初始 pH 与矿浆比对某砂岩铀矿生物浸出的影响

黄子贤[1,2],李春光[1,2],刘振中[1,2],张耀财[1,2],李咏梅[1,2],唐逸姿[1,2]

(1.南华大学 资源环境与安全工程学院,湖南 衡阳 421001;
2.南华大学 放射性废物处理与处置与数学模型研发中心,湖南 衡阳 421001)

摘要:在生物浸出过程中,浸矿微生物对初始 pH 和矿浆比等环境因素较为敏感。以内蒙古某砂岩型铀矿为研究对象,通过分析溶浸液的 pH、氧化还原电位(Eh)、铁离子浓度及铀浸出率,探讨了初始 pH 和矿浆比对铀浸出率的影响。结果表明:初始 pH 为 1.4 和矿浆比为 10%时,生物浸出铀的效果最佳,铀浸出率分别达 95.63%和 94.22%;适宜的初始 pH 可减少铁沉淀生成,维持混合氧化亚铁硫杆菌(*At. f*)和氧化硫硫杆菌(*T. t*)的活性;而优化的矿浆比则能提高传质效率,促进浸出。该研究可为优化砂岩型铀矿生物浸出工艺提供重要依据,研究成果可为内蒙古地区砂岩型铀矿的强化生物浸出提供理论依据。

关键词:混合嗜酸菌;初始 pH;矿浆比;生物浸出;砂岩型铀矿

中图分类号:TF803.21;TL212　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2025)06-0724-11

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.06.003

随着我国天然铀资源需求的持续增加,对外依存度不断攀升,供需矛盾愈发明显,预计到 2030 年,铀资源供应可能出现较大缺口[1]。在我国已探明的铀矿储层中,砂岩型铀矿占比约 35%,其中 70%为低渗透的复杂砂岩型铀矿[2]。传统的碱法或酸法浸出技术不仅成本高、浸出效率低,还可能对生态环境造成严重破坏[3-4]。因此,改善铀矿的冶金工艺、强化铀矿浸出对于弥补铀资源供需缺口和推动铀矿冶工业可持续发展尤为重要[5]。

近年来,生物浸出技术作为一种环境友好的矿物提取方法,在低品位铜矿[6-7]、铀矿[8-9]、锌矿[10-11]、难处理金矿[12]等领域的应用受到了重点关注。该技术是利用微生物及其代谢产物的氧化、还原、配合等作用实现对矿物中金属离子的高效分离与提取。与传统的化学浸出方法相比,生物浸出技术具有成本低、污染小、操作简便等优势[13]。特别在处理难溶矿、尾矿和贫矿等复杂铀矿资源时,生物浸出技术能显著提高金属回收率[14]。因此,近年来其在铀矿生物浸出领域的相关应用研究不断深入,主要集中在工艺参数优化、强化浸出技术开发、微生物作用机制及特殊低温环境下的浸出技术等方面:在工艺参数优化方面,如溶液酸度和铁离子浓度等是影响浸出率的关键因素[15-16],通过优化这些参数,铀浸出率可提升至 90%以上[16];强化浸出技术也是研究重点,如采用微波预处理可使铀浸出率提升至 93%以上[17],但该技术存在能耗高和设备复杂等问题,使其工业应用受限;在微生物作用机制研究方面也有一定研究进展,如利用铁硫氧化菌的协同作用可改变钝化物质结构和抑制黄钾铁矾形成,最高可使铀浸出率提升至99.5%[18-20];此外,针对低温环境的适应性研究也取得了重要成果,如优化后的复合嗜酸亚铁氧化体系在低温条件下可维持 0.12~0.17 g Fe^{2+}/(L·h)的稳定氧化速率[21],菌液在平均 17.4 ℃下的 Fe^{2+} 氧化速率提升至 0.055 g/(L·h),较传统方法提高 110%[22],这表明工艺创新能显著改善生物浸出技术在低温环境下的适应性。现有研究虽取得了一定研究成果,但仍存在一些亟待解决的问题。矿石矿物学特性(如颗粒尺寸、矿浆浓度和 pH 等)对生物浸出条

收稿日期:2025-05-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52204139);湖南省自然科学基金资助项目(2024JJ5330)。

第一作者简介:黄子贤(2001—),男,硕士,主要研究方向为溶浸采铀。

通信作者简介:李春光(1983—),女,博士,副教授,主要研究方向为溶浸采矿。E-mail:lichunguang@163.com。

件具有决定性影响[23]，但在特定地区（如内蒙古），初始 pH 和矿浆比等关键环境因素对生物浸出率的影响机制尚未得到系统研究。因此，试验针对内蒙古某典型高耗酸砂岩铀矿，研究了初始 pH 和矿浆比对混合氧化亚铁硫杆菌（*Acidithiobacillus ferrooxidans*，*At. f*）和氧化硫硫杆菌（*Thiobacillus thiooxidans*，*T. t*）浸出铀的影响，通过优化工艺参数确定适宜的 *At. f* 和 *T. t* 混合菌在砂岩型铀矿生物浸出过程中生长的最佳条件，以实现铀矿浸出率的提升，进而为内蒙古地区砂岩型铀矿在强化生物浸出方面提供重要的理论依据。

