

# 微生物冶金的研究和应用现状

裘荣庆

(中国科学院微生物研究所, 北京 100080)

自1958年美国用细菌浸出铜<sup>[1]</sup>和1966年加拿大用细菌浸出铀的研究和工业应用成功之后, 有20多个国家的学者开展了微生物在矿冶工业中应用的研究, 并自1977年起基本上每隔两年召开一次国际生物湿法冶金学术讨论会, 发表的文章已逾1000篇。目前, 该领域的研究仍十分活跃, 有的技术已用于生产, 有的正由实验室向工业应用过渡, 还有大量的技术虽还处于实验室研究阶段, 但发展前景乐观。下面简要介绍微生物在矿冶工业中的应用和研究现状。

## 1 已用于生产的微生物冶金技术

**1.1 铜:**美国、智利、澳大利亚、加拿大、墨西哥、西班牙、巴西、秘鲁、保加利亚、前苏联、南斯拉夫、印度、日本等<sup>[2]</sup>都曾进行细菌堆浸回收低品位矿石或地下难采矿石中铜的生产, 一致认为浸出过程中细菌起着主要作用, 其中尤以美国在此领域所做的工作最多。据称, 在美国至少有19个难采难选铜矿采用细菌堆浸或井下就地浸出提取其中的铜, 处理矿石量从数百万吨至数亿吨不等, 所产铜金属量占美国年产总铜量的11%以上<sup>[3]</sup>, 总产值已逾3.5亿美元<sup>[2]</sup>。智利近年进展也较快, 从低品位矿石中堆浸产出的金属铜量已达30万吨, 占全国总产铜量的20%<sup>[4]</sup>。日本铜矿不多, 但小坂铜矿用细菌就地浸出铜已生产多年。我国最大的铜矿——江西德兴铜矿用细菌堆浸回收该矿巨量低品位矿石中的铜, 已完成工业生产设计, 1995年起筹建生产。

用细菌堆浸法提取铜, 是微生物在矿冶工业中应用最成功的一个领域, 因为矿石含铜低而贮量巨大, 现行选冶法提取均不经济, 微生物

浸取, 投资省、成本低, 又能有效浸出铜, 因而获得世界范围的广泛应用。

**1.2 金:**国内外金矿中, 约有 $\frac{1}{3}$ 金包裹在硫化矿物(主要为毒砂与黄铁矿)中。这类金矿石或金精矿必须先行氧化, 使金粒裸露, 才能用氰化物溶液将金溶解。人们常称这类金矿为难处理(或难浸)金矿, 是目前黄金工业一大技术难关。近年来, 用细菌氧化法处理这类金矿发展迅速, 至少已有10个正在生产或筹建的细菌氧化提金厂<sup>[5]</sup>。南非有三个厂, 其中金科(Gencon)公司的Fairview金矿是世界上第一个细菌氧化提金厂, 1986年10月投产以来, 生产正常, 效益越来越好, 金的浸出率稳定在95%以上, 氧化时间由原5—6天缩至3—4天, 使原建浸出槽处理金精矿量由12t/d增至20t/d。加拿大有一个厂, 处理含金、银的尾矿, 氧化处理时间40h, 金浸出率达74%。澳大利亚有两个厂, 采用嗜热铁硫杆菌。美国有一个Tomkin Spring金矿, 槽浸容量最大(槽高13m、内径17m), 1990年初处理能力达1500t/d, 但后生产不正常, 已被霍姆斯特克采矿公司兼并。巴西有一个厂, 由南非金科公司设计。津巴布韦一个厂, 系英国Dary公司投资建立。加纳一个厂, 正在筹建中, 由澳大利亚承担设计建厂任务, 是已建10个细菌氧化提金厂中生产规模最大的厂, 日处理金精矿575t。

细菌氧化处理难选冶硫化物金精矿的工艺之迅速发展, 在于它与另两种氧化(焙烧、加压)法相比, 基建投资省(焙烧法1.0, 加压法要0.66, 而细菌法只需0.35)、生产成本低

(焙烧法 1.0, 加压法要 1.11, 细菌法只需 0.95), 而金的回收率与焙烧法相当或还高一点。

**1.3 铀:**加拿大用细菌浸铀的规模最大、历史最久<sup>[6]</sup>。该国安大略州伊利埃特 (Elliot) 湖区三铀矿 (斯坦洛克、里奥·阿尔干及典尼逊) 公司从 60 年代起就开始进行细菌浸铀的实验室研究和现场实验, 并很快进行工业生产, 年产  $U_3O_8$  60t, 1986 年增至 360 吨。此外, 加拿大的梅尔利坎铀矿也用细菌法生产铀, 年产  $U_3O_8$  60t。

