

CNIC-01861

BICM-0019

铀矿石细菌堆浸新工艺 及其在赣州铀矿的工业化应用

樊保团¹ 孟运生¹ 刘建¹ 孟晋¹
李伟才¹ 肖金锋² 陈森才² 杜玉海² 黄斌²

(1. 核工业北京化工冶金研究院, 北京, 101149;

2. 中国核工业赣州金瑞铀业有限公司, 江西赣州, 341000)

摘 要

在对铀矿石细菌浸出机理进行探讨的同时, 主要介绍了驯化筛选新菌株, 新型细菌培养及贫铀浸出剂氧化再生设备——生物接触氧化槽的研制及铀矿石细菌堆浸新工艺工业试验结果, 以及工业化生产情况。与常规堆浸工艺相比较, 细菌堆浸新工艺具有浸出周期短, 酸用量低, 节省氧化剂, 降低浸出剂用量, 浸出液平均铀浓度高等优点。采用新型填料的新型生物接触槽的成功研制, 为铀矿石细菌堆浸工业化应用奠定了基础。铀矿石细菌堆浸新工艺的成功研发, 填补了我国湿法冶金领域的一项空白。为我国堆浸铀矿山进行技术改造, 以及我国大量低品位铀矿石的处理提供了一条经济的技术可行的工艺路线。

关键词: 铀矿石 堆浸 细菌浸出 细菌氧化 氧化亚铁硫杆菌 生物接触氧化槽

New Technology of Bio-heap Leaching Uranium Ore and its Industrial Application in Ganzhou Uranium Mine

(*In Chinese*)

FAN Baotuan¹ MENG Yunsheng¹ LIU Jian¹ MENG Jin¹ LI Weicai¹
XIAO Jinfeng² CHEN Sencai² DU Yuhai² HUANG Bin²

(1. Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy,
CNNC, Beijing, 101149 2. Jinrui Uranium Limited Company,
CNNC, Ganzhou, Jiangxi, 341000)

ABSTRACT

Bioleaching mechanism of uranium ore is discussed. Incubation and selection of new strain, biomembrane oxidizing tank—a kind of new equipment for bacteria culture and oxidation regeneration of leaching agent are also introduced. The results of industrial experiment and industrial production are summarized. Compared with conventional heap leaching, bioleaching period and acid amount are reduced, oxidant and leaching agent are saved, and uranium concentration in leaching solution is increased. It is the first time to realize industrial production by bio-heap leaching in Chinese uranium mine. New equipment—biomembrane oxidizing tank give the basis of bio-heap leaching industrial application. Bio-heap leaching process is an effective technique to reform technique of uranium mine and extract massive low-content uranium ore in China.

Key words: Uranium ore, Heap leaching, Bioleaching, Biooxidation, Thiobacillus thiooxidans, Biomembrane oxidizing tank

引言

铀矿堆浸工艺的推广应用是我国铀矿冶技术史上的一次飞跃。同在我国采用了近 30 年的传统的搅拌浸出工艺相比较,铀矿堆浸工艺由于省去矿石细磨、固液分离等工序和相应设备,从而使得工艺过程简化,尾矿处理方法简单,投资费用及操作费用(试剂消耗、能源消耗等)大幅降低,同时在建设周期、生产成本、工作条件、环境保护等方面均显出优势,因而具有良好的经济效益和环境效益。堆浸法已发展成为世界许多国家铀生产的支撑性技术,采用堆浸工艺生产的铀产量越来越大。在我国铀矿冶系统,铀矿堆浸工艺于 20 世纪 80 年代末首次实现工业化应用。迄今为止,有 20% 的铀矿山已全部采用堆浸工艺生产铀,1992 年堆浸工艺生产的铀占全部铀产量的 15.7%,1995 年采用地浸、堆浸工艺生产的铀量超过总量的 40%,而且呈现逐年增长的态势。随着堆浸工艺的推广应用,存在的一些问题如堆浸技术水平低、工艺条件控制不严、基础装备水平较低等在生产中逐渐暴露出来,致使铀浸出率偏低,浸出周期较长,造成铀资源的浪费以及资金积压,影响企业经济效益。铀矿堆浸企业要想生存,必须努力提高堆浸技术的科技含量,采用强化堆浸技术,改进堆浸装备水平,优化工艺流程,严格控制堆浸工艺参数等措施,进一步降低生产成本^[1]。

铀矿石细菌堆浸新工艺是将细菌浸出技术与铀矿石堆浸工艺相融合的一项工艺技术,它除了具有堆浸工艺的特点外,还具有细菌浸出的优越性。依靠细菌的作用,实现对矿石中黄铁矿等硫化矿物及贫铀浸出剂中 Fe^{2+} 的氧化,利用细菌氧化代谢产物 H_2SO_4 和 Fe^{3+} 为铀的浸出提供浸出试剂,通过改善铀浸出动力学、强化浸出过程来弥补酸法堆浸的不足之处,提高铀的浸出率,缩短生产周期,节省硫酸及氧化剂,降低生产成本,避免因采用其他氧化剂所带的成本增加、环境问题以及对堆浸工艺所造成的不利影响。

1 国内外进展情况

微生物湿法冶金(Microbiohydrometallurgy)是微生物学与湿法冶金的交叉学科,目前国内外科研、生产成果层出不穷。细菌浸出、细菌氧化是微生物湿法冶金主要的研究领域,细菌浸出是依靠细菌的作用把目标金属从矿石浸出到溶液中,细菌氧化是依靠细菌来实现黄铁矿、砷黄铁矿等硫化矿物的氧化,使包裹在其中的目标金属暴露出来以利于下一步浸出,目标金属仍然保留在矿石中。细菌浸出与细菌氧化两者并无本质区别,都是硫化矿物的氧化过程,使用的都是同样的细菌,所以可以统一称为“微生物浸出”或“细菌浸出”。

(1) 1955 年 10 月 S. R. Zimmerley, D. G. Wilson 及 J. D. Prater 首次申请细菌堆浸专利^[2],同时将此项专利委托给美国 Kennecott 铜矿公司,并在 Otoh 矿首先将细菌浸铜工艺成功应用于工业生产中。低品位铜矿的堆浸(Heap leaching)与铜含量低于边界品位的含铜废石堆浸(Dump leaching)于 20 世纪 80 年代中期大规模产业化,智利、澳大利亚、加拿大、西班牙、巴西、前苏联、印度、日本等相继都有铜矿细菌堆浸厂投入商业运行。至今,细菌法生产的铜占全世界产铜量的 20%~30%。1995 年,我国德兴铜矿成功采用细菌法从表外矿中回收铜;2003 年,官房铜矿年产 2 000 t 电铜;2004 年,紫金山铜矿设计年产量 10 000 t 电铜的细菌堆浸厂成功进行了工业化生产^[3]。

