

硅酸盐细菌在铝土矿开发中的应用研究进展

惠明, 侯银臣, 田青, 窦丽娜 (河南工业大学生物工程学院, 河南郑州 450001)

摘要 介绍了硅酸盐细菌的生物学特性以及近年来利用硅酸盐细菌对铝土矿进行生物脱硅的应用研究现状, 并对硅酸盐细菌脱硅的机理进行了探讨。

关键词 硅酸盐细菌; 铝土矿; 脱硅

中图分类号 Q939.97 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)23-10881-02

Research Advances on the Application of Silicate Bacteria in Bauxite Exploitation

HUI Ming et al (College of Biological Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou, Henan 450001)

Abstract The biological characteristics of silicate bacteria and its research status on the biological desilication of bauxite by using silicate bacteria in recent years were introduced. The desilication mechanism of silicate bacteria was discussed.

Key words Silicate bacteria; Bauxite; Desilication

我国铝土矿资源储量丰富, 截止到 2001 年底统计, 我国铝土矿储量 5.06 亿 t, 基础储量 6.74 亿 t, 资源量 18.00 亿 t, 居世界第 5 位^[1]。随着氧化铝工业和其他相关工业的快速发展, 我国的铝土矿资源尤其是高品位铝土矿资源已经出现短缺, 尤其是河南等地的高品位铝土矿已经濒临枯竭, 因此研究开发低成本的氧化铝生产工艺, 提高低品位铝土矿资源价值, 从而提高我国氧化铝工业的国际竞争力, 已经迫在眉睫。

国内外氧化铝的生产主要采用 3 种方法, 即拜耳法、联合法和烧结法。生产方法不同对原料的要求也不一样, 拜耳法要求铝土矿铝硅比值 (A/S) 大于 8~10, 联合法要求 5~7, 烧结法要求 3.5~5.0。一般来说, 采用烧结法和联合法生产氧化铝的能耗是拜耳法的 2~4 倍, 而我国的铝土矿绝大部分为中等品位 (A/S = 4~6) 的水硬铝石型铝土矿, 处理这类矿石, 目前只能采用能耗较高的烧结法或高温高压溶出的拜耳法与烧结法相联的联合法生产氧化铝, 其生产成本不能与低能耗的拜耳法相抗衡, 因此降低氧化铝生产原料中的硅含量, 提高铝硅比是十分迫切和现实的任务。

1930 年, 前苏联学者亚历山大罗夫从土壤中分离出一种细菌, 能分解正长石和磷灰石而释放出磷钾, 称之为硅酸盐细菌^[2]。目前我国微生物学者认为硅酸盐细菌主要指环状芽孢杆菌 (*Bacillus circulans*) 和胶质芽孢杆菌 (*Bacillus mucilaginosus*)。众多研究表明, 硅酸盐细菌不仅能释放磷钾, 而且能分解矿物释放出硅、铁、钙等成分。在矿物加工领域中, 硅酸盐细菌主要用于铝土矿等硅酸盐矿物的脱硅, 以提高目的矿物的品位, 但这种应用尚处于试验研究阶段。

1 硅酸盐细菌的形态学研究概况

硅酸盐细菌是兼性好氧的化能异养型微生物, 一般 1 g 耕地土壤的含量为 2 000~40 000 个^[3]。亚历山大罗夫对硅酸盐细菌的形态观察表明, 培养在硅酸盐琼脂上的硅酸盐细菌呈两端钝圆、体积较大的杆菌, 长 4~7 μm, 直径 1.2~1.4 μm, 具有粘液状荚膜。通常菌体培养一昼夜, 每一荚膜中可