1　试验部分

1.1　试验矿样

试验用铀矿石采集自内蒙古某砂岩型铀矿。代表性矿石样品经过堆锥四分法破碎、研磨并筛分至粒径小于 74 μm。随后，将铀矿石置于 60 ℃ 干燥箱中烘干至恒重并保存。为了确保样品的均匀性，采用缩分法对铀矿石进行取样，并采用 X 射线荧光光谱法（XRF）对原矿石元素组成进行分析，结果见表 1。图 1 为铀矿石的 XRD 图谱，分析表明，铀矿石的主要衍射峰为 SiO_2、硅酸盐和白云石，这与 XRF 分析结果中 SiO_2 质量分数最高（75.52%）、Al_2O_3 质量分数次之（13.75%）的结论一致。此外，矿石中 U 质量分数为 0.027 2%，而耗酸物质（如 MnO、CaO、MgO、Na_2O、K_2O 等）的总和约为 7.95%，而 Fe_2O_3 和 SO_3 质量分数仅约为 1.71%，这表明铀矿石中伴生或共生的黄铁矿含量较少，可能不利于铀矿的生物浸出过程。

表 1　铀矿石样品的主要化学成分

Table 1　Main chemical Components of suranium ore sample　　%

SiO_2	Al_2O_3	K_2O	CaO	Na_2O	Fe_2O_3	MgO	SO_3	TiO_2
75.52	13.75	3.51	2.2	1.34	1.21	0.848	0.499	0.242
P_2O_5	BaO	ZrO_2	SrO	MnO	U	Y_2O_3	Rb_2O	PuO_2
0.207	0.206	0.198	0.101	0.050 4	0.027 2	0.026	0.019 8	0.008 1
WO_3	La_2O_3	Bi_2O_3	ZnO	Br	NiO	Cr_2O_3	Sc_2O_3	
0.006	0.004 7	0.003 3	0.003 2	0.002 7	0.002 1	0.001 9	0.001 3	

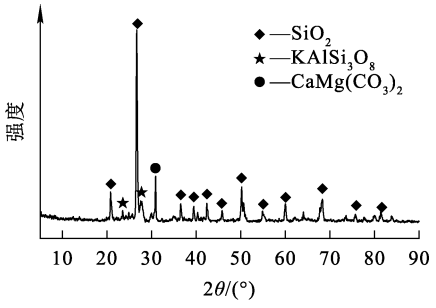


图 1　铀矿石样品的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD pattern of uranium ore sample

1.2　试验设备与分析方法

pH 计（DZS-708L，雷磁，China）监测，用于测定 pH；铂电极和 Ag/AgCl 参比电极，用于测量氧化还原电位（ORP）；溶液中总铁浓度通过 EDTA滴定法测定；亚铁离子浓度通过重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）滴定法检测[24]；原子吸收分光光度计，用于测定铀酰离子浓度；场发射扫描电子显微镜（SEM）和 X 射线能谱仪（EDS）[25]（Phenom Pharos G2，Thermofisher Scientific，USA），用于分析矿石和钝化层表面形貌变化和表面元素变化；X 射线荧光光谱仪（XRF，ARL Perform'X）和 X 射线衍射仪（XRD，DX-700BH），用于分析矿物主要化学成分和物相组成；G154DWS 型高压灭菌锅（致微厦门仪器有限公司）；101-1AB 型电热鼓风干燥箱（天津市泰斯特仪器有限公司）；IS-RSV1 型恒温空气摇床（美国精骐有限公司）；SW-CJ-1FD 型灭菌操作台（苏州安泰空气技术有限公司）。

1.3　试验菌株与培养

生物浸出试验使用 2 种菌株：*A. ferrooxidans* ATCC 23，270 和 *T. thiooxidans* BJMCC1. 101。其中，*T. thiooxidans* BJMCC1. 101 菌株从北京保藏生物科技有限公司获得。*A. ferrooxidans*

