

综合评述

微生物浸金的研究现状与展望

刘升明^{1,3}, 王淀佐², 孙体昌¹, 陈景河³

(1. 北京科技大学, 北京 100083 2. 中国工程院, 北京 100038 ;

2. 福建紫金矿业股份有限公司, 福建 上杭 364200)

摘要 阐述了目前国内外微生物浸出技术在金矿石中的若干最新进展,包括浸出基础研究、浸出设备的研制、微生物浸金的工程化等,并提出了一些分析建议。

关键词 微生物浸出;金;进展

中图分类号 TF111.3 **文献标识码** A **文章编号** 1000-6532(2004)06-0024-05

1 前言

自氧化亚铁硫杆菌从矿山酸性矿坑水中分离、鉴定及证实其浸矿生物化学作用以来(1947, Colmer, Hinkle, U. S.),人们已经认识到,与其他预氧化工艺相比,微生物浸出由于其生产成本低、投资少、工艺流程短、设备简单、能处理复杂多金属矿物、对环境影响小等优点,给此法的广泛应用带来了希望。鉴于传统火法冶金的缺陷,美国国家研究委员会(NRC)2001年的研究报告认为,在未来20年,美国矿业最重要的革新,将是采用湿法冶金工艺。行业专家认为生物冶金可望在湿法冶金中起到更大作用^[1]。针对我国矿产资源的特点,卢寿慈认为矿石的微生物浸出是几个具有重要发展潜力的矿物加工新技术之一。这些技术的应用,可较大程度地缓解矿物加工业目前受到的“经济—能源—环境”三角的严酷扼制,使我国的难选矿产资源得到充分、合理的利用。

迄今为止,科学工作者对于生物冶金中的微生物及生物浸出过程的机理展开了大量基础研究工作,围绕具体矿石开展了许多工艺研究,结合工程实际应用开展了生物反应器研究,生物冶金技术已在铜、铀、金的提取上实现了工业应用。

2 微生物浸金的研究现状

2.1 浸矿微生物及基础研究

生物浸出包括两个方面,其一是生物制剂直接浸金,其二是生物预氧化—氰化浸金。生物制剂直接浸金基于氨基酸、肽、核酸素等对金有一定的溶解作用,一般采用生物制品的水解改性剂及微生物发酵产物浸金。尽管生物制剂直接浸金作为继硫脲法后的又一无毒浸金法,而受到世界广泛关注,但是在进一步降低生物制剂成本和完善使用条件方面,仍然需要深入研究。从工程化的可能性角度来看,生物预氧化—氰化浸金是目前最主流的方法。

收稿日期 2004-01-15

作者简介 刘升明(1964—),男,博士研究生,教授级高工,福建紫金矿业股份有限公司矿冶研究院常务副院长。 万方数据

(1) 浸矿微生物生长条件与测试技术

通过考察温度、初始 pH 值、通氧量、各种金属离子等因素对细菌生长量及细菌活性的影响,从而得到浸矿细菌的最佳生长条件。表面活性剂和催化离子对细菌浸矿的影响也受到关注。氧化亚铁硫杆菌生长量的染色测定法,氧化亚铁硫杆菌显微镜直接计数法的改进以及测定氧化性的快速方法为浸矿微生物生长过程的研究提供了有效工具。

(2) 浸矿微生物动力学

浸矿微生物动力学主要有细菌生长底物(亚铁离子和硫化矿)氧化动力学及浸矿微生物生长动力学。鉴于氧化亚铁硫杆菌已经获得广泛应用,氧化亚铁硫杆菌生长动力学研究有助于了解微生物的浸矿机理和对矿物的作用方式,同时有助于反应器的设计与过程控制。

近年来氧化亚铁硫杆菌生长动力学研究的主要方面,包括各种细菌生长试验的研究;电化学还原 Fe^{3+} 控制 T_F 菌的对数生长期研究;生长和吸附的研究;数学模型描述等。