以有 2~4 个杆菌, 此后每个杆菌在其周围形成单独的荚膜 (培养第 3 天), 当培养至第 10 天, 细菌的细胞消失仅剩下一些空荚膜。硅酸盐细菌在硅酸盐琼脂平板上形成芽孢很少, 但在淀粉琼脂上培养, 第 2 天就开始大量形成芽孢, 且菌落形态亦发生变化, 菌落中央变混浊, 且粘弹性降低。芽孢形成时, 杆菌的中央部位变粗, 芽孢呈椭圆形, 大小是 (1.5~1.8) μm × (3.0~3.5) μm。在不含氮的硅酸盐琼脂上, 硅酸盐细菌形成粘液状凸起的透明菌落^[4]。陈廷伟、陈华葵等也对硅酸盐细菌进行了形态学研究, 结果显示, 从我国各地 (北京、陕西、河北、湖北等地) 分离所得硅酸盐细菌在形态上差异不大, 皆为荚膜杆菌。菌体长杆状, 大小为 (4~7) μm × (1.0~1.2) μm, 荚膜很厚, 椭圆形, 大小为 (5~7) μm × (7~10) μm。该菌在含氮的查贝克琼脂和无氮的阿须贝琼脂上的菌落形态是光亮、圆形、凸起、无色半透明的 (如同半颗玻璃珠一样)。在无氮培养基上菌落更为浓稠而有弹性, 在无氮的液体培养基上形成粘稠的菌液, 不产生荚膜。荚膜的产生、大小和层次与培养基中营养成分密切相关, 营养元素丰富时, 该菌不形成明显的大荚膜, 而只有一层薄的粘液层, 或是形成菌胶团; 而当缺乏营养元素时, 特别是缺乏氮素或可溶性磷时, 该菌易形成厚荚膜; 在营养元素缺乏而培养时间较长时, 该菌的荚膜不仅厚而且层次亦增多, 大荚膜是鉴别该菌的主要形态特征^[5]。另外, 也发现随着培养时间的延长 (30 d 以上), 菌体将发生畸形变化, 在荚膜内的杆菌逐渐伸长弯曲形成弧形、C 形、甚至 S 形的畸形菌体^[6]。连宾等研究表明, 典型的硅酸盐细菌菌落呈圆形, 边缘整齐, 表面湿润、透明, 菌落挑起时富有弹性, 可拉成丝。一般在 28 °C 培养 48 h, 菌落直径可达 2~3 mm。有单个杆状菌体被荚膜包围的, 也有多个菌体包裹在同一荚膜边界内形成菌胶团^[7]。王平宇、张树华研究表明硅酸盐细菌在无氮培养基上 28~32 °C 下培养, 1~2 d 菌落直径 1~3 mm, 3~7 d 菌落直径 5~10 mm; 在无 K 培养基上 1~2 d 菌落直径就达 5~6 mm。该菌在营养琼脂平板上及营养肉汤中生长不良^[8]。

2 硅酸盐细菌在提高铝土矿品位中的应用研究现状

从文献资料来看, 铝土矿脱硅的试验研究目前正处于探索时期, 且主要为国外学者的研究成果, 国内关于此方面的报道较少。生物浸出选矿是 20 世纪 50 年代逐步发展起来的新工艺。针对我国铝土矿硅含量高的特点, 利用硅酸盐细

基金项目 河南省高校青年骨干教师资助项目 (001131)。

作者简介 惠明 (1969-), 男, 河南南阳市人, 博士, 副教授, 从事工业微生物与发酵工程研究, E-mail: huiming@haut.edu.cn。

收稿日期 2009-04-08

菌将铝土矿中的硅、铁等溶去,以达到降硅除杂的目的,不仅能提高低品位铝土矿的质量,适于拜耳法工艺节约能耗,而且还可以最大限度地满足环保要求。

Karavaiko 等研究了硅酸盐细菌的作用,认为硅酸盐细菌是分解锂辉 ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) 最有效的菌种之一,其分解锂辉石可释放 Li、Al、Si 等进入溶液,对 Li 和 Al 的有效滤取拟在酸性 pH 范围,而滤取 Si 最好在碱性 pH 范围中进行。同时指明了实现分解锂辉石过程的具体办法:在聚乙烯管中用硅酸盐细菌多糖分解锂辉石,该管在 200 r/min 的摇床上摇动 7 d,并发现了分解锂辉石中各元素的次序为:在 pH 10.0 时, Si 首先被溶解,而对 Al 和 Li 无影响;在 pH 值为 2.0 时浸滤 Li、Al 的速率增加,尤其是 Al,而 Si 同时下降^[9-10]。

Groudera V^[11] 及 Groundev S 等^[12] 报道,不同的微生物浸滤水铝矿型铝土矿时,脱除 SiO_2 最佳的是硅酸盐细菌,它在 pH 5.5~6.0, 温度 30~35 °C, 固溶物含量为 0~15%, 摇动速率保持在 300~400 r/min 时, Al_2O_3 含量可从 43.5% 上升到 63.9%, SiO_2 含量从 25.9% 下降到 9.1%。不宜用磁选和浮选的水铝矿类型铝土矿用硅酸盐细菌处理可选择性的溶解 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 并使溶液中的 Al 浓度升到 6.7%, 在浓溶液中的 Al 萃取率达到 93.3%。Arrdreev 等也有类似报道,含有 Al_2O_3 38.5%、 SiO_2 35%~38%、FeO 1.3%、 Fe_2O_3 2.3%、 P_2O_5 0.3%、CaO 0.6% 等的铝硅酸盐矿,经过硅酸盐细菌处理后, Al_2O_3 提高到 46.9%, SiO_2 降为 19.0%。用硅酸盐细菌处理铝土矿,再加上用 20% HCl 处理,铝土矿(含 Fe_2O_3 1.5%~7.0%) 中的 Fe_2O_3 残留量降为 1.2%。该铝土矿被用于耐火材料工业^[13]。

