

金属矿物细菌浸出现状

涂 继 正

(北京矿冶研究院,北京)

金属矿床开采过程中,总有大量不够开采品位的废石被舍弃。这些废石虽然金属含量极低,但数量巨大,是不可忽视的金属资源。用细菌浸出法可以回收其中的有用金属。世界许多国家对细菌浸出十分重视,已用于铜、铀的露天矿废石堆、地下采空区和废矿井,成为这两种金属的重要来源之一。据统计,现在全世界每年用细菌浸出法产铜约30万吨。美国1968年用此法产铜量占自产铜量的15%,其中比尤特铜矿一个矿山,利用细菌浸出露天矿废石堆,就年产金属铜7万吨。加拿大从1962年开始用细菌进行铀矿地下浸出,到1966年已发展到年产 U_3O_8 230吨。法国1971年用细菌浸出法从低品位矿石中生产铀(金属量)87.6吨,占全部铀产量的7.3%^[1]。对于其它金属如锌、镍、钴、锰、金等的细菌浸出,也正在积极研究试验中。

下面分别就铜、铀细菌浸出的几个工序介绍一下国外的实践经验。

一、浸 出

细菌浸出目前主要用于处理大量品位极低的铜、铀矿石或废石,一般都靠渗滤作用使浸矿溶液和被浸的矿石接触。

(一)地下浸出(又称原地浸出)

主要用于采空区、残留矿柱、整个报废矿井或其一部分,以及矿体周边的平衡表外矿石等。例如,加拿大的斯坦罗克铀矿,于1958年开始采矿。由于黄铁矿的细菌氧化,到1960年,矿井水的酸度已变得很高,严重腐蚀井下设备,而且把矿体里的铀溶了出来。当时矿井水中含 U_3O_8 30毫克/升。1962年,这个矿从矿井水里回收了 U_3O_8 13吨。1963年开始用水龙带向空矿房壁和底板喷淋含有细菌的矿井水,浸出铀获得成功。到1964年全矿停止开采后,继续用此法冲洗矿房。全矿有1200个矿房,每三个月冲洗一遍,浸出液含 U_3O_8 0.1—0.15克/升。有的采场已冲洗15—18遍,仍能浸出铀。加拿大有不少矿山用这种方法生产铀。有的还试验过在矿房里撒无机盐(9K培养基),但效果不一致,有的矿认为提高了浸出率,有的认为得不偿

失^[2-3]。

日本小坂铜矿元山坑从19世纪60年代开矿,到1946年因富矿采完而停止开采,开始对贫矿进行人工洒水浸出,规模和产量逐步扩大。1951年达到月产铜120吨,以后逐渐减少,到1962—1963年降到50吨/月。后来通过调查研究,采取措施,产量逐渐上升,到1968年又达到了100吨/月。他们用地下浸出法采铜以来,经历了以下的实践和认识过程^[4-6]:

1. 把酸性矿井水和回收沉淀铜后的尾水散布在采空区地表,浸出矿体内的可溶性铜。
2. 补充巷道掘进和爆破工程,增加矿体内裂隙,防止浸矿液渗透途径固定化。钻深孔以利细菌繁殖。
3. 矿井水按含铜量高低分别收集。含量高的送去置换铜,含量低的循环复用,以提高铁置换的回收率。
4. 通过大量调查和统计,掌握溶液 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、pH同产铜量的关系。他们发现,增加浇水地点,减少每处浇水量,可以提高浸出液品位,增加产铜量。此外,随着浇灌的水中总含铁量的增加,产铜量也有增加的趋势。但水中的 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值以0.2为最合适,不宜过高。
5. 为使矿石有足够的氧化时间,进行间歇灌水。
6. 适当添加硫酸,调整pH值,防止三价铁水解影响浸出效果。