(2) 1986 年,难浸金矿的细菌氧化预处理首先在南非 FairView 金矿实现工业化。最近 10 年,南非、澳大利亚、巴西、加纳、美国、加拿大、津巴布韦等国相继有 10 余个槽浸厂或堆

浸厂投产。中国烟台黄金冶炼厂及山东莱州天承金业股份公司细菌氧化预处理厂也分别于2000年、2001年开始进行工业化生产^[3]。

(3) 法国 BRGM 研究中心在乌干达建成年产钴 1 000 t 的细菌冶金厂^[4]。

(4) 美国、日本、前苏联采用细菌氧化法治理煤矿和硫铁矿流出的酸性水及电镀厂的含铬废水。

世界上许多国家都进行过工业规模铀矿细菌浸出试验,有些国家把细菌浸出作为主要提铀方法。

(1) 1953~1962年,葡萄牙在开采矿石的地下或贮矿场,利用细菌浸出处理开采的残留矿石或边界品位外的废矿石,生产的铀量占总产量的14%。1965年采用细菌浸出生产铀45 t。

(2) 1961,1965年法国利用细菌浸出工艺在开采矿石的地下或贮矿场处理开采的残留矿石或边界品位外的废矿石,生产铀44 t。

(3) 加拿大斯坦罗克服矿山1963年细菌浸出生产铀48 t,占总产量的6.5%。1967年细菌浸出生产铀87 t。Elliot Lake 铀矿山采用细菌浸出技术回收铀,1986年 U_3O_8 年产量达到了3 600 t。最近统计表明,加拿大细菌浸出生产铀量占生产总量的10%~20%^[3]。

(4) 西班牙所有的铀都是通过细菌浸出生产的^[5]。

(5) 印度进行过铀矿细菌浸出方面的研究工作。细菌浸出纳尔瓦帕尔铀矿石,每吨矿酸耗量由3.8 kg/t降低到1.6 kg/t,每吨矿软锰矿用量由9.83 kg/t降低到6.8 kg/t;细菌浸出克鲁阿墩里铀矿石,节省酸30%~35%,缩短浸出时间1/3~1/4。

(6) 巴西以 Figuera 铀矿石为研究对象,进行了实验室摇瓶试验与柱浸试验、半工业柱浸试验(装矿量3 t)及细菌堆浸工业试验(规模为850 t)^[3]。

(7) 南斯拉夫也进行过贫铀矿石、化学加工后的尾矿、难以用化学法提取、铀矿物以微粒状分散于整个矿体的晶质铀矿及与方铅矿、黄铁矿、辉铜矿等硫化物相结合的某些晶质铀矿等不同类型铀矿石的细菌浸出研究工作。

我国铀矿细菌浸出研究方面相关情况:

(1) 20世纪60—70年代,以某铀矿山贫铀矿石为对象,进行过粒度为-50 mm 矿石32 t规模细菌堆浸半工业试验及700 t规模工业试验。

(2) 1969—1972年,某铜矿与中科院微生物所合作进行了铜—铀共生贫矿细菌浸出综合回收扩大试验。

(3) 1993年,以某中细粒石英变质岩型铀矿石为研究对象,核工业北京化工冶金研究院成功进行了25 t规模细菌堆浸扩大试验研究^[6]。

(4) 以花岗岩型铀矿石为研究对象,核工业北京化工冶金研究院在柱浸试验、400 kg级扩大试验后,于1998—1999年成功进行了2 000 t级细菌堆浸半工业试验^[7]。

2 细菌浸出机理

细菌浸矿既古老又年轻。远在细菌发现之前,细菌浸铜已经进行了多个世纪。古罗马作家 Gaius Plinius Secundus(23—79 A. D.)在有关自然科学的著作及德国内科医生、矿物学家 Georgius Agricola(1494—1555)的专著中都有相关描述。我国公元前六七世纪的《山海经》中就有“石脆之山,其阴多铜,灌水出焉,北流注于禹,其中多流赤者”的记载。1922年

细菌对矿物的作用得到确认。1951年 Colmer 和 Hinkle 从煤矿的酸性矿坑水中首先分离出氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*, 简称 *T. f.*)^[8]。1954年 L. C. Bryer, J. V. Beck 在 Utah Bingham Canyon 铜矿矿坑水中发现了氧化亚铁硫杆菌与氧化硫硫杆菌 (*Thiobacillus thiooxidans*, 简称 *T. t.*)^[3]。20世纪60年代以后,各种硫化物的细菌浸出机理得到广泛的研究。细菌浸出作用机理目前有直接作用与间接作用两种说法。直接作用机理即利用细菌自身的氧化或还原特性,使矿物的某些组分氧化或还原,进而使有用组分以可溶态或沉淀的形式与原物质分离;间接作用机理即依靠细菌的代谢产物如有机酸、无机酸和 Fe^{3+} 等与矿物进行反应,从而得到有用组分。一般认为,在细菌浸出的过程中,直接作用与间接作用同时存在,根据矿石类型的不同,以某一作用为主。

2.1 黄铁矿、酸性溶液中 Fe^{2+} 的氧化

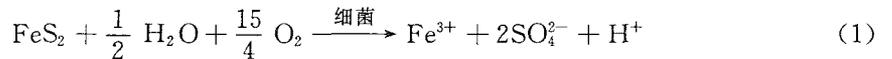
黄铁矿是一种常见的硫化矿物,与酸性溶液中 Fe^{2+} 相同,自然环境下氧化速率极其缓慢。当 $\text{pH} < 5.5$ 时,水中 Fe^{2+} 的氧化速率可以忽略不计,其半衰期为许多年,可以说 Fe^{2+} 在充氧的酸性水中是稳定的。但是在有细菌参与的情况下,氧化速率会提高 10^6 倍。被称为“红龙之害”的酸性矿排水的形成就是由于矿石中的黄铁矿被细菌氧化为硫酸铁和硫酸、 Fe^{2+} 被细菌氧化为 Fe^{3+} 的缘故。

2.1.1 黄铁矿的氧化^[3,9~11]

细菌氧化黄铁矿的作用机理,也有间接作用与直接作用两种说法:

(1) 直接作用说

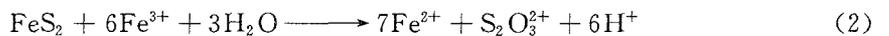
黄铁矿在细菌的作用下,被氧化为硫酸和硫酸铁。



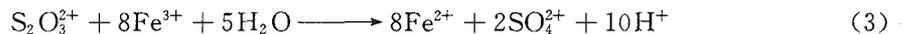
(2) 间接作用说

黄铁矿和溶液中的 Fe^{3+} 发生化学反应。

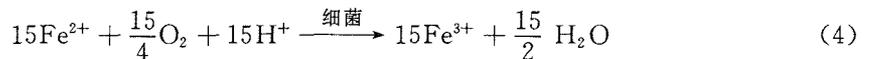
第一步:



第二步:



反应生成的 Fe^{2+} 在细菌的作用下被氧化为 Fe^{3+} :



直接作用的前提是细菌吸附在黄铁矿表面,它发生在被吸附的细菌与黄铁矿之间,依靠细菌细胞外“多糖层”中的 Fe^{3+} 去氧化黄铁矿,反应生成的 Fe^{2+} 又依靠细胞内的反应被 O_2 氧化成 Fe^{3+} 。氧化黄铁矿的依然是 Fe^{3+} ,只不过此时的 Fe^{3+} 不是游离于溶液介质中的 Fe^{3+} ,而是包含在“多糖层”中的 Fe^{3+} 。“多糖层”的 Fe^{3+} 浓度(大约为 53 g/L)比溶液介质中高得多,因而细菌氧化黄铁矿的速率比用 Fe^{3+} 的化学氧化高出 10~20 倍。“多糖层”中的铁离子可以是 Fe^{3+} ,也可以是 Fe^{2+} ,只有当 Fe^{3+} 占优势时被吸附的细菌才有可能去氧化黄铁矿^[3]。“多糖层”中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 之比取决于溶液中的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 之比,也就是说取决于溶液的氧化还原电位。

如果仅仅只有细菌被吸附到黄铁矿表面,而溶液介质中无 Fe^{3+} 的存在,细菌不会生长

繁殖,也不能导致黄铁矿氧化反应发生。

2.1.2 Fe²⁺的氧化

在 pH<5.5 的酸性条件下,Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺,虽然在热力学上是完全可行的,但在动力学上则十分缓慢^[12]。在氧化亚铁硫杆菌、氧化亚铁微螺菌(*Leptospirillum ferrooxidans*, 简称 *L. f*)等细菌存在的情况下,氧化速率大大加快,反应如式(4)所示。

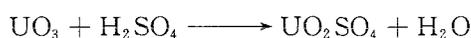
细菌浸出过程中,Fe²⁺ 氧化是一个非常重要的环节,实现 Fe³⁺ 的再生并使浸出介质维持高电位,同时获得能量用于细菌的生长繁殖,这一氧化过程最终的电子受体为分子氧。Fe²⁺ 通过细胞壁上微孔渗透到细胞壁内进入周质间隔,把电子传给呼吸链,自身变为 Fe³⁺ 后反渗透出细胞壁,电子通过呼吸链最后传递到细菌膜内侧的溶解于细胞质中的氧。对于氧化亚铁硫杆菌而言,目前的研究结果认为 Fe²⁺ 到 O₂ 的电子传递链主要包括:亚铁氧化还原酶→铁质兰素→至少一种细胞色素 c→a₁型细胞色素氧化酶等^[13]。

2.2 细菌在铀矿浸出中的作用机理

在铀矿冶领域,细菌浸出最初应用于低品位铀矿石(0.04%U~0.4%U)中铀的回收。在耐酸的亚铁、还原态硫氧化细菌存在的情况下,加强了四价铀的氧化,从而提高了铀的浸出率。Fe³⁺ 是经常采用的、有效的四价铀氧化剂,Fe³⁺ 被还原为 Fe²⁺ 后可利用耐酸的亚铁氧化细菌如 *T. f*,*L. f* 等进行氧化再生,再生的 Fe³⁺ 又可以将四价铀氧化为六价铀。铀矿石中都不同程度地含有黄铁矿,*T. f* 等细菌能氧化黄铁矿,代谢产物 Fe³⁺ 和 H₂SO₄ 可为铀的浸出提供浸出试剂。

具体地讲,在铀矿石的细菌浸出过程中,细菌的主要作用表现在以下两个方面:

(1) 依靠细菌实现铀矿石中的黄铁矿等硫化矿物的氧化,解除硫化矿物对铀等有价金属的包裹,同时利用硫化矿物氧化代谢产物 H₂SO₄ 和 Fe³⁺ 为铀的提供浸出剂和氧化剂。



(2) 依靠细菌作用完成贫铀浸出剂的氧化再生,将溶液中的 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺,提高氧化还原电位后返回用作浸出剂,而不必再补充氧化剂。

2.3 小结

(1) 从黄铁矿细菌氧化作用机理可知,无论以何种方式进行,都可归结于通过 Fe³⁺ 来氧化,只不过间接作用是通过溶液介质中 Fe³⁺ 氧化黄铁矿,直接作用是通过细菌细胞“多糖层”中 Fe³⁺ 氧化黄铁矿,而“多糖层”中 Fe³⁺ 的多少受控于溶液介质的氧化还原电位,所以说在细菌浸出过程中富含大量细菌、高氧化还原电位的浸出剂是必需的。

(2) 在铀矿细菌浸出过程中,通过 Fe³⁺ 实现四价铀的氧化,产生的 Fe²⁺ 依靠细菌氧化为 Fe³⁺,Fe³⁺ 继续氧化黄铁矿及四价铀,细菌从黄铁矿、Fe²⁺ 的氧化过程获得生命活动所需能量得以生长繁殖,代谢产物硫酸及 Fe³⁺ 为铀的浸出提供浸出试剂,如此反复进行,构成一个铀矿循环浸出系统,从而可以节省酸和氧化剂,改善铀浸出动力学,提高铀的浸出率,缩短浸出周期。

(3) 从作用机理可以看出,如何能有效快速地实现浸出液中 Fe²⁺ 氧化再生是整个铀矿细菌浸出工艺流程的关键。考虑到铀矿细菌堆浸工艺的具体特点,可通过两方面来解决,一是通过驯化等方法筛选出对有害毒物耐受能力强、Fe²⁺ 氧化性能高的新菌株;另一方面采用高效率专用设备完成细菌培养及 Fe²⁺ 的氧化再生。

3 氧化亚铁硫杆菌新菌株的驯化选育

目前在微生物冶金领域研究成果最多、工业化应用最广泛的细菌是氧化亚铁硫杆菌,它最早是 Colmer 和 Hinkle 于 1951 年从煤矿的酸性矿坑水中分离出来的,英文名为 *Thiobacillus ferrooxidans*,简称 *T. f.*,2000 年重新命名为 *Acidithiobacillus ferrooxidans*。我国中科院微生物所裘荣庆等人 1960 年首次从广东某矿酸性矿坑水中分离出氧化亚铁硫杆菌。