同时,钮因健等研究表明,使用硅酸盐细菌 GSY-5[#] 浸出含有各种铝硅酸盐矿物的铝土矿,在 pH 7.2、30 °C、200 r/min、5% 矿浆浓度的浸出条件下,浸出 7 d, 5 种矿样的 A/S 比分别从 4.58、6.74、6.03、5.09、2.93 分别提高到 5.88、8.45、8.55、6.79、13.54^[14]。而孙德四使用硅酸盐细菌 JXF-1 浸出含有各种铝硅酸盐矿物的铝土矿,在 pH 7.2、36 °C、180 r/min、10% 矿浆浓度的浸出条件下,浸出 7 d, 5 种矿样的 A/S 比分别从 6.29、6.64、7.15、6.24、3.64 提高到 7.58、8.29、9.07、9.10、13.29, 都表明硅酸盐细菌对高硅铝土矿具有一定的脱硅效果^[15]。另外,孙德四等在细菌摇瓶浸矿试验中还发现,硅酸盐细菌具有较强的活化、吸持硅酸盐矿物中硅、铝的能力,以高岭石为底物,培养 2~6 d, 接灭活菌株上清液中硅的含量均高于接菌组中硅的含量,细菌吸持的硅含量占解硅量的 90% 左右,细菌数越多,细胞吸持的硅也多^[16]。代群威等进行元素分析发现,硅酸盐细菌作用下硅灰石中 Si 溶出量达到所加硅灰石中 Si 总量的 7.5% 左右,与无菌对照样相比,硅酸盐细菌对硅灰石中 Si 的增溶达到 10 倍以上^[17]。因此微生物脱硅被公认为是目前解决低品位铝土矿浸矿能耗过大、环境污染严重、促进企业可持续性发展最有前途的方法之一。

3 硅酸盐细菌生物脱硅机理的研究进展

一般认为,在铝土矿生物选矿过程中,存在微生物的直接粘附作用和微生物的代谢物浸出的非直接作用两部分。前者是微生物粘附到矿石表面上直接侵蚀有关组分;后者是

利用微生物的代谢产物有机酸等与有关组分相互作用。例如硅酸盐细菌对硅酸盐及铝硅酸盐的脱硅作用包括两部分:一是由细菌产生的荚膜多糖类物质与硅形成络合物直接脱硅,二是细菌的代谢物有机酸酸解硅酸盐或铝硅酸盐的间接脱硅^[18]。有许多试验可以证明这一点,其中孙德四等通过摇瓶试验发现,有机酸、氨基酸、多糖类物质均具有破坏高岭石晶格结构的能力而释放出其中的铝、硅,原因是这些有机物具有络合矿物中各种金属离子的有机基团并有一定的酸溶作用^[19];试验还表明,各种代谢产物在浸出硅酸盐矿物中具有协同作用,三者的混合物的浸矿效果明显优于它们各自对矿物的作用效果。另外,他们还认为硅酸盐细菌分解硅酸盐矿物是一种生命活动过程,其本质是从浸矿过程中获取能量,不能简单地看作是一种“催化作用”或某一与之相关的单一作用机制^[15]。