(二)堆浸

主要用于露天矿剥离的废石。有的地方也用来浸出品位较高但用选矿方法难以处理的矿石。

露天矿废石的金属品位很低,剥离量又大,一般都不加破碎,直接运到废石场,选择有适当坡度的地面堆放。废石堆高度从十几米到上百米,容量从几万吨到几亿吨的都有。

品位较高的矿石在堆放前往往先经破碎以加快浸出。堆场地面要经过处理使其不透水,以减少浸出液流失。

矿石(或废石)的粒度和孔隙率对浸出效果有重要影响。矿石粒度和孔隙率大,则矿堆的渗透率高,这有利于向矿堆内部输送反应物质(特别是氧)并从矿堆内带出反应产物(金属离子)。为了使浸矿溶液有机会同

有用矿物充分接触,提高浸出速度,又希望矿石颗粒的比表面积要尽可能大,也就是要求矿石粒度尽可能小。这两个要求有些矛盾。矿堆里如果均匀分布有0.5厘米到0.5米各种块度,并且总的空隙容积占20—40%,就可以大体上满足上述要求^[1]。

堆浸表面上看起来十分简单,但如果掌握得不好,也会出现严重问题,甚至浸不出金属来。国外一些大铜矿,尽管废石堆浸出法产铜量很大,但实际浸出率不高。通过各种途径研究了废石堆浸出过程,例如:钻孔取样了解溶液分布情况,调查堆内不同层位的浸出效果,把废石堆剥离一部分以观察其剖面,设置试验性废石堆,研究合理的堆置方法等。现在认为比较合理的设置废石堆的工艺过程如下:

(1)除去堆场的植被。(2)把地面压实,铺设厚约0.5米的粘土层并压实。(3)如果经济上许可,在堆放废石前先除去粉矿。(4)堆的宽度尽可能小于120米,以利自然通气和硫化矿物的氧化。(5)废石一面堆放一面润湿,以便充分利用空气中的氧,尽早开始氧化过程。(6)把堆表面被卡车轮压实的一层粉矿(厚约0.5米)除掉,然后把堆面刨松(深约2.5—3米)。(7)废石堆到高15米左右就进行浸出,以后再加高。堆高超过15米,浸出液中的含铜浓度没有什么增加(氧化矿每次以堆高6米为宜)。这样堆放,使矿堆的不同高度上都有较大的块度,避免大块集中在矿堆底部,有利于空气和水的渗透。

(三)槽浸(池浸)

主要用于富矿和精矿。矿石要经过破碎。用酸度高的浸矿液以缩短浸出周期。这种方法设备复杂,操作条件要求控制较严格。国外在生产上用槽浸法进行细菌浸出的不多。

二、浸矿溶液的浇灌

浸矿溶液一般采用浅塘、深沟、钻孔注水和喷淋器等几种途径进行浇灌。浅塘就是筑起0.3—0.6米高的垄把矿堆表面划分成许多方池塘(每个方形面积 20×20 或 15×15 米),进行灌溉。深沟就是在地面开挖许多深1米、宽2米左右的V形深沟,进行灌溉。这样可增加矿堆表面的透气性。时间久了,浅塘或沟渠底部可能积存一层淤泥状的铁盐沉淀物,阻碍溶液渗透。这时需要把沉淀物推到一边,或另行开沟,以恢复渗透能力。钻孔注水是按一定网度(例如 15×15 米或 7.5×7.5 米)钻深孔,把壁上钻有许多小孔的塑料套管插入孔内,灌注浸矿溶液。喷淋器可以是钻有许多小孔的塑料管,也可以是较复杂的回转式喷淋器或其它形式的装置。每个喷淋器担负一定面积,用软胶管同配液干管相连,便于移动。在地下浸出的情况下,采

空区上面的地表多已塌陷,高低不平,其它方法难以做到均匀浇灌,用喷淋法效果较好。

少数矿山也有采用别的浇灌方式的。例如,已采完的矿井,可以让矿体淹没,隔一段时间把水抽出来回收其中溶解的金属。上文所述加拿大斯坦罗克铀矿用水龙带冲洗矿房壁则是另一种例子。