氧化亚铁硫杆菌属原核生物界、化能营养原核生物门、细菌纲、硫化细菌科和硫杆菌属,为革兰氏阴性无机化能自养菌。好氧嗜酸,能源物质为 Fe^{2+} 和还原态硫,可以氧化 Fe^{2+} 、元素硫及几乎所有硫化矿物,能有效地分解黄铁矿。以空气中 CO_2 为碳源,吸收 N,P,K 等无机营养,合成菌体细胞。它栖息于含硫温泉、硫和硫化矿矿床、煤和含金矿矿床,也存在于硫化矿矿床氧化带中,能在上述矿的矿坑水中存活。形状呈圆端短柄状,端生鞭毛,细胞表面有称之为“多糖层”的一层黏液,能运动。适宜生长 pH 为 1~4,最佳生长 pH 为 1.8~2.5,存活温度为 2~40 $^{\circ}\text{C}$,最佳存活温度为 30~35 $^{\circ}\text{C}$ 。

经过多年细菌驯化选育,目前所用这株氧化亚铁硫杆菌(编号 TU—4),是在 TU—3 菌株基础上经过多年选育出的第四代优良菌株。TU—4 对铀的耐受能力有了较大提高,以 U_3O_8 计,耐受浓度可达到 12 g/L 以上。TU—1 最初是从某铀矿矿坑水中分离培养出来的。

3.1 培养基

细菌培养是细菌浸出的主要准备工作。培养氧化亚铁硫杆菌经常采用的培养基有 Leathen、9K 及 Colmer 等,其组成见表 1^[3]。

表 1 氧化亚铁硫杆菌常用的三种培养基组成 g/L

化学成分	培养基种类		
	Leathen	9K	Colmer
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.15	3.0	0.2
KCl	0.05	0.1	—
K_2HPO_4	0.05	0.5	—
KH_2PO_4	—	—	3
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5	0.5	0.1
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.01	0.01	—
CaCl_2	—	—	0.2
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	—	—	5
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10	44.3	—
蒸馏水/mL	1 000	1 000	1 000

3.2 新菌株的驯化选育

在铀矿石细菌堆浸工艺中,细菌浸出初期所需的浸出剂是参照 9K 或 Leathen 培养基配方配制的一定浓度的亚铁溶液接种细菌培养而成的含有大量细菌和高氧化还原电位的溶液。经过离子交换工序吸附铀后的贫铀浸出剂一吸附尾液通过细菌培养设备进行氧化再生,依靠细菌的作用将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 提高溶液氧化还原电位, 增加溶液中细菌数量后返回用作浸出剂, 满足浸出过程中对细菌及 Fe^{3+} 的需求。浸出剂全部采用 9K 培养基来制备, 显然是不经济的。浸出液循环使用, 可充分利用贫铀浸出剂中所含细菌营养物质, 降低硫酸亚铁、硫酸及其他相关试剂的用量。

与经典的培养基相比较, 贫铀浸出液相关物质的种类及含量有较大差异, 除含有细菌所需的 Fe^{2+} , K, Na 等营养物质外, 还含有对细菌生长繁殖产生抑制作用的杂质离子, 如 F^- , Cl^- , NO_3^- , Mo^{6+} , As^{3+} , Ag^+ , Hg^+ 等。贫铀浸出液中的相关物质种类及含量会因矿石类型、工艺流程、工艺参数等有较大的差异。要想实现贫铀浸出剂氧化再生, 首先必须选育出对贫铀浸出剂中有害物质耐受能力强的新菌株, 提高细菌的氧化能力, 保证细菌堆浸工艺顺利进行。

对于某种铀矿石而言, 矿石矿性、工艺流程及工艺参数的不同会导致贫铀浸出剂中相关有害杂质种类、含量有较大差异。如某矿的铀矿石中, 由于萤石等矿物的存在, 使得矿石含有 0.14%~0.30% 的氟, 浸出液中 F^- 浓度为 0.2~0.6 g/L。浸出液中 Cl^- 浓度为 2~5 g/L, 原因之一是采用酸性食盐水[5~8 g/L H_2SO_4 + (45~55) g/L NaCl]淋洗后的氯型贫铀树脂转型(转型剂为 5~8 g/L H_2SO_4)不完全, 离子交换吸附过程中树脂上的 Cl^- 被置换下来进入吸附尾液中并积累; 另一方面因为饱和树脂再吸附尾液返回到吸附系统, 也会使 Cl^- 转移到吸附尾液。吸附尾液中存在的 F^- 和 Cl^- 对细菌的生长繁殖产生抑制作用。为保证贫铀浸出剂顺利实现氧化再生, 必须选育出耐受能力强的新菌株。

新菌株的选育方法有驯化育种、诱变育种、基因工程育种及杂交育种等。驯化育种是经常采用的一种选育方法。驯化育种是指在逐渐变化外界条件(通常指不利条件)的情况下, 对细菌进行转移培养, 最终培育出适应性、耐受性较强的新菌株。它是一种定向培育的育种方式, 其遗传学理论依据是基因的自发突变。同一种细菌的同一菌株在不同介质中进行培养与驯化, 耐酸、耐受杂质离子浓度及氧化、浸出性能等会有所差异, 这主要是由于细菌细胞 DNA 结构特征差异, 以及细菌细胞壁发生的某些变化而导致的细胞具有不同的表面结构等^[3,14]引起的。经过驯化过的细菌, 适应能力显著增强, 在新的环境下可更好地生长繁殖。

新菌株的驯化选育是以现有的氧化亚铁硫杆菌 TU-3 菌株为母菌, 通过两个阶段来选育的。

3.2.1 以某矿的铀矿石为介质进行第一阶段驯化选育

同缺乏矿样条件、成长于液体培养基中的细菌相比较, 培养于固体基质中的细菌更易大量吸附在矿样表面。与生长于亚铁和硫代硫酸盐培养基中的细菌相比, 生长于固体培养基中的细菌表面有层蛋白质膜, 它的存在导致细胞等电点(IEP)发生变化^[3,14], 使它们更易吸附在矿石表面。细菌吸附在矿石表面是细菌直接作用机理的前提条件。培养于固体培养基介质的细菌呈现出比培养于液体基质的细菌更高的氧化、浸出效率, 细菌生长繁殖过程中诱导期、缓慢期会大大缩短或消失。