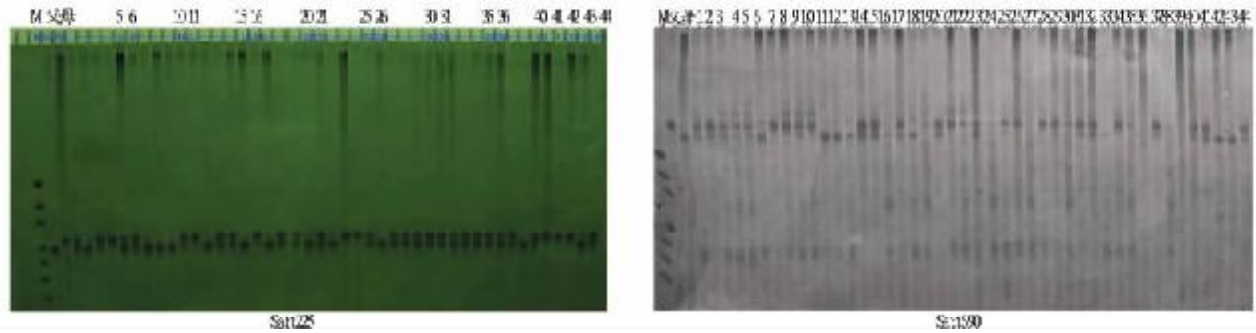
钮因健等对铝土矿细菌脱硅的机理也进行了初步分析,认为产酸不是细菌脱硅的主要原因,细菌对铝硅酸盐矿物的分解作用也不明显,其对铝土矿脱硅主要是由于细菌生长过程中产生的胞外多糖对矿物的生物浮选作用,使矿石中的铝硅酸盐矿物微粒特别是石英分散到浸出液中,而一水硬铝石则絮凝沉淀形成精矿^[14]。笔者也基本同意这一观点,认为生物脱硅的机制在于细菌产生的胞外酸性聚合物与硅形成了络合物,从而在浮选中脱硅,这一结果已在初步的试验中得到证实。但是,魏以和等认为细菌所产生的酸是矿物中不溶性钾、硅、磷溶解的主要原因^[20],而 Groudera 等认为硅酸盐细菌对铝硅酸盐的作用与选矿中矿物结构的破坏、矿组分的溶解及富高岭土微粒从铝土矿中分出有关,其分解作用是由细菌分泌的有机酸(主要是草酸和柠檬酸)完成的;分泌黏液的细菌胶囊能包围高岭土微粒,认为具有较大的分泌黏液的胶囊和形成酸的能力较强的菌株,其脱硅的效果较好^[11]。这一理论得到了从事矿物加工的多数学者的认同。另外,连宾认为硅酸盐细菌的溶硅机理并不是单一的,而是一种或多种机理共同作用的结果^[7]。

4 小结

随着社会经济的发展,人们对铝土矿资源的需求量必将与日俱增,提高低品位铝土矿的 A/S 比,借以提高铝土矿的利用率,节约能耗,保护环境,促进企业经济可持续性发展一定会成为以后的研究热点。尽管目前利用硅酸盐细菌释硅以提高铝矿品位的条件比较苛刻,还存在浸出效率偏低、浸出周期长等不利因素而未能能在铝土矿溶出工艺上得到广泛工业应用,但随着工业生物技术的进步,使用硅酸盐细菌浸出及富集低品位铝土矿现已被广泛认为是一种常规湿法冶金作业备选的经济、有效、对环境友善的方案,所以这方面的研究工作将是长期而具有现实意义的。

参考文献

- [1] 王一雍,张延安,陈震,等.我国铝土矿溶出技术的发展趋势[J].世界有色金属,2006(1):25-27.
- [2] 曾晓希,周洪波,刘飞飞,等.一株胶质芽孢杆菌的筛选和鉴定[J].湖南农业大学学报:自然科学版,2006,32(3):269-272.
- [3] 孙德四,张强.硅酸盐细菌在资源工程中的应用研究现状[J].黄金,2006,27(1):32-36.
- [4] 亚历山大罗夫.硅酸盐细菌[M].叶继青,译.北京:科学出版社,1955:1-65.



注: M, pUC19DNA/*Msp* I (Hap II); 父, 吉农 18 (♂); 母, 吉林 47 (♀); 1~44, 均为 F₂ 代大豆种子。

Note: M, pUC19DNA/*Msp* I (Hap II); Male, Jinong 18 (♂); Male, Jilin 47 (♀); 1-44, F₂ generation of soybean seeds.

图 7 SDS 法提取大豆干种子 DNA 的 SSR 分析

Fig. 7 SSR analysis of DNA extracted from soybean seeds by SDS method

不同 DNA 提取条件的优化及 DNA 提取效果进行综合分析比较,以求找到一种简单、快速、经济而又能满足后续 PCR、Southern 杂交及进行各类分子标记等所需的高质量 DNA 的提取方法。由以上分析结果可以看出,相同 DNA 提取条件下,SDS 法要明显优于 CTAB 法,由 SDS 法提取到的大豆干种子 DNA 的浓度和纯度都较高,能满足后续的各种分子生物学操作的要求。

以大豆种子为材料提取基因组 DNA 时,可以避免以叶片为材料受季节限制、培育大豆幼苗消耗时间及提取过程中需要液氮研磨等弊端^[2]。在提取过程中,种皮要去除干净,以减少种皮中杂质的污染并利于研磨,研磨后的样品要迅速置于冰上,另外,加入样品的量不要太多,以防止蛋白和 RNA 去除不彻底而导致污染,影响 DNA 的纯度。在实际操作过程中还应注意以下一些问题:①尽可能快速连续进行,以防其降解,尽量避免过多的溶液转移及剧烈的振荡等,以减少机械张力对 DNA 的损伤;②在 DNA 提取的缓冲液中要加入适量的 β-巯基乙醇和 pvp,这样可以防止提出来的 DNA 呈现褐色;③DNA 样品加入无水乙醇沉淀后离心时,转速不要过