浸矿液的浇灌量是一个需要注意的问题。应当使矿石颗粒保持湿润,并有溶液成滴状靠自重向下渗透,不应当使溶液充满矿石颗粒间的空隙,妨碍空气进入,使细菌得不到所需的氧。合理的浇灌量取决于矿石粒度、孔隙度和渗透率。一般废石堆和崩落采空区原地浸出,每100米²地面积每小时浇灌量约0.4—1.3米³^[1]。

一个地点连续浇灌一段时间以后,浸出液品位会逐渐下降,需要停灌一段时间(称为休闲),再重新浇灌,这样浸出液品位会回升。所以休闲制度很重要。大部分有用矿物存在于矿石颗粒的微小裂隙中,溶液向矿石裂隙内渗透的速度很慢(据观察,15天的渗透深度为5毫米,并且越往深处越慢)。在休闲的初期阶段,新鲜浸矿液渗入到矿石颗粒内部,与矿物起反应。在休闲的后期,随着溶液的蒸发和干燥,反应产物又通过毛细管作用被溶液带到颗粒表面,下次浇灌时就被淋洗下来。废石堆表面分成许多浇灌区,轮流进行浇灌,以保持稳定生产。浇灌和休闲时间的长短,各处做法不一。浇灌时间一般占20%左右,其余80%为休闲时间。一次浇灌时间根据浸出液所含金属品位来定,约为一周到数周^[1]。

三、浸矿溶液的再生

从浸出液中提取金属后的尾水,一般都能适合氧化铁硫杆菌的生长,通过细菌氧化作用再生成为有效的浸矿液。

浸矿溶液的质量对浸出效果有重要影响。随浸出对象的不同,浸矿液的含铁量和含酸量要求也不一样。有的矿石或废石因含碱性脉石较多,需要添加硫酸以保持合理的酸度。有的矿石含硫化物较多,在浸出过程中能自己产酸,不需另外加酸。据实验室和现场研究,对一般含硫化铜的斑岩型铜矿废石堆来说,浸矿用的菌液中含铁量在2—5克/升左右,其中 Fe^{3+} 含量不超过1克/升,pH在2.1左右,浸出效果较好^[1]。

浸矿液再生的方法有两种。

1.尾水在专门的再生池里通气培养,使细菌生长繁殖,并且把一部分二价铁氧化成三价铁,然后送去浸矿。在培养过程中形成的三价铁会有一部分水解成为碱式硫酸铁沉淀,并使溶液的酸度保持在pH 2.4左右,这样可以除去尾水中过量的铁,使浸矿液的含铁量保持合理浓度。再生的菌液加酸调整pH值到2.1或更

低些,即可送去浸出。美国肯尼科特铜公司和苏联一些矿山采用此法。

2.把尾水(必要时加补水和硫酸)直接送去渗滤浸出,让尾水在渗滤过程中靠细菌作用氧化再生。这时要注意提供适于细菌生长的条件:如溶液温度、酸度、含铁量、含氧量,矿石透气性等。大多数露天矿废石堆采用此法。

温度 在大规模废石堆浸和地下浸出中,温度是难以随意调整的。在冬季或寒冷地带,尽量缩短浸出液在金属回收工序中停留的时间,迅速返回浸出,以减少散热。依靠氧化过程的放热反应和废石堆的保温作用,一般可维持适于细菌生长的温度。

酸度 根据矿石的性质(是否含硫化物、有无碱性脉石等等)决定是否需要在尾水里加酸。一般以经过渗滤后保持含铜浸出液的pH不高于2.3—2.5为宜。

含铁量 没有专门的菌液再生池,溶液含铁量就无法调节。反复使用的结果,溶液含铁量似乎应当不断升高,但实践中却不是这样。浸出液中的含铁量往往比送去浸矿的溶液中含铁量要低。换句话说,大量铁盐在渗滤过程中水解沉淀了。如果铁盐是在矿堆表面上沉淀,那还影响不大,可以定期除去。如果是在堆内部沉淀,就会逐渐把有用矿物表面包住,使它接触不到新的浸矿液,有时甚至在堆内形成一层不透水层,造成接受不到浸矿液的“空白区”。这也是许多废石堆浸出率不高的一个原因。