在 24.8 g/L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的 9K 培养基中培养，*T. thiooxidans* 在添加 5 g/L 硫的 Waksman 培养基中培养。9K 培养基组成为：$(NH_4)_2SO_4$（3 g/L）、$Ca(NO_3)_2$（0.01 g/L）、K_2HPO_4（0.5 g/L）、KCl（0.1 g/L）和 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$（0.5 g/L），培养基 pH 调节至 1.8。Waksman 培养基组成为：$(NH_4)_2SO_4$（0.2 g/L）、K_2HPO_4（3.93 g/L）、$MgSO_4 \cdot 7H_2O$（0.5 g/L）、$CaCl_2$（0.126 g/L），培养基的 pH 调至 3.0。2 种菌株均在 30 ℃、150 r/min摇床中进行 4 次活化培养，最终选择活化效果较好的菌株，用于试验。

1.4 试验方法

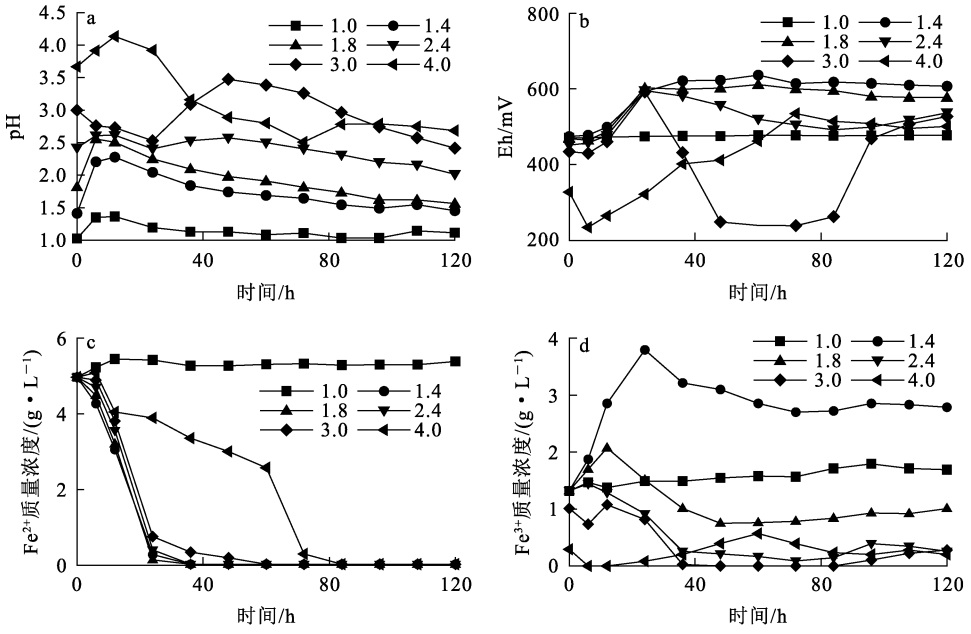
浸出体系体积为 150 mL，接种量约为 20%，所有浸出试验均在 250 mL 锥形瓶中进行。试验设置了不同初始 pH（1.0、1.4、1.8、2.4、3.0、4.0）和不同矿浆比（5%、10%、15%、20%、30%）的浸出体系，每组条件均设置 3 个平行样。其中，研究初始 pH 影响的试验中，矿浆比固定为 10%；研究矿浆比影响的试验中，初始 pH 统一调节为 1.4 左右。试验开始前，准确配制适量体积的 9K 培养基，并置于高压灭菌锅中，在 121 ℃下灭菌 20 min，随后将培养基和移液枪头转移至超净台冷却备用。

准确称取经紫外灭菌的铀矿石，按设计比例加入培养基中并混合均匀。将锥形瓶振荡 10 min后，测定体系 pH 和氧化还原电位（Eh）；之后向体系中加入称好的硫酸亚铁和单质硫，并接种混合嗜酸菌（*A. ferrooxidans* 和 *T. thiooxidans*，体积比为 5∶1）；接种完成后，将锥形瓶置于恒温空气摇床中，设置条件为 30 ℃、150 r/min。试验过程中，每隔 6 或 12 h 取上清液，分析浸出过程中 pH、氧化还原电位（Eh）、Fe^{2+} 质量浓度、总铁质量浓度及铀质量浓度的变化。试验结束后，对浸出残渣进行过滤和干燥处理，并通过 SEM-EDS 分析残渣浸出过程中的表面变化。