未来动力学的可能方向,是着重研究从亚铁离子对细菌生长的影响,从细菌中的酶氧化亚铁机理入手,从能量消耗角度及新陈代谢方面建立模型^[2]。

(3) 浸矿微生物代谢机理与浸矿机理

目前已经发现多种参与氧化亚铁硫杆菌电子传递链的功能成分,如硫代硫酸氧化酶,并提出了多种铁氧化、硫氧化呼吸链模式。氧化亚铁硫杆菌铁氧化系统中绝大部分功能成分已经得到了鉴定,它主要包括一个 92kD 的外膜蛋白,一个被称为铁质兰素的小兰铜蛋白(Rusticyannin),许多 c 和 a 型细胞色素及铁(Ⅱ)氧化酶等。在氧化亚铁硫杆菌中,关于元素硫的氧化已经证实存在两种机制。其一为在硫基础盐培养基中有氧生长时,硫氧化以氧为最终电子受体。其二为在铁基础盐培养基中厌氧生长时,它利用三个酶(即硫化氢— Fe^{3+} 氧化还原酶、亚硫酸— Fe^{3+} 氧

化还原酶及铁(Ⅱ)氧化酶),共同将元素硫氧化为硫酸,其中硫化氢— Fe^{3+} 氧化还原酶以 Fe^{3+} 为最终电子受体^[3]。关于微生物的浸矿机理,已经有王淀佐、阮仁满、李宏熙、方兆珩、杨显万、路殿坤等人的分析文献。倾向性的机理为细菌直接作用、细菌间接作用、电化学三种。对于某个具体生物浸矿过程,究竟何种机理起作用,不能一概而论。

(4) 浸矿微生物的选育

当重金属离子、卤素离子浓度超过一定值时,将抑制细菌生长,甚至造成细菌的死亡。为了解决这一问题,希望采用传统的驯化、诱变育种或者遗传工程方法改良菌种获得适应能力强、氧化活性高并能够大规模应用的高效工程菌。已经报道采用紫外线、激光、微波等诱变剂对氧化亚铁硫杆菌进行诱变,提高了其对重金属离子的耐受力。郭爱莲、孙先锋、朱宏莉等对适合氧化亚铁硫杆菌特点的诱变方法进行了研究,把菌体制成无铁细胞悬液进行小剂量、多次数的诱变。氧化亚铁硫杆菌菌株 S_1 经多次紫外线和激光照射,并结合逐级驯化处理,最终选育出了优良耐砷菌株 S_x ,它能在含 $11\text{g/LAs}_2\text{O}_3$ 的环境中生长,比出发菌株的 0.7g/L 提高了近 14.7 倍。用该菌株进行浸矿的实验结果表明:浸矿能力良好,在同样是 10% 接种量时,浸出时间比出发菌缩短了一天,并且砷元素的浸出率由原先的 76% 提高至 85.7%^[4]。

(5) 高温浸矿微生物的研究

常规微生物浸出有不足之处,比如反应时间长,微生物耐热性较差,易受重金属的干扰等,在一定程度上限制了它在工业上的应用。为此人们想方设法寻找解决这些问题的办法,采用极度嗜热菌改善浸出动力学的性能,受到了普遍关注,但是目前极度嗜热菌的研究以金矿为对象尚少。

