bioheap 技术,用于处理低品位铜镍硫化物矿石,于 2002 年成功完成了工业试验,年平均镍浸出率达 90% 以上,铜

浸出率 88% 以上。

1.2 矿物资源微生物处理技术的研究及应用概况

近 20 年来, 矿产资源微生物技术逐渐成为湿法冶金领域的热门研究课题, 研究人员对浸矿用微生物的分离和鉴定、微生物浸出工艺、浸出动力学及浸出机理等都进行了广泛深入的研究, 提出了微生物浸出的直接作用、间接作用和电化学作用机理。与此同时, 浸矿用微生物的种类也不断增多, 除了人们通常熟知的自养菌外, 还对有浸矿作用的异养菌、真菌等进行了系统研究。用微生物浸出的金属种类已拓展到铜、铀、镍、钴、锌、锰、金、银等十多种有色金属、贵金属和一些稀有金属。目前, 矿物微生物技术已逐渐成为一个新的科学分支, 研究领域日益扩大, 既包括用微生物从矿石中提取金属, 也包括借助于微生物的作用从矿石中除去用其他工艺方法提取金属时的干扰成分, 甚至还包括利用微生物对矿物加工过程产生的污水进行处理。

在工业生产上, 微生物浸出技术目前主要用于提取铜、铀和难处理金矿石的氧化预处理, 作业形式包括堆浸、原位浸出、槽浸和搅拌浸出 4 种。

迄今为止, 矿产资源微生物技术在工业生产中应用最多的是回收铜, 所处理的矿石绝大部分是贫矿、废矿或表外矿, 矿石中的铜品位一般低于 0.05%。由于微生物浸铜工艺的生产成本低廉, 才使得这部分废弃矿石得以利用。因此, 低品位铜矿石的微生物堆浸工艺目前具有很大的吸引力, 对许多老铜矿山的深度开发起着极其重要的作用。

其次是难处理金矿石的微生物氧化预处理工艺。这类难处理金矿石主要是因为金的嵌布粒度极细且被其载体矿物 (如黄铁矿、砷黄铁矿、毒砂等) 包裹, 浸出剂无法与金接触所致。利用微生物对这类金矿石进行氧化预处理, 可以将硫化物矿物包裹层破坏, 使浸出剂得以与金颗粒接触, 从而提高金的氰化浸出率。由于利用微生物进行硫化物矿物氧化的生产成本低、投资少且不污染环境, 所以这种工艺被普遍认为是一种很有发展前途的新技术。截至目前, 世界上已建成了 20 多个不同规模的高砷金矿石的微生物氧化-氰化提金试验厂和生产厂, 其中位于加纳的一个最大规模的生产厂, 日处理浮选精矿达 1000 t。

就微生物浸出速度而言, 通过多方面的研究, 已使其得到了大幅度

提高。目前黄铜矿的微生物槽浸速度已达到 $800 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 以上。为了缩短金矿石的细菌氧化周期,英国的戴维麦基 (Davy McKee) 公司与加的夫大学理工学院合作,研究成功了一种新的微生物浸出工艺。这种工艺将微生物繁殖和金矿石的氧化过程分开进行,从而避免了两个过程所需要的最佳工艺条件之间发生矛盾,使金矿石的氧化脱砷周期由 $7 \sim 10 \text{ d}$ 缩短到 $3 \sim 4 \text{ d}$ 。

与此同时,为了克服金属硫化物矿物氧化过程中释放出的热量对微生物的浸矿过程产生不利影响,近年来,一些研究者在设法提高氧化亚铁硫杆菌耐热性的同时,又分离、培育出了一种嗜热硫杆菌和一种中等耐热菌,前者可耐 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 的高温,后者是混合培养菌,可耐 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 的温度。试验结果表明,处理高砷、高硫金矿石时,这两种菌的作用效果均优于氧化亚铁硫杆菌。