2 试验结果与讨论

2.1 初始 pH 对砂岩型铀矿生物浸出的影响

在砂岩型铀矿生物浸出体系中，溶液 pH 作为关键调控参数之一，对微生物代谢活性及金属溶解动力学具有显著影响[26]。不同初始 pH 下砂岩型铀矿生物浸出参数随时间的变化曲线如图 2 所示。



a—浸出体系 pH；b—氧化还原电位；c—Fe^{2+} 质量浓度；d—Fe^{3+} 质量浓度。

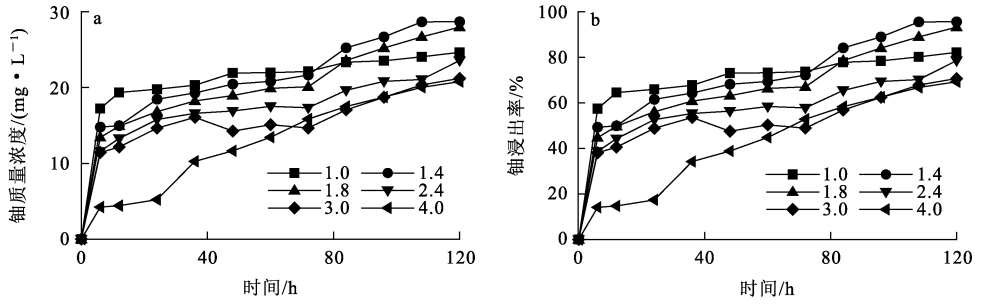
图 2 不同初始 pH 下砂岩型铀矿生物浸出参数随时间的变化曲线

Fig. 2 Variation curves of bioleaching parameters of sandstone-type uranium ore with time at different initial pH values

从图 2 看出：浸出体系 pH 变化趋势与初始 pH 密切相关，当初始 pH 为 1.0～2.4 时，浸出体系 pH 在 12 h 内先升高后逐渐下降，峰值主要出现在 6 或 12 h。这一现象可能是由于矿石中含有大量耗酸物质，持续消耗溶液中的 H^+，导致 pH 升高；此外，细菌在适应浸出环境后，通过氧化 Fe^{2+} 生成 Fe^{3+} 来获取生长繁殖所需能量，这一过程也会消耗 H^+，进一步推动 pH 升高；而随着浸出进行，矿石中碱性耗酸物质逐渐消耗完全，细菌利用单质硫和矿石中的硫化物生成更多 SO_4^{2-}，同时随浸出体系中 Fe^{3+} 浓度增加，产生水解及黄钾铁矾等沉淀并释放 H^+[27]，导致体系 pH 逐渐下降。当初始 pH 为 3.0、4.0 时，浸出体系 pH 呈不同变化趋势，初始 pH 为 3.0 时，浸出体系 pH 先快速降低后迅速升高又迅速降低，而初始 pH 为4.0时，浸出体系 pH 先快速升高后迅速降低又缓慢升高。这一现象可能与 Fe^{3+} 的水解反应有关，其水解 pH 通常在 2.2～3.7 之间[28]，在初始 pH 为 3.0 体系中，浸出初期 Fe^{3+} 逐步水解生成沉淀，而 Fe^{3+} 质量浓度下降（图 2(d)）会导致溶液中 H^+ 浓度增加，使 pH 快速下降；随浸出进行，细菌代谢活动增强，生成更多的 SO_4^{2-} 和 Fe^{3+}，进一步推动 pH 波动，呈先升后降的变化趋势。而在初始 pH 为 4.0 体系中，由于初始 pH 已显著高于 Fe^{3+} 水解 pH 范围，浸出初期 Fe^{3+} 即发生大量水解，生成大量 H^+，导致初始 pH 从 4.0 迅速降为 3.7；随后细菌代谢活动增强，生成的 SO_4^{2-} 和 Fe^{3+} 共同作用，使得 pH 先短暂升高后又迅速降低。pH 稳定下降、氧化还原电位（Eh）持续升高及 Fe^{2+} 质量浓度持续下降，可以作为细菌生长发育良好的评价指标[29]。

从图 2(b)～(d)看出：与初始 pH 为 1.0 和 4.0 相比，初始 pH 为 1.4～3.0 更有利于细菌利用浸出体系中的能源物质促进其自身生长发育；在初始 pH 为 1.0 条件下，Fe^{3+}、Fe^{2+} 质量浓度和 Eh 几乎没有明显变化，Eh 一直维持在一个较低水平，这表明初始 pH 过低会极大程度上抑制细菌生长代谢活性，导致胞外酶活性下降及电子传递链受损，从而使细菌无法有效将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}，以获取生长繁殖所需能量，进而对铀的浸出造成不利影响[30-31]；初始 pH 为 4.0 条件下，Fe^{3+}、Fe^{2+} 质量浓度和 Eh 的变化较小，Fe^{2+} 直到浸出 60 h 才几乎完全被氧化，与初始 pH 为1.4～2.4 相比，延迟了 48 h，Eh 在浸出 60 h 前始终低于 450 mV，即使在浸出 72 h 达到峰值，也仅为 535 mV，而在初始 pH 为 1.4～3.0 条件下，Eh 在浸出 24 h 即可达 595～610 mV，这表明较高的初始 pH 条件会抑制细菌的生长繁殖，甚至可能造成部分细菌失活或死亡，此外，Fe^{3+} 在较高 pH 条件下易水解生成黄钾铁矾等沉