实施过程:首先将某矿的铀矿石矿粉加到 Leathen 或 9K 培养基中制成一定浓度的矿浆,然后接种入细菌(TU—3),在恒温培养箱经过一段时间,待氧化还原电位大于 550 mV 后进行过滤,将滤液接种入含有更高浓度矿浆的 Leathen 或 9K 培养基中继续进行培养。由于培养介质发生变化,不适应的细菌被淘汰,适应的细菌便在新介质中得以生长繁殖。

3.2.2 采用逐步增加培养基中相关杂质离子浓度的办法进行第二阶段驯化选育

菌种:经过第一阶段驯化的氧化亚铁硫杆菌。

实施方法:采用逐步提高 Leathen 或 9K 培养基中 F^- 和 Cl^- 浓度的办法来提高细菌的适应能力。首先在 Leathen 或 9K 培养基中加入一定量的 F^- 和 Cl^- ,然后接种入经过第一阶段驯化的细菌,进行培养。一段时间以后,细菌适应了新的环境并且能正常生长繁殖,再将它接种入新的培养基中进行恒温培养,新培养基 F^- 和 Cl^- 的浓度比上一次有所提高。在 F^- 和 Cl^- 浓度逐渐增加的过程中,不适应的细菌逐渐死去,而活力强的细菌则渐渐变异,最后演变为对新环境适应能力强的新菌株。

第一阶段及第二阶段驯化选育工作完成后,筛选出新的菌株(命名为 TU—4)。与 TU—3 相比较,对某矿的铀矿石适应性增强,对 F^- 和 Cl^- 的耐受能力得到提高, F^- 浓度由 200 mg/L 提高到 600 mg/L, Cl^- 浓度由 1 g/L 提高到 2 g/L 以上。

4 新型细菌培养及贫铀浸出剂氧化再生设备——生物接触氧化槽

在铀矿细菌堆浸工艺中,能不能快速有效地制备富含大量细菌的高电位浸出剂(菌浸剂)是细菌浸出工艺顺利进行的控制因素。以经典培养基或者贫铀浸出剂来制备菌浸液,都要依靠细菌通过专门设备来完成。除所用菌种的影响之外,采用何种设备对细菌生长繁殖速度、 Fe^{2+} 氧化速率有着至关重要的影响。

大量培养细菌有间断式培养和连续式培养两种途径:

(1) 间断式培养通常在带有曝气装置的槽式容器中进行。首先在培养槽中装入培养基,接种后通入空气进行培养。间断式培养细菌最大的缺点是氧化效率低且不能连续提供菌液。总铁量为 10 g/L 的 Leathen 培养基,需要四天左右的时间才能将 Fe^{2+} 完全氧化为 Fe^{3+} ,这主要是由于在细菌生长繁殖过程中存在“诱导期”与“缓慢期”的缘故。

(2) 连续式培养即利用细菌附着在固体表面及沉淀物上的特性,实现细菌固定化,增大细菌与培养基的接触面积,控制一定流速,保持细菌生长繁殖环境的稳定,使“诱导期”与“缓慢期”大大缩短或消失,从而提高细菌氧化 Fe^{2+} 的效率,这就是在国内外湿法冶金领域经常采用的生物膜法(Bacterial Film Oxidation,简称 BACFOX)。目前国内外在此方面研究与应用的情况如下:

1) 采用多层板式材料或塑料环状填料作为细菌固定化载体的喷淋设备。

2) 采用蜂窝状塑料板为细菌固定化载体的费林格斯充气设备。

3) 在英国沃伦斯普林实验室和英国原子能管理局共同完成的铀矿细菌浸出项目中,采用泡罩塔作为 Fe^{2+} 氧化再生设备。设备类似于化工行业通用的泡罩塔,细菌固定在塔板上。

4) 采用玻璃珠^[15]、离子交换树脂^[16]、活性炭^[15,17,18]、角叉藻聚糖、交联树脂^[19]、聚氨酯泡沫^[20]、镍合金纤维^[21]、沙子^[22]等作为 T. f 固定化载体的填料的塔式反应器(Packed-Bed

Reactors)或流化床反应器(Fluidized-Bed Reactor)的 Fe^{2+} 氧化试验研究,但都不能满足产业化的要求。

5) 采用旋转式生物反应器的 Fe^{2+} 氧化试验研究^[23,24]等。

6) 1997年,我国原核工业铀矿开采研究所史凯光、王清良等进行了以塑料纺织袋加工成的条状物、聚乙烯刨花等作为 T. f 固定化载体的 Fe^{2+} 氧化试验^[25],研究发现所用材料易断裂、缠团和漂浮。

7) 2002—2003年,河北工业大学邸进申、赵新巧等人进行了采用 H-2 软性填料(软聚氨酯泡沫)作为 T. f 固定化载体的塔式反应器 Fe^{2+} 氧化试验^[26,27],研究发现随着运行时间增加,铁矾的累积会造成填料结块且不易脱落,影响营养物质传递,细菌生长繁殖受到抑制, Fe^{2+} 氧化效率降低。

核工业北京化工冶金研究院在细菌培养及贫铀浸出剂氧化再生设备的研制方面也经历了间断式向连续式生物膜法的转变过程。当认识到间断式细菌培养存在的缺点后,于 20 世纪 80 年代研制出以蜂窝状填料、六角形网状板为 T. f 固定化载体、主体结构类似于泡罩塔的生物接触氧化槽^[28,29]。台架试验及扩大试验结果表明,生物接触氧化槽氧化 Fe^{2+} 效率比静态曝气氧化法提高 30 倍左右,但也存在着与国内外同类设备所共有的缺点,即在运行过程中,形成的生物膜越来越厚且不易脱落,最终会导致空隙堵塞,传质效率降低,处理能力下降。20 世纪 90 年代中、后期,在大量调查研究的基础上,决定将水处理生物接触氧化槽的设计理念引进到铀矿细菌堆浸工艺中来,新型弹性波纹立体填料的特点在某铀矿细菌堆浸半工业试验^[7]中得到体现,为半工业试验的成功进行奠定了基础。在取得一定经验的基础上,考虑到微生物冶金所用细菌的微生物特性及铀矿堆浸工艺的特殊性,2000 年对主体结构、相关材料及附属设备进行了优化设计和选择。新型生物接触氧化槽结构示意图如图 1 所示。