此外,为了进一步加快微生物的浸出速度,最近又有人利用某些金属离子 (如 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ag^+ 等) 作催化剂来加快微生物氧化的反应速度,取得了很好的效果。研究者认为,这些金属离子之所以能催化金属硫化物矿物的氧化反应,主要是由于它们取代了矿物颗粒表面硫化物晶格中原来的金属离子 (如 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等),从而提高了硫化物矿物的导电性,加快了硫化物矿物的电化学氧化反应速度。

在机理研究方面,人们根据氧化亚铁硫杆菌等能从硫化物矿物中浸出金属这一现象,提出了细菌浸出的直接作用和间接作用机理。直接作用指附着在矿物颗粒表面的细菌直接催化矿物氧化分解,从中得到能源和其他营养元素。间接作用指依靠细菌的代谢产物——硫酸铁的氧化作用,细菌间接地从硫化物矿物的氧化过程中获得生长所需的能源。在微生物催化的硫化物矿物氧化过程中,所涉及的化学反应主要有:



有些研究者把依靠细菌参与的氧化反应都当成是直接作用,如认为化学反应方程式 (1-3) 和 (1-4) 也是直接作用,而仅把三价铁的化学氧化反应式 (1-2) 认为是间接作用,这样在描述矿物浸出机理时,容易引起概念混淆。我们在此只以矿物为对象,以氧化方式来区分

直接作用和间接作用, 化学反应方程式 (1-3) 和 (1-4) 归类至间接作用, 主要是实现氧化剂的再生和循环利用。这样一来, 无论是直接作用还是间接作用, 都必须有细菌存在。

黄铁矿和黄铜矿是细菌浸出比较困难的两种硫化物矿物, 其浸出过程的作用机理在整个硫化物矿物细菌浸出机理中也是最关键的, 因此关于它们的研究报道比较多, 争议也较多。一般通过细菌的吸附研究、表面分析及模拟实验来研究硫化物矿物细菌浸出的直接作用和间接作用机理。

细菌吸附是直接作用发生的第一步。K. S. N. Murthy 和 K. A. Natarajan 等人研究了细菌浸出率与细菌吸附量的关系, 表明增加细菌吸附量促进了铁的溶解。M. I. Sampson 等人用氧化亚铁硫杆菌和中等嗜温菌——嗜温氧化硫硫杆菌 (*Sulfobacillus thermosulfido-oxidans*), 研究了不同培养条件下, 微生物在矿物表面的吸附情况。结果表明, 嗜温细菌具有更大的吸附活性, 这一结果与细菌浸出的结果一致。

关于细菌吸附后的直接作用机理, 人们普遍接受的是酶催化作用以及 Jordan (1993) 提出的电化学作用。K. A. Third 等人的研究表明, 黄铜矿的浸出率与浸出液中的氧化还原电位 (E_h) 密切相关, 氧化还原电位对浸出过程的影响比细菌数量或活性的影响更显著。当细菌浸出液中 Fe^{2+} 的浓度达到 0.1 mol/L 时, 可以明显提高浸出速度; 而当浸出液中 Fe^{3+} 的浓度达到 0.1 mol/L 时, 却使细菌浸出受到显著抑制, 因此细菌的促进作用仅当电化学条件有利时才发生。虽然细菌作用在硫化物矿物表面的电化学过程仍未完全弄清, 但已证明细菌吸附到矿物表面, 趋向于改变电极电位, 通过氧化 S^{2-} 和 Fe^{2+} 极化矿物表面。细菌吸附作用虽然其机理还没有完全弄清, 但是大量的试验结果表明, 细菌与矿物表面的互相作用与物理和生物化学参数密切相关。

研究表明, 细菌通过多种途径吸附到矿物表面: 黏液的分泌 (Golovacheva, 1978); 蛋白质受体 (Sakamota et al., 1989, Ohumra and Blake, 1997); 物理吸附 (Takakuwa et al., 1979) 等。Renato Arredondo 等人通过试验证明, 嗜酸细菌表面的脂多糖和外层膜蛋白在物理吸附中起着重要的作用。

细菌浸出硫化物矿物的作用机理是研究者极其关心的问题, 进行的研究工作非常多, 其中一些研究者通过不同模拟实验条件下金属浸出量