近 20 年来, 法国也有一些铀矿用细菌进行地下浸出, 如埃卡尔勃耶尔铀矿原以化学浸出为主, 后改用细菌浸出, 到 1975 年产铀量由原 25t 增至 35t。

美国在浸取铜矿石时用细菌法回收其中的铀, 据调查至 1983 年其产值已达 9000 万美元。

葡萄牙早在 1953 年就曾进行细菌浸铀的实验, 在 1959 年就有一铀矿采用此法进行生产, 铀浸出率达 60—80%。

#### 1.4 烟尘、矿山废水处理

**1.4.1 烟尘:**日本小坂冶炼厂采用细菌氧化法处理火法冶炼释放的烟尘, 除去其中的砷、铁和铜已获工业应用, 结果较满意<sup>[7]</sup>。

**1.4.2 矿山废水:**美国矿务局匹兹堡研究中心用生物-化学法治理矿山酸性矿水经长期的、多方面的研究, 找到一种有效方法, 即利用铁和锰的氧化细菌与硫化物的还原细菌等的作用, 将金属沉淀下来, 建立了 300 个沉积酸性矿水中金属的沼泽地带<sup>[8]</sup>。日本棚原矿及松尾矿也用硫、铁氧化细菌氧化矿山排出水中的低价铁再用碳酸钙中和处理, 使铁等重金属沉下、水质排放符合环保要求, 两矿分别自 1977、1982 年起使用生物氧化法处理, 其成本较原用氮氧化法降低一半以上<sup>[7]</sup>。

#### 2 由实验室研究向生产应用过渡的技术

**2.1 含金硫化矿石细菌氧化堆浸:**含金硫化物精矿生产应用成功后, 近年采用堆浸技术处理含金硫化矿石, 西班牙<sup>[5]</sup>、美国<sup>[9]</sup>、加拿大均相继开展了半工业试验, 被认为是很有发展前途

的提金新工艺。我国陕西省地质矿产局第三地质队于 1994 年也进行了 2000t 级黄铁矿类型贫金矿石的细菌氧化预处理——氰化堆浸金现场试验。原矿含金只 0.54g/t, 经细菌氧化预处理后, 金实收率 58%; 而不经细菌氧化处理, 金仅浸出 22%。湖南省溆浦县龙王江金矿毒砂类型原矿石, 也进行了近 600t 矿石细菌氧化堆浸金现场试验, 试验最终结果近期可揭晓。

#### 2.2 复杂硫化精矿的细菌浸出

**2.2.1 难选铜-锌混合矿:**前苏联尼古拉铜锌矿开始采用混合浮选, 所得精矿 (含 Cu 9—11%、含 Zn 11—15%) 因品位较低难以常规法进一步提炼, 后用细菌槽浸, 可使浸液中 Zn 浓度高达 20—30 g/L, 而 Cu 浓度只 5 g/L, 可选择性分离回收, 滤饼再浮选得合格铜精矿。结果使铜、锌、镉的总回收率分别达 85.0%、85.5% 和 85.9%。若用其他方法处理, 锌和镉几乎全部损失<sup>[10]</sup>。

**2.2.2 大型铜-镍硫化矿:**美国有一个储量 70 亿 t 以上的大型含镍硫化矿, 因品位较低、又含铜, 若用目前的采选冶技术进行开发, 其生产效率将会很低, 同时对环境也会有很大影响。美国矿物资源研究中心正在对此进行研究, 拟用混合菌 (由自养型氧化亚铁硫杆菌和异养型细菌组成) 从浮选铜-镍精矿中浸出铜和镍。结果表明镍的浸出率比铜高, 反应 160h 后, 镍全部进入溶液, 铜只浸出 50%<sup>[11]</sup>。

**2.3 锰的细菌浸出:**锰的细菌浸出研究已久, 主要在以下三方面: (1) 氧化锰和硫酸盐锰矿石的生物浸取, (2) 锰矿脱磷, (3) 海洋锰结核中锰的生物浸取。近年, 对碳酸盐锰矿和氧化锰矿的研究有较大进展<sup>[a]</sup>。所用菌种为异养的环境芽孢杆菌 (*Bacillus circulans*) 和蜡状芽孢杆菌 (*B. cereus*), 这两种菌能将氧化锰矿物中的高价锰还原为低价锰, 后者易于从岩石中溶解出来且在水中的溶解度较大。前苏联、日本等曾研究用无色杆菌属 (*Achromobacter*) 细菌浸出氧化锰矿和碳酸锰矿, 用该属细菌浸出厄柯波尔矿的矿石和矿泥中的锰, 反应 6d 以后浸出率可达 80—90%。1992 年美国学者