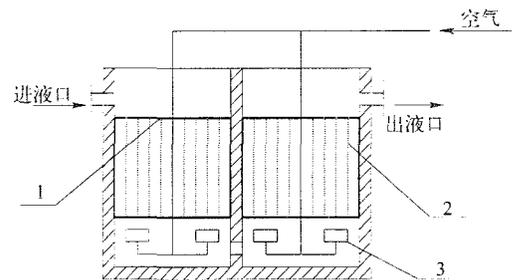


图 1 生物接触氧化槽示意图
1—填料支架;2—填料;3—微孔布气

新型生物接触氧化槽由 2 个以上独立的单元槽主体、填料及支架、曝气系统及进液系统组成。在运行过程中,安装在支架上的填料淹没在液面以下,生活在填料上、溶液中的细菌通过曝气系统取得 O_2 和 CO_2 ,从贫铀浸出剂中吸收营养成分,从 Fe^{2+} 的氧化中获得生命能量得以生长繁殖,实现贫铀浸出剂氧化再生,为铀的浸出提供富含大量细菌的高电位浸出剂。

5 某矿铀矿石矿性

某矿铀矿石类型主要有三种:第一种是花岗岩,矿化类型为单铀,铀矿物的存在形式是沥青铀矿和铀石,脉石矿物主要有石英、钾长石、斜长石、黑云母、白云母、水云母、绿泥石、萤石、赤铁矿、黄铁矿、萤石以及方解石。第二种是砾岩,矿化类型为单铀,铀矿物的存在形式是沥青铀矿,脉石矿物主要有石英、长石、黑云母、水云母、绿泥石、萤石。第三种是安山岩,矿化类型为铜—铀,铀矿物的存在形式是沥青铀矿和铀石,脉石矿物主要有石英、长石、水云母、绿泥石、萤石、黄铁矿、黄铜矿。矿石主要化学成分列于表 2。

表 2 某矿石主要化学成分

岩性	SiO ₂	ΣFe	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO
花岗岩	72.5	1.90	6.40	1.70	0.30	<0.05
砾岩	72.8	1.01	7.00	1.42	0.39	0.07
安山岩	71.5	4.10	4.70	0.95	0.84	0.12
岩性	TiO ₂	ΣS	F	K ₂ O	Na ₂ O	
花岗岩	0.18	0.055	0.30	4.65	1.45	
砾岩	0.21	0.340	0.22	4.72	0.90	
安山岩	0.51	1.260	0.14	5.18	0.12	

从铀的存在形式以沥青铀矿为主这一特点也可看出,要想提高铀浸出率,必须有足够的氧化剂参与。

该矿石含有黄铁矿,这就为细菌生长繁殖提供了能源。细菌生长所需的其他主要元素除 N 源外,在矿石中都有一定的含量,都能满足细菌的要求。

6 工业试验及工业化生产结果

6.1 工业试验结果

(1) 试验堆浸出结果

工业试验在某矿 A 号堆场进行。装矿高度 3.5 m,矿石粒度为 10 mm。细菌堆浸和同期常规堆浸相关数据如表 3、图 2 所示。

表 3 细菌堆浸和常规堆浸相关数据比较

堆 号	A-1	B-1	B-2	C-1	D-1	A-2(试验堆)
液计浸出率 /%	89.39	87.16	90.16	90.48	88.61	92.95
渣计浸出率 /%	91.77	89.78	89.65	89.65	88.82	91.88
平均铀浓度 / (g · L ⁻¹)	0.327	0.495	0.264	0.294	0.232	0.606
喷淋时间 /d	>150	125	>150	>150	>150	85
酸用量 /%	2.52	2.35	2.40	2.45	2.51	2.10
液固比	4.32	3.46	4.88	4.37	5.33	2.90

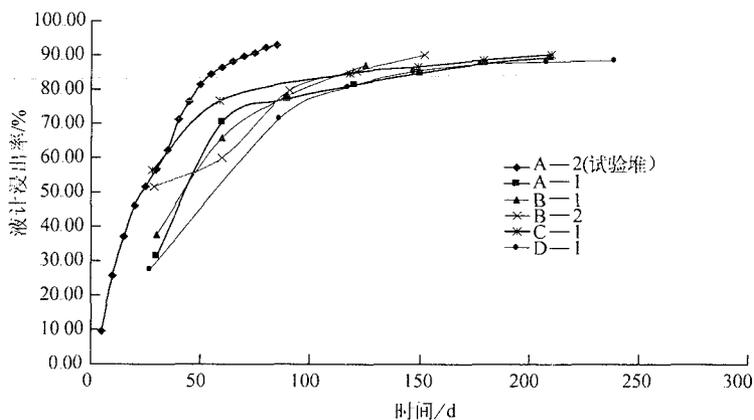


图 2 液计浸出率随时间变化关系图

(2) 贫铀浸出剂的氧化再生结果

工业试验进行期间,贫铀浸出剂氧化再生时,生物接触氧化装置左、右两槽溶液电位变化情况如图3所示。

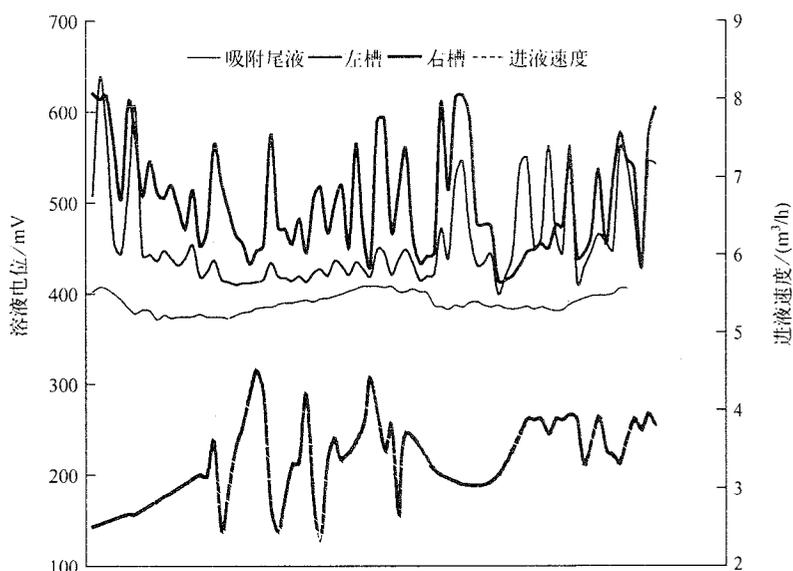


图3 工业试验氧化槽进液速度及槽内溶液电位变化情况

工业试验中,生物接触氧化槽共计处理 $E < 400$ 的贫铀浸出剂(吸附尾液) $2\,941.4\text{ m}^3$,氧化再生后氧化还原电位提高到 450 mV 以上,其中 $E = 450 \sim 500\text{ mV}$ 的溶液量 $1\,816.5\text{ m}^3$, $E > 500\text{ mV}$ 的溶液 $1\,097.9\text{ m}^3$ 。生物接触氧化槽处理能力为 $2 \sim 4\text{ m}^3/\text{h}$ 。