溶液含氧量和矿石透气性 尾水直接浇灌时带进矿堆的氧(溶解氧)量,即使全部通过细菌氧化作用用于溶浸硫化铜矿,也只相当于溶出30—40毫克/升的铜。为了让细菌使浸矿液不断再生,就需要向矿堆内部不断供氧。因此,矿石的透气性十分重要。堆筑细长的废石堆(指状废石堆)和执行休闹制度等都是增加向堆内供氧的手段。有的矿在废石堆内预埋多孔管道,注入压气,旨在加快浸出速率,这项试验正在进行中^[10-11]。

四、金属回收

浸出液中的金属含量一般都较低(例如含铜1.0克/升或含铀0.1克/升左右)。从溶液中回收金属的方法,必须能够处理大量溶液,而消耗的材料和动力又很少,才能使整个生产过程经济合算。此外,回收金属以后的废液要适于再生为细菌浸矿液,以便循环使用。

从浸出液中回收铀,一般都用离子交换法。少数矿山用化学沉淀法回收后送中心工厂提炼。

从浸出液中回收铜的方法较多,如置换、

化学沉淀、电解、离子交换,溶剂萃取等。目前在生产上主要使用铁置换法,溶剂萃取法也开始得到应用,并有逐渐发展的趋势。

(一)铁置换

用得最广泛的铁置换装置是流槽(图1)。流槽的断面为矩形,里面有一层木格筛。格筛上面堆放废铁(大多用废罐头盒或其它废薄铁皮)。流槽总长度为几十米到几百米,常排成“之”字形,便于修筑和管理。各段流槽之间有闸门或阀相连,必要时可同其它流槽隔离,以便进行清理。清理时,把这段流槽里的溶液放掉,用高压水把废铁表面上的沉积铜冲洗下来,落到格筛下面,随水一起流入澄清池。澄清池里的上清液放掉,让沉积铜脱水晾干后,运往冶炼厂处理。清理过的流槽,添加废铁后,重新投入使用。

有些单位轻质废铁来源不足,就使用重废铁(矿山有大量废旧钢轨、管道、支架、矿车、风筒等)。但重废铁表面积小,置换速度慢,需经常翻动使沉积铜脱落,以露出新的金属铁表面。有的地方用倒斗铲在流槽里不断翻动重废铁,有的把废铁装在回转鼓里,一面转动一面置换。

近年来,通过实验室研究,对铁置换的过程有了进一步的认识,发现溶液和金属铁表面之间的相对流速对于反应速度和沉积铜的质量有很大影响。在一定限度内,流速愈高,反应速度就愈快,每沉积1公斤铜所消耗的铁量(称为耗铁比)就愈少,沉积铜的质量也较高^[12]。美国肯尼科特铜公司的锥形置换器就利用了上述特点。它体积小,占地面积少,处理量大,回收率高,耗铁比小(比普通流槽少1.0—1.5),沉积铜品位高,加料和排料便于机械化和自动化。这个公司所属各矿山的铁置换流槽已全部改为锥形置换器^[13]。其它新建

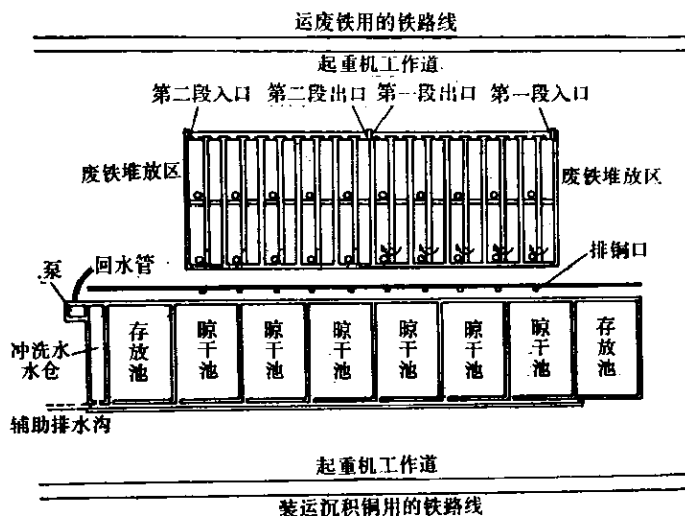


图1 流槽形铁置换装置平面图^[12]