Thomas HJ 发表评论文章指出:美国用混合细菌可以成功地使碳酸盐和氧化矿中的锰溶解,若能解决营养需要及进一步提高浸出率,生物浸锰工业化即可成为现实。美国矿务局正积极致力于这方面的开发工作<sup>[8]</sup>。

**2.4 稀有金属钼、钽的生物浸取:**据1990年有资料报道,前苏联用一些酵母菌和真菌从浸矿溶液中提取稀有金属钼和钽,其效果优于离子交换法,已接近工业化研究阶段。中亚细亚正在试验用少根霉菌(*Rhizopus arrhizus*)等吸附矿石溶解液中的钼,吸附量可达170mg Mo/g 菌体。里海铁矾土矿厂用酵母菌回收稀有金属钽,经4次吸附之后,钽提取率达98.8%,大大高于采用离子交换法时的金属回收率。该厂已决定以工业规模用生物法回收金属钽。

## 2.5 铬的生物回收和氰化物的生物降解

1990年前苏联出版了《含铬工业废水的生物处理》一书<sup>[11]</sup>,由此书内容看,前苏联用微生物回收工业废水中的铬,似乎已经工业化,至少进行了半工业试验。

目前,国内外的炼金厂90%以上用氰化法,该法排出的废水含有剧毒的氰化物,排放前必须进行净化处理。工业上虽已用化学法净化,但投资大、工艺较复杂。为此,近年国外开展了微生物降解金矿选冶厂排放水中氰化物毒性的研究,美国南达科他州的霍姆斯特克采矿公司已利用从尾矿坝中采集分离的细菌处理氰化物,使之转变为无毒的硝酸盐,既可降低氰化物含量,还能从废水中提取黄金<sup>[8]</sup>。我国黑龙江省伊春市乌拉嘎金矿,每天排放950m<sup>3</sup>含氰废水,该矿从1988年开始采用生物降解法处理,即使排放的水质达到国家规定的排放标准,又回收了22000g黄金,该矿对此技术申请了专利,但所用菌种及降解原理等未有介绍。

## 3 重点研究的课题

**3.1 强化亚铁硫杆菌浸矿过程的研究<sup>[10]</sup>:**至今,真正用于生产的微生物主要是氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)、氧化硫硫杆菌(*Th. thiooxidans*)及嗜热嗜酸的硫化裂片菌(*Sulfolobus thermoacidophilum*)。尤其是前者,

几乎对所有硫化矿物具有氧化分解作用,但分解的程度和速度还有待提高。不少学者开展了强化浸出措施的研究,如以硝酸盐形式添加0.5%银离子,此时铜的浸出率可达57—100%,而未加AgNO<sub>3</sub>时铜浸出率只有16—61%;向溶液中添加少量磷酸盐和抑制铁溶解的药剂,可加速尾矿中铜的浸出;保加利亚、南斯拉夫和前苏联一些学者还研究了电场和磁场对细菌生长及氧化活性的影响,发现磁场可以强化细菌浸矿过程;有的学者正在遗传工程方面开展研究,旨在通过基因工程得到性能优越的菌种。

## 3.2 煤矿中应用微生物的研究

**3.2.1 生物脱除煤中的硫:**每届国际生物湿法冶金学术讨论会都列有专题讨论微生物脱除煤中硫的问题,因为这是煤炭工业一项尚未解决的技术大难题,导致生物冶金工作者持续地开展研究。煤中无机硫的生物脱除,小型试验效果理想,但因煤炭价廉量大,用于工业化距离尚远。煤中有机硫虽也有报道可用微生物脱除,但脱硫率不高。

**3.2.2 消除煤矿井瓦斯爆炸:**美国矿务局正在研究一种新技术,拟利用大多数煤矿都有的甲烷氧化细菌来控制矿井中的甲烷含量,若能加快这些微生物在矿井中的生长速度,就会为消除或减少矿井空气中的甲烷提供一种较为简便的处理方法<sup>[8]</sup>。

**3.2.3 废弃煤矿采空区防止酸性水污染环境的研**究:美国、加拿大正在大力开展这方面的研究<sup>[8]</sup>,已开过2—3次专题学术讨论会。

## 3.3 贵金属和稀有金属的生物吸附

### 3.3.1 利用微生物的代谢产物固定金属

(1) 利用细菌产生的硫化氢固定金属。即用硫酸盐还原菌还原硫酸盐产生H<sub>2</sub>S,使之与金属离子反应生成硫化物沉淀,以降低矿区排放液中的重金属离子浓度和酸度。