Gericke M 采用极度嗜热菌浸出铜硫化矿精矿(1999 年),结果表明,在控制氧化还原电位的情况下,可以提高铜浸出速率,缩短

浸出时间。赵月峰、方兆珩考察了极度嗜热菌在摇瓶中浸出金川镍铜硫化矿的工艺条件及添加物对浸出过程的影响。结果表明,初始 pH1.2 ~ 1.6、细菌接种量 10% ~ 20%、低矿浆浓度、细矿石粒度 ($-48\mu\text{m}$) 有利于浸出过程的进行,在 68°C 、初始 pH1.6、接种量 10%、矿浆浓度 5% 条件下,4.5d 后镍和铜可分别浸出 99.78% 和 86.30%; 添加酵母 (0.005% ~ 0.02%) 及硫酸铁 (1 ~ 5g/L) 可强化镍和铜的浸出。邹平、杨家明、周兴龙等从云南某温泉区采集的高温水样中分离出嗜热嗜酸菌,对原生硫化铜矿进行氧化浸出。嗜热嗜酸菌细胞呈球形或椭圆形,有细胞壁,直径 $0.6 \sim 0.9\mu\text{m}$,革兰氏阴性,好氧,以 CO_2 为碳源,能在改良的无机盐培养基中生长繁殖,添加酵母汁等有机物不能刺激其生长。嗜热嗜酸菌能氧化元素硫和黄铁矿中的铁,并将其作为能源物质,但不能氧化硫酸亚铁中的 Fe^{2+} 。氧化浸出的最适温度 65°C ,最适 pH2.0。对 $-90\mu\text{m}$ 低品位硫化铜矿粉,矿浆浓度 10%,搅拌浸出 12d,嗜热嗜酸菌对总铜的浸出率为 97.00%,而中温氧化亚铁硫杆菌为 32.43%。浸渣的物相分析表明,嗜热嗜酸菌对原生铜矿的浸出率高达 97.05%,而对照组仅能浸出 15.43%。徐晓春、孙雪南、阮仁满等以从 ($50 \sim 60^\circ\text{C}$) 酸性温泉中采集的菌为选育对象,研究确定浸矿高温菌初筛、复筛的方法后,用该方法获得高温浸矿菌 retech - Y。通过生理生化的研究鉴定,rettech - Y 为兼性异养菌,此高温菌的最适生长条件为:FeTSBO 培养基, pH1.60, Fe^{2+} 含量 90mmol/L ,最适温度为 60°C ,最适生长周期为 24h, Fe^{2+} 氧化率为 100%,菌数为 7×10^7 个/mL。

2.2 生物浸出反应器研究

微生物浸出工艺设备通常是专用设备,包括微生物培养槽、微生物浸出设备与氧化再生设备等。其中微生物浸出设备最为重要。但是,总的来说,微生物浸出设备的研究

较为薄弱,国内的专门研究基本没有,一定程度影响微生物浸出技术的广泛和更大规模的应用。传统的微生物浸出设备是搅拌槽式反应器 (STR) 和气升式反应器 (ALR)。为了改善微生物浸矿效率,国外出现了一些新的设备。例如长槽鼓气式生物浸出设备,澳大利亚的低能耗生物浸出设备,倾斜式生物浸出设备以及转筒式生物浸出设备^[5]。此外,伊尔库茨克稀有金属研究院最近研制了一种专用设备——生物浸出脉动柱。这种设备在动力消耗方面符合生物化学过程的特性,并保证充入矿浆空气中氧的最大利用率。由实验结果可知,脉动柱是用于微生物浸出过程最成功的设备^[6]。

为了缩短微生物浸出周期,改善浸出效率,Karamanev D、Margaritis A 在浸出槽中用夹有硫化物的无纺布隔成两个区域,中部搅拌,夹有硫化物的无纺布适宜细菌氧化,据称与常规搅拌设备相比,氧化速度提高 2.5 倍,可以处理浓度 40% 矿浆^[7]。英国的戴维麦吉有限公司和加的夫理工学院联合进行了研究,提出分离器 - 发生器的概念设备。该设计的中心思想是将微生物繁殖和矿物氧化两个过程分开,这样可以避开两个过程的相互矛盾。在此设计中,用一个单独的设备来培养微生物。从发生器产生的生化溶液用泵输往浸出槽,进行硫化矿预氧化处理。由微生物发生器排出的溶液,微生物浓度很高,其 $\text{pH} \approx 1.5$, $\rho(\text{Fe}^{3+}) = 10\text{g/L}$,还原电位大于 500mV。用此含菌高铁溶液氧化处理某难浸金矿,金的氰化浸出率可由 40% ~ 60% 提高到 90% 左右,氧化时间由 7 ~ 10d 缩短至 3 ~ 5d,矿浆浓度由 10% 提高到 20%。