高,最好不要超过 10 000 r/min,因为转速过高时,沉淀物不易溶解;④在氯仿/异戊醇抽提时,应使氯仿/异戊醇与提取到的上清液反应至少 5 min 以上再进行离心,不适宜立即离心,其间应颠倒离心管数次^[5];⑤加入 RNase 去除 RNA 时,37 °C 保温 1 h 后,为使 RNA 去除的更彻底,可将 DNA 样品继续置于 4 °C 冰箱中放置过夜,因为 RNase 可在 4 °C 条件下继续反应,以提高 DNA 样品的纯度。笔者已用该 SDS 法以大豆种子为材料进行了数百份 DNA 的提取,结果可靠、理想。

参考文献

- [1] 周延清. DNA 分子标记技术在植物研究中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 王振东, 孙仓, 王惠. 不同方法从大豆不同组织中提取基因组 DNA 效果的比较[J]. 大豆科学, 2008, 27(1): 42-45.
- [3] 杨少辉, 张丽娟, 段会军, 等. 大豆种子 DNA 的提取方法[J]. 大豆科学, 2003, 22(2): 151-152.
- [4] 王关林, 方宏筠. 植物基因工程原理与技术[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2002: 742-744.
- [5] 张伟, 谢甫梯, 宋显军, 等. 适于 SSR 分析的大豆干种子 DNA 快速提取[J]. 华北农学报, 2007, 22(2): 133-135.

(上接第 10882 页)

- [5] 陈华葵. 土壤微生物学[M]. 上海: 上海科技出版社, 1981.
- [6] 胡岳华, 贺治国. 硅酸盐细菌在资源加工中的应用及现状[J]. 矿冶工程, 2003, 23(1): 22-24.
- [7] 连宾. 硅酸盐细菌的初步研究与应用[C]. 1995 年全国微生物肥料专业会议论文集, 1995.
- [8] 王平宇, 张树华. 硅酸盐细菌的分离及生理生化特性的鉴定[J]. 南昌航空工业学院学报, 2001, 15(2): 78-82.
- [9] KARAVAIKO G I, EROSINCHEV-SHAK V A. Degradation of spochmene by bacterial exopolysaccharides[J]. DORI Akal Nauk SSSR, 1998, 300(6): 1491-1493.
- [10] KARAVAIKO G I, KRUTSKO V S, MCL' NIKOVA E O, et al. Role of microorganisms in spodumene destruction[J]. Microbiologiya, 1980, 49(3): 547-551.
- [11] GROUDERA V, GROUDEV S. Bauxites dressing by means of *B. circulans* [M]. Zagreb: Travaux ICSOBA Congress, 1983: 211-216.
- [12] GROUDEV S, GENCHEV F. Bioleaching of banxites by wild and laboratory hybrid microkial strains[J]. Int Congr Study bauxites Aluminum Alum

- (Prepr) 4th, 1978, 1: 271-278.
- [13] ANDREEV P I, LYCHEVA L V, SEGODINA V V. Effect of the composition of the aukure medium on the bacterial decomposition of aluminosilicates[J]. IZV Vyssh Uchebn Zaued Tsuetn Metall, 1979(5): 7-9.
- [14] 钮因健, 邱冠周, 周吉奎. 硅酸盐细菌的选育及铝土矿细菌脱硅效果[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 280-285.
- [15] 孙德四, 张强. 硅酸盐细菌的选育及其脱硅效果研究[J]. 西安科技大学学报, 2006, 26(2): 235-239.
- [16] 孙德四, 张富山, 张强. 硅酸盐细菌特性及对硅铝的活化与吸持研究[J]. 苏州科技学院学报: 工程技术版, 2005, 18(4): 28-31.
- [17] 代群威, 董发勤, 邓建军. 硅酸盐细菌与硅灰石相互作用效果研究[J]. 矿物岩石, 2006(3): 26-30.
- [18] 童雄. 微生物浸矿的理论与实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 48-53.
- [19] 孙德四, 张贤珍, 张强. 硅酸盐细菌代谢产物对硅酸盐矿物的浸溶作用研究[J]. 矿冶工程, 2006, 26(3): 27-29, 34.
- [20] 魏以和, 钟康年, 王军. 生物技术在矿物工程中的应用[J]. 国外金属矿选矿, 1996(1): 1-13.