矿山，如菲律宾的马林杜克铜矿，也采用了锥形置换器^[14](图2)。

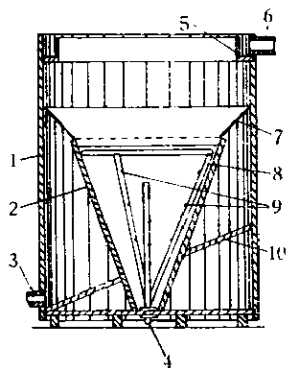


图2 锥形置换器示意图

1. 圆柱部分；2. 圆锥部分；3. 沉积铜排出口；4. 含铜溶液入口；5. 溢流槽；6. 溢流口；7. 不锈钢网；8. 进液管；9. 进液喷嘴；10. 斜底。

为了降低耗铁比，可以在含铜浸出液进入铁置换器以前先通入不含氧的二氧化硫气体，使三价铁还原成二价铁。此法主要用于锥形置换器，用于流槽时要注意隔绝空气。这个方法有以下优点：(1)减少 Fe^{3+} 对金属铁的消耗；(2)由于更多的铁可以用来和铜反应，加快了铜的置换；(3)溶液pH值保持较低，减少了铁盐的水解沉淀；(4)尾水循环使用时可以少加或不加酸。

(二) 溶剂萃取

溶剂萃取法是从稀溶液中提取金属的有效方法。由于萃取剂成本高，在工业生产上过去只限于提取比较贵重的金属。只是在最近几年，才研制出能从细菌浸出液中提取铜的有效萃取剂。在溶液pH=2的情况下，它对 Cu^{2+} 有高度选择性，而对浸出液中的 Fe^{3+}

的萃取作用却很小。以后又相继研制出多种铜萃取剂，分别适用于从不同pH值和不同含铜浓度的溶液中提取铜。浸出液经过几段萃取和洗提后，得到高浓度的含铜溶液，可以直接电解得到纯度99.9%以上的阴极铜。萃取后的尾水对氧化铁硫杆菌的生长没有抑制作用，可以循环用于浸出。此法的工艺流程如图3所示。有机相(LIX64N萃取剂与煤油的混合物，其中萃取剂含量为7.5—10%)的流量和水相(浸出液)的流量之比保持1:1，以相反的方向流经萃取工段。浸出液里的铜就转入有机相。除铜后的尾水送回矿堆进行浸出，含铜有机相则进入洗提工段，与电解工段来的废电解液逆向流动，有机相里的铜就转移到电解液里。除铜后的有机相返回萃取工段。洗提工段出来的电解液(含铜50克/升左右)则进入电解工段，生产电解铜。电解铜耗电量为2.2度/公斤，总回收率(从浸出液到电解铜)为98%，有机相的损耗约为浸出液流量的1/10000。现在已有两个矿山用萃取-电解法回收浸出液中的铜，年产量分别为4900吨和6500吨电解铜。此外，赞比亚正在兴建一个车间，用此法处理氧化铜矿，年产量将比上述两处还要大^[14]。