在生物接触氧化槽运行期间,不定期地对试验堆浸出液、氧化槽内溶液、贫铀浸出剂中相关杂质进行了监测分析。从监测结果来看,氧化装置左、右两槽溶液中 F^- 和 Cl^- 的含量与整个浸出剂(液)体系中的含量基本一致。 F^- 浓度维持在 $0.2 \sim 0.6\text{ g/L}$ 、 Cl^- 浓度维持在 $2 \sim 5\text{ g/L}$,细菌已基本上适应了该矿浸出液体系,对 F^- 和 Cl^- 等有害杂质的耐受能力得到进一步提高。

6.2 2002~2005年工业化生产结果

(1) 2002年8月到2003年8月工业化生产结果

从2002年8月到2003年8月,共计有6个堆采用细菌堆浸技术进行了工业化生产,常规堆浸与细菌堆浸生产相关数据列于表4。

表4 2002-08~2003-08年度某矿堆浸生产结果

堆号	C-2	A-3	B-3	D-3	B-4	A-4	C-4	D-4	E-2
浸出方式	常规	常规	常规	细菌	细菌	细菌	细菌	细菌	细菌
浸出时间/d	170	125	150	90	60	78	95	90	93
液计浸出率/%	91.5	93.4	92.5	90.5	87.0	90.8	92.8	90.22	92.3

续表

堆号	C-2	A-3	B-3	D-3	B-4	A-4	C-4	D-4	E-2
渣计浸出率/%	91.5	90.0	90.8	88.5	83.0	86.2	90.76	89.35	90.52
平均铀浓度/(g·L ⁻¹)	0.249	0.362	0.316	0.517	0.233	0.436	0.513	0.607	0.582
酸用量/%	2.42	2.46	2.32	1.82	1.60	1.74	2.02	1.76	1.88
液固比	4.84	3.92	3.91	2.49	2.23	2.28	2.84	1.83	2.44

(2) 2003年9月到2004年12月工业化生产结果

从2003年9月到2004年12月,共计有10个堆采用细菌堆浸工艺进行了工业化生产,相关工艺参数列于表5。

表5 2003-09~2004-12年度某矿细菌堆浸生产结果

堆号	浸出时间/d	液计浸出率/%	渣计浸出率/%	平均铀浓度/(g·L ⁻¹)	酸用量/%	液固比
A-5	90	91.6	87.23	0.451	0.96	1.91
B-5	98	91.9	88.17	0.446	1.33	2.37
C-5	110	92.65	90.15	0.584	1.17	2.14
D-5	92	90.4	89.79	0.368	0.96	2.36
E-3	94	90.51	87.17	0.358	1.26	2.5
A-6	88	92.02	85.89	0.399	1.09	2.19
B-6	112	92.74	90.72	0.449	1.23	2.85
C-6	98	92.38	87.08	0.419	1.29	2.49
D-6	96	90.01	87.38	0.401	1.16	2.32
E-4	89	91.49	86.02	0.339	1.14	2.24

(3) 2005年工业化生产结果

2005年1月至12月,细菌堆浸工业化生产共处理矿堆9个,相关生产数据列于表6。

表6 2005年度某矿细菌堆浸生产结果

堆号	浸出时间/d	液计浸出率/%	渣计浸出率/%	平均铀浓度/(g/L)	酸用量/%	液固比
B-7	92	92.73	88.65	0.364	1.25	2.65
A-7	95	92.82	87.94	0.400	1.27	2.48
C-7	94	90.23	87.29	0.411	1.30	2.35
E-5	85	91.05	89.14	0.389	0.97	2.46
B-8	90	91.52	91.52	0.313	1.32	3.28
D-7	87	92.64	92.59	0.384	1.36	3.35
A-8	91	92.14	92.14	0.353	1.35	3.42
C-8	98	90.11	90.00	0.345	1.32	3.84
E-6	96	90.71	91.86	0.377	1.13	3.10

7 结束语

(1) 将细菌浸出技术优势与铀矿石堆浸工艺特点相融合的铀矿石细菌堆浸新工艺的成功研发,为我国铀矿堆浸企业进行技术改造以及我国大量低品位铀矿石的开发利用提供了兼具技术先进性和经济优越性的新型工艺流程。依靠细菌的作用,实现矿石中黄铁矿等硫化矿物以及贫铀浸出剂中 Fe^{2+} 的氧化,利用氧化代谢产物硫酸及 Fe^{3+} 为铀的浸出提供浸出试剂,在节省酸和氧化剂的同时,改善铀浸出动力学,强化浸出过程,提高铀浸出率,缩短生产周期,从而降低生产成本,增大铀矿石处理能力,提高企业经济效益。

(2) 在以原生矿为主的铀矿石浸出过程中,为了提高铀的浸出率,必须添加氧化剂。常见的氧化剂有 MnO_2 , NaClO_3 和 H_2O_2 等,但是这些氧化剂的价格高,有些会对环境产生污染。采用固体氧化剂,一方面会增加筑堆时的工作量,另一方面其在矿堆中的存在可能会降低矿石的渗透性; NaClO_3 等有些氧化剂的采用,浸出液残留的 Cl^- 会对离子交换等后续工艺过程产生影响。采用细菌堆浸工艺,可以低成本的方式来满足浸出过程对氧化剂的需求,同时也可避免对浸出过程产生不利影响。

(3) 铀矿石细菌浸出工艺中,铀矿石中黄铁矿氧化及贫铀浸出剂中的 Fe^{2+} 氧化,都要依靠细菌来完成。黄铁矿的细菌直接氧化作用与细菌生命活动息息相关,是发生在被吸附于矿物表面的细菌与矿物之间的生化反应,细菌在矿堆中的活性及数量对黄铁矿的氧化起着关键作用。铀矿石堆浸工艺及渗滤浸出工艺过程中,矿石粒度小,矿堆孔隙率低,矿堆中空气量不足,通过浸出剂带入的氧气量太少,导致碳源 CO_2 及最终电子受体 O_2 不足,细菌直接氧化黄铁矿和在矿堆中依靠细菌将溶液介质中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的能力弱,低电位的浸出剂须在堆外生物接触氧化槽中依靠细菌的作用对其进行氧化再生,黄铁矿的氧化以间接作用为主。