2.3 工程化进展

目前,国内外已建 20 余家生物冶金工厂,其中包括中国已经投入商业运营的两座铜生物冶金厂(江西德兴,1981 ~ 1992 年 福建紫金山,2000 ~ 2002 年)以及两座金精矿生物冶金工厂(山东烟台,1999 ~ 2000 年,山

东莱州,2001年),近期福建紫金矿业股份有限公司正在建设年生产能力10000t阴极铜的铜生物冶金工厂。河南省岩矿测试中心进行了金矿微生物预氧化的实验室扩大试验,采用混汞后的浮选精矿,规模为230kg/d,经微生物氧化8~10d后,金的浸出率由直接氧化时的57%~58%提高到92.31%,回收率大于90%。1994年我国陕西地勘局第三地质队及其堆浸中心,在陕西双王金矿九坪沟矿段进行了首次2000t级工业规模微生物预氧化堆浸试验。根据该矿含金矿物被黄铁矿等矿物包裹而难浸的特性及当地气候条件,建立了相应的高效活性微生物培养室和设备等,矿石经52d微生物氧化后,堆浸金回收率比常规堆浸提高32%,各项技术指标和经济指标均达到或超过设计要求,试验取得了圆满成功,该项微生物预氧化堆浸提金工艺及其所用的微生物放大培养装置已获国家专利。2002年福建紫金矿业股份有限公司在安徽贵池进行了1000t级原生矿工业规模微生物预氧化堆浸试验。Geobiotics公司在纽蒙特大规模应用的包附堆浸工艺,据称在经济上具有一定的竞争力^[8~9]。

3 展 望

1. 对浸矿微生物生长条件的研究有必要更加广泛深入地进行。主要原因在于矿石性质的千差万别,这与众多行业以标准的原料、同一条件、在同一机器上生产出同样的产品不一样^[10]。不同的矿石性质,必然要求进行针对性的研究。通过考察相关因素对细菌生长量及细菌活性的影响,从而得到浸矿细菌的最佳生长条件。

2. 采用多种手段选育浸矿微生物,是微生物浸矿技术的重要发展方向。包括借助于已经取得巨大进展的分子生物学手段改良浸矿微生物种群,提高其生长和氧化矿石的速度。针对氧化亚铁硫杆菌以及其他可浸矿细菌,选择合适的克隆载体、合适的筛选标记以

及将DNA导入细胞的有效方法等,均是具有意义的基础工作。通过将外源基因导入浸矿微生物,改良其现有性状或者增加新的性状,或者将浸矿微生物的特有基因导入生长速度快、耐高温的菌种,将有可能产生出新的高效菌株。

3. 采用极度嗜热菌浸出铜硫化矿,可以提高铜浸出速率,缩短浸出时间。高温浸矿微生物的研究显示了改善浸出动力学性能的前景,有可能避免常规微生物浸出的不足之处,比如反应时间长,微生物耐热性较差,易受重金属的干扰等。但是目前极度嗜热菌的研究以金矿为对象尚少。因此筛选适用的嗜热菌,采用其浸出难处理金矿,对于难处理金矿微生物浸矿技术的发展,必将具有重要的推动作用。

4. 过去数十年的经验表明,目前广泛采用的微生物浸矿反应器存在着局限性。这主要在于自身结构和操作模式的缺陷,造成氧的传质系数低和搅动矿浆的高剪切力以及放大的准确性低。高的氧的传质速率、有效而柔和的混合、低停留时间和低单位能耗受到越来越多的注意。在较好的微生物浸矿反应器中,高效的浸出反应与细菌的较高生长速度有关。基础理论包括传热、传质、动量传输、细菌的生长动力学以及浸出动力学方面的深入研究将有助于推出高效的浸出反应器。值得注意的是,国内在微生物浸矿反应器的自主设计方面尚属空白,此状况应该而且必须改变,以便适应我国微生物浸矿的发展需要。