今后的发展趋势是，铁置换法将保持现有的规模并逐步采用圆锥形置换器，而溶剂萃取法的产铜量所占比重将不断增大。

五、结 束 语

从现在国外对细菌浸出的生产、试验和研究活动来看，似乎可得出这样概括的认识：

1. 细菌浸出在工艺上已是一种成熟的技术，在经济上是站得住脚的。对于品位极低的原料，它的生产成本比用常规选矿冶炼方法处理品位较富的一些矿石还要低。

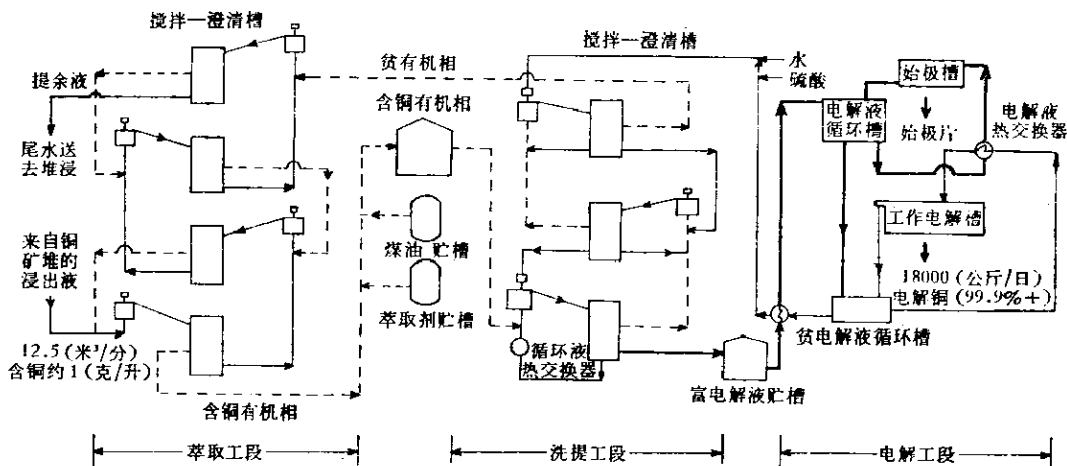


图3 用溶剂萃取法从浸出液中回收铜的流程^[15]

2. 细菌浸出在铜、铀两种金属的生产上已经得到应用, 并且已成为这两种金属的一个相当重要的补充来源。

3. 细菌浸出的科学研究活动十分活跃, 大致着重在以下几个方面

(1) 生产的改进: 提高浸出率(许多废石堆和矿体内部还有浸不到的地方)和浸出速度, 降低铁置换工序的铁耗和改用其他回收金属的方法。

(2) 扩大细菌浸出的应用范围: 用细菌浸出法处理铜精矿以代替对环境污染严重的火法冶炼, 难浸铜矿物及其他金属矿石的浸出试验研究。

(3) 理论研究: 细菌浸出机理、金属回收的机理等等。

国外文献资料中关于细菌浸出以及有关问题的研究报告日益增多, 研究工作正向广度和深度发展。可以说, 现在已进入一段“艰难”时期, 即比较容易解决的问题已大体解决, 现在面临一些难解决的问题, 需要进一步探索某些基本规律, 揭示其内在的本质的联系, 才能继续前进。

参 考 资 料

- [1] Maget, P. et al.: *Industrie Minérale*, 54(5): 229—246, 1972.
[2] Downes, K. W.: *Processing of Low-grade Ura-*

nium Ores (Proceed. of Symp.), p. 79—88, 1966.

- [3] MacGregor, R. A.: *Nuclear Appl.*, 6(1):68—72, 1969.
[4] 阿部政雄: *鉱山*, 23(1): 46—49, 1970.
[5] 伊藤一郎: *日本鉱業会誌*, 85(8): 753—755, 1969.
[6] Takamura, Y. et al.: *Joint Meeting MMIJ-AIME 1972*, Tokyo, print No. T IV a2.
[7] Corrans, I. J. et al.: *J. South Afr. Inst. Min. Met.*, 72(8):221—230, 1972.
[8] Malouf, E. E.: *Min. Engng*, 24(8):58—60, 1972.
[9] Zimmerley, S. R. et al.: *U. S. Pat.*, 3330650, 1967.
[10] Robinson, W. J.: *Min. Engng*, 24(9):47—49, 1972.
[11] Brimhall, D. B. and Wadsworth, M. E.: *Trans. Soc. Min. Engrs AIME*, 254(1):68—75, 1973.
[12] Thomas, R. W.: *Mining and Metallurgy*, 19: 481—485, 1938.
[13] Nadkarni, R. M. et al.: *Trans. AIME Met. Soc.*, 239:581—5, 1967.
[14] Triggs, W. A. et al.: *Joint Meeting MMIJ-AIME 1972*, Tokyo, print No. T II al.
[15] McGarr, H. J.: *Engng Min. J.*, 171(10):79—81, 1970.
[16] ———: *World Mining*, 24(4):46—8, 1971.