(4) 贫铀浸出剂能否氧化再生,是某种铀矿石能否采用细菌浸出工艺的一个关键性因素。因为矿石性质的差异以及工艺流程、工艺参数的不同,使细菌所面对的贫铀浸出剂化学组成也有所不同。为了使细菌能够适应所要面对的溶液体系,顺利完成氧化再生,满足浸出过程对富含细菌的高电位浸出剂的需求,需要对细菌进行驯化。通过多年的培养和驯化,筛选出氧化亚铁硫杆菌优势菌株,它对铀浸出介质中有害杂质的耐受能力强,特别是在含 F^- 和 Cl^- 的介质 [$\rho(\text{F}^-) \leq 1.5 \text{ g/L}$, $\rho(\text{Cl}^-) = 2 \sim 5 \text{ g/L}$] 中可以很好地生长繁殖,贫铀浸出剂的氧化再生得以顺利进行,为铀矿石细菌堆浸新工艺的成功研发奠定了基础。

(5) 生物接触氧化槽是细菌堆浸工艺的关键设备,细菌培养、吸附尾液的氧化再生都要依靠它来完成。生物接触氧化槽的特点之一是采用了新型弹性波纹立体填料作为生物膜载体,该填料克服了其他填料价格高、易堵塞等缺点,传质效率高,生物膜能获得愈来愈大的比表面积,并能进行良好的新陈代谢,同时它还可对气泡进行多层次密集型的碰撞、切割,从而大大提高了氧的转移速率和氧的利用率。特点之二是槽体结构由传统的塔式改为槽式,结构简单,填料安装方便,可利用铀水冶厂的贮槽进行改造,节省投资。特点之三是结构合理、易于防腐处理、方便填料及曝气装置等附属设备的安装施工、可实现多点布气,生物膜载体接触面大,微生物固着量大,氧气利用率高,贫铀浸出剂与生物膜的接触状况得到改善,提高了传质效率,促进细菌新陈代谢,提高了设备处理能力,减小了设备体积。

参 考 文 献

- 1 李开文. 加速推广我国铀矿工业地浸与堆浸技术的途径与意义[J]. 铀与金, 1993, (9)
- 2 Zimerley S R, Wilson D G, Parater J D. US Patent, 2829964. 1958
- 3 杨显万, 沈庆峰, 郭玉霞, 等. 微生物湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003
- 4 J. A. 布里尔利. 微生物学在冶金工艺中的作用[J]. 国外金属矿选矿, 2001, (11): 2~4
- 5 Munoz JA, Gonzalez F, Blazquez ML, et al. A study of the bioleaching of Spain Uranium ore. Part I: A Review of the Bacterial Leaching in Treatment of Uranium ore. Hydrometallurgy, 1995, 38(1): 39~57
- 6 陈仕安, 黄祥富, 樊保团. 细菌氧化再生液逆流淋浸铀矿的实践[J]. 铀矿冶, 1995, (4): 230~235
- 7 刘建, 樊保团, 张传敬. 抚州铀矿细菌堆浸半工业试验研究. 铀矿冶, 2001, (1): 15~27
- 8 Colmer A R, Hinkle M E. The role of microorganism in acid mine drainage. A preliminary report. science, 1947, 106: 253~256
- 9 Fowler T A, Holmes P R, Crundwell F K. On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of Thiobacillus ferrooxidans. Hydrometallurgy, 2001, (59): 257~270
- 10 Helmut Tributsch. Direct versus indirect bioleaching. Hydrometallurgy, 2001, (59): 177~185
- 11 Crundwell F K. How do bacteria interact with minerals? Hydrometallurgy, 2003, (71): 75~81
- 12 王凯雄. 水化学[M]. 北京: 化学工业出版社环境科学与工程出版中心, 2001
- 13 田克立, 林建群, 张长铠, 颜望明. 氧化亚铁硫杆菌铁氧化系统分子生物学进展[J]. 微生物通报, 2002, (1)
- 14 P. 德瓦西亚. 细菌生长条件和细菌吸附在氧化铁硫杆菌生物浸出黄铜矿中的作用. 国外金属矿选矿, 1999, (2)
- 15 Grishin SI, Tuovinen OH. Fast Kinetics of Fe^{2+} oxidation in packed-bed reactors. Appl Environ Microbiol, 1988, (54): 3092~3100
- 16 Karamanev DG, Nikolov LN. Influence of some physicochemical parameters on bacterial activity of biofilm: ferrous iron oxidation by Thiobacillus ferrooxidans. Biotechnol Bioeng, 1988, (31): 295~299
- 17 Carranza F, Garcia MJ. Kinetic comparison of support materials in the bacteria ferrous iron oxidation in packed-bed column. Biorecovery, 1990, (2): 15~27
- 18 Halfmeier H, Schafer-Treffenfeldt W, Reuss M. Potential of Thiobacillus ferrooxidans for waste gas purification. part 2. increase in continuous ferrous iron using immobilised cells. Appl Microbiol Biotechnol, 1993, (40): 582~287
- 19 Norio W, Kunihiro E. Immobilization of T. ferrooxidans using various polymers as matrix. Gen. Appl. Microbiol, 1994, (40): 349~358
- 20 Armentia H, Webb C. Ferrous sulphate oxidation using Thiobacillus ferrooxidans Cells immobilized in polyurethane foam support particles. Appl Microbiol Biotechnol, 1992, (36): 697~700
- 21 Gomez J M, Cantero D, Webb C. Immobilisation of Thiobacillus ferrooxidans cells on nickel alloy fibre for ferrous sulfate oxidation. Appl Microbiol Biotechnol, 2000, (54): 335~340
- 22 Wood T A, Murray K R, Burgess J G. Ferrous sulphate oxidation using Thiobacillus ferrooxidans cells immobilized on sand for the purpose of treating acid mine-drainage. Appl Microbiol Biotechnol, 2001, (56): 560~565
- 23 Nakamura k, Noke T, matsumoto J. Effect of operation condition on biological Fe^{2+} oxidation with rotating biological contactors. Water Res., 1986, (20): 73~77
- 24 Nikolov L, Mehochev D, Dimitrov D. Continuous bacterial ferrous iron oxidation by Thiobacillus ferrooxidans in rotating biological contactors. Biotechnol. Lett., 1986, (8): 707~710

- 25 胡凯光, 王清良, 史文革. 生物反应器及细菌快速氧化 Fe^{2+} 工艺研究[J]. 铀矿冶, 1997, (4): 245~251
- 26 邸进申, 邱建辉, 赵新巧. 氧化亚铁硫杆菌固定化技术研究[J]. 生物技术, 2002, (2)
- 27 邸进申, 赵新巧, 耿冰. 氧化亚铁硫杆菌分离复壮及固定化的研究[J]. 微生物学报, 2003, (4)
- 28 张鉴堂. 生物膜连续氧化溶液中亚铁的研究[J]. 铀矿选冶, 1980, (2)
- 29 张鉴堂. 生物湿法冶金在铀矿处理中的应用[J]. 铀矿冶, 1989, (1)