5. 微生物浸出已经展现了蓬勃发展的前景,国内外已经具有一定的实践经验。根据我国矿产资源贫细杂的特点,为了缓解矿物加工业目前受到的“经济—能源—环境”三角的严酷扼制,有必要加大中间试验的力度,加快具体矿石的微生物浸出技术工程化进程,提高我国难选冶金矿资源的利用水平。

参考文献:

粉石英表面改性及效果评价

林金辉, 李金涛

(成都理工大学材料科学与工程系, 四川 成都 610059)

摘要 介绍了粉石英的改性工艺、效果评价及改性技术研究动向,重点论述了改性工艺中各条件对改性效果的影响及效果评价的主要指标。

关键词 粉石英;改性工艺;效果评价;研究进展

中图分类号 TF123.9 **文献标识码** A **文章编号** 1000-6532(2004)06-0028-05

粉石英矿是一种天然产出的粉状石英矿物,是由微晶质的石英岩风化形成的一种新

- [1] 王淀佐. 生物工程与矿物提取技术[A]. 1998 中国科学技术前沿(中国工程院版)[M]. 北京:高等教育出版社,1999 155.
- [2] 王康林,王以明,汪模辉,等. 浸矿细菌生长动力学研究进展[J]. 华南地质与矿产,2001(3): 62~66.
- [3] 何正国,等. 氧化亚铁硫杆菌的铁和硫氧化系统及其分子遗传学[J]. 微生物学报,2000,40(5): 563~565.
- [4] 郭爱莲,孙先锋,朱宏莉,等. He-Ne 激光、紫外线诱变氧化亚铁硫杆菌及耐砷菌株的选育[J]. 光子学报,1999,28(8).
- [5] 方兆珩. 生物氧化浸矿反应器的研究进展[J]. 黄金科学技术,2002,10(6): 1~7.
- [6] Bruynesteyn A 著,韦启明译. 细菌氧化提金工艺现状[J]. 新疆有色金属,1994(2): 1~3.
- [7] Karamanev D, Margaritis A. The application of ore immobilization to the bioleaching of refractory gold concentrate, International Journal of Mineral Processing, 2001, 62(1~4): 231~241.
- [8] Fraser K S, Walton R H and Wells A J, Preprocessing of Refractory gold ore. Minerals Engineering, 1991(4): 1029~1041.
- [9] Whitlock J A. Biooxidation of Refractory Gold Ores (The Geobiotics Process). Biomining: Theory, Microbes and Industrial Process. 1998. 118~125.
- [10] 陈景河. 创新——矿业企业发展的灵魂[C]. 福建紫金矿业股份有限公司 2001 年学术论文, 2001 1~5.

Present Situation and Prospects for Bacterial Leaching of Gold Ores

LIU Sheng-ming^{1,3}, WANG Dian-zuo², SUN Ti-chang¹, CHEN Jing-he³

(1. Beijing University of Science and Technology, Beijing, China;

2. Chinese Academy of Engineerings, Beijing, China;

3. Fujian Zijing Mining Co. Ltd., Shanghang, Fujian, China)

Abstract Some recently developments in bacterial leaching of gold ores such as basic leaching theory, equipments and industrialization are introduced. Then the prospects for bacterial leaching of gold ores are analyzed.

Key words Bacterial leaching; Gold; Advance

收稿日期 2003-07-22 改回日期 2004-07-08

基金项目 四川省教育厅自然科学重点项目(2004A147)

作者简介 林金辉(1965-),男,博士,副教授,主要从事矿物材料的教学和研究工作。