微生物遗传学

遗传和变异, 是处于统一体中的一对矛盾, 是生物界存在的普遍规律。亲代与子代之间表现出大体相似的性状, 这是遗传现象。亲代与子代的个体之间, 也表现出某些差异的性状, 这是变异现象。微生物遗传学是研究微生物的遗传变异规律和内在本质的学科, 从而掌握微生物遗传变异规律及内在本质, 为利用、改造和控制微生物提供新的途径。

微生物遗传学在发展过程中和其它科学的接触越来越多, 特别是由于研究微生物的方法主要是生物化学的方法, 这样大大推动了微生物遗传学的发展, 并取得了很大进展。

对红色面包霉营养突变型的研究, 不仅对于基因的作用和本质有了进一步了解, 还为生化遗传学打下了基础。对肺炎双球菌荚膜型转化, 噬菌体的侵染和转导现象的研究, 肯定了具有遗传特性转化的物质是脱氧核糖核酸, 这是人们第一次分离出控制遗传性状的物质。随后, 对大肠杆菌等的脱氧核糖核酸物理化学特性的研究, 提出了双股螺旋空间结构, 以及它的四种碱基的配对规律, 从而奠定了分子遗传学的基础。人工合成了酵母丙氨酸转移核糖核酸基因, 展示了未来按照人们的需要去改造和创造新的生物的可能性。

生物体的生命活动过程主要是由蛋白质来体现出来的, 那么生物的遗传性状通过什么途径, 使后代表现出与亲代相似的遗传性状呢? 用微生物和其它材料研究指出, 遗传性状的信息是由脱氧核糖核酸发出, 传递到核糖核酸, 然后再传递到蛋白质, 是一种单向进行的传递过程。也有人提出一种相

反的传递过程, 在某些致病核糖核酸病毒中发现一种酶, 能够以核糖核酸为模板, 即按照核糖核酸中的核苷酸顺序来合成脱氧核糖核酸。试验表明, 前一种过程可能不是唯一的途径, 在某种情况下, 后一种过程也是存在的。

蛋白质是由二十种不同的氨基酸按一定的顺序连接起来的多肽组成的, 不同的蛋白质都有其特定的氨基酸排列顺序。遗传密码的发现是一个重要的发现。

新陈代谢的调节控制与遗传物质又有什么关系呢? 从大肠杆菌的脱氧核糖核酸分子上, 成功地分离出和大肠杆菌利用乳糖有关的结构基因和操纵基因, 同时又分离得到这一操纵子的阻抑蛋白质。这种蛋白质与操纵基因结合时, 结构基因便不合成相应的酶, 与操纵基因脱离时, 结构基因便合成相应的酶。这说明了基因作用的抑止或去抑止, 是控制代谢反应的关键。这一发现, 在生物学中将产生深远的影响。在实践上, 用于氨基酸和核苷酸的发酵已获得成效。

进化论是研究生命起源及生物由小到大、由简单到复杂的演变过程。一个新的物种出现, 一定是一个旧的物种通过变异和自然选择形成的。所以进化论的研究与微生物遗传的研究也有着密切关系。

为了不断地提高微生物生产的产品质量与数量, 适应新工艺改革的要求, 就要不断地采用遗传学的理论和研究方法, 来提高菌种的性能, 或创造新的菌株, 这就是微生物育种。我国在抗菌素的生产中, 菌种的诱变育种已收到显著效果, 在酶制剂、核苷酸、抗噬菌体菌株等方面的育种也取得了一定的成绩。但从理论上进行总结提高, 探索诱变育种的规律, 还有待继续努力。