(2) 利用某些细菌细胞表面的HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>固定金属。1988年Macaskie和Deall用固定化的柠檬酸菌产生的HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>进行了固定镉、铅和铀的实验,发现1g干细胞可吸附9g铀。

(3) 利用细胞产生的可作螯合剂的物质固定金属。如已发现专与铁形成配位体的铁沫沉着体, 据 Lundgren 和 Dean 介绍, 它是一种低分子量化合物, 是儿茶酚或羟氨的衍生物, 从多种细菌、放线菌中可分离出这些物质。Daves 和 Hollein (1986) 合成了一系列的能固定金属的儿茶酚及其代用品, 将该物品以共价方式固定多孔的玻璃珠上, 能回收除铁以外的金属。用它处理含铈、钍和铀的核工业废液, 其有效固定率大于 99.9%。

(4) 利用微生物产生的某些大分子聚合物吸附金属离子。这些聚合物通过物理吸附方式分离溶液中的金属离子。目前已有一些工业废水用此技术进行处理。

**3.3.2 利用微生物细胞直接固定金属:**此中细胞壁起着重要作用。其中革兰氏阳性菌往往能固定较多的金属离子。Chapley 和 Bull (1979) 曾用假单胞菌和金色葡萄球菌的混合物进行实验, 发现每克干细胞可固定 300mg 银。为了简化过程, 降低生产成本, 可采用具有固定金属能力的非活性的休止细胞或致死细胞, 或由细胞制备的衍生物来固定金属, 也可利用某些食品、饮料、制药及其他发酵工业所产生的大量微生物细胞达此目的。美国新泽西州提尔哈特矿物和化学制品有限公司发表了用真菌从废液中回收微量金属 Au、Ag、Pt 的专利, 据称回收率达到 94—98%。1988 年 Brierley J A 对一株具有吸附金属离子能力的枯草杆菌进行加热和碱处理后制成一定大小呈颗粒状物质, 随后装入柱内, 让待处理的金属溶液通过, 每克干物质可固定 390mg 金、94mg 银、436mg 铈等。1989 年 Ahringer P B 用细菌混合物对农业排放液及尾矿废液进行处理, 以降低其中的硒

含量, 结果硒脱除率达 96%。

**3.4 铝土矿脱硅<sup>[10]</sup>:**在此方面前苏联和保加利亚做了大量研究。随着铝土矿需求量的不断增长, 如何扩大铝土矿原料基地成为日益迫切的问题。对含硅较高的铝土矿必须预先脱硅方可利用。微生物脱硅被认为是具有前途的方法之一。目前多用硅酸盐细菌如 *B. mucilaginosus* 来分解含硅矿物。前苏联矿物原料研究所用上述硅酸盐细菌浸出低品位表外矿中的硅, 脱硅率达 72%, 但需 7d 时间, 故未用于生产。

**3.5 非金属矿脱铁:**高岭土是民用陶瓷的主要来源, 为使其在军工、电子等方面得到应用, 需提高高岭土的品位和白度, 降低其中的铁含量。用化学法虽可除铁, 但成本较高, 保加利亚用黑曲霉进行除铁, 试验效果不错。我国贵州地矿局中心试验室进行过微生物除铁试验, 因效果不甚理想未深入研究。

## 参 考 文 献

- [1] U S Patent. 2829964, 1958.
- [2] Gorham International Inc. New biological metal-Winning methods. 1983.
- [3] Kirk I, eds. Encyclopedia of Chemical technology. 3rd. New York. Wiley. 1979. 6: 847—869.
- [4] 国家矿产储量管理局. 赴智利共和国矿产储量管理考察团考察报告. 1993. 7.
- [5] 袁荣庆. 世界黄金科学技术发展现状和趋势以及我国对策的建议. 1990. 128—134.
- [6] Mac Gregor R A. Mining Eng. . 1969, 21 (3): 54—55.
- [7] 第二届国际硫化矿浮选讨论会论文集. 1990.
- [8] Thomas H J. Minerals Today. 1991. 6.
- [9] 中国黄金工业总公司科技处. 堆浸技术文集. 1988. 7. 248.
- [10] H M 索洛日金教授在华讲学稿 (武汉钢铁学院供稿). 国外金属选矿. 1991. 5: 1—10.