

KUANGYEWEISHENGWUYUYUYOUTONGJINDENGXIJUNJINCHU

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

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 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

☐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

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 $145 \times 10^4 \text{ kg}$,产铜占当时总产量的 15% ~ 25%,仅江西铅山铜采矿场就年产 $19 \times 10^4 \text{ kg}$,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 Rio Tinto 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^{3+} 而溶解出来,这是率先浸铀的例子。1954 年布莱涅(Buynner)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湖水冶厂的回收率,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、镉、铟和铈等扩大。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 $113\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温 and $1\ 000$ 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 $60\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温(一般浸矿细菌最适宜温度为 $30\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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($\text{pH}\ 8\sim 10$)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 $0.2\mu\text{m}$ 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。

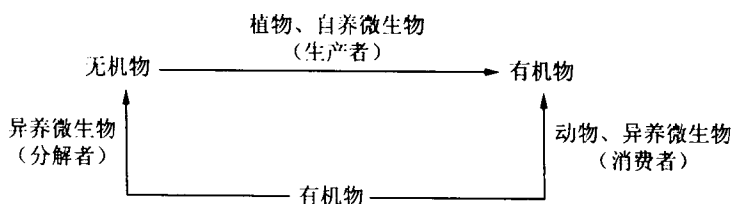


图2-1 生物在物质循环中的作用

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。

微生物之所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 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 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。真菌有自养型和厌氧型,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)

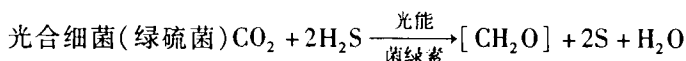
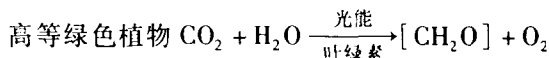
两大类;根据能量来源再将其分为光能营养型(利用日光能)及化能营养型(利用无机或有机物氧化作用所产生的化学能)两大类。

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。

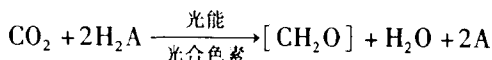
一、光能自养型

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。



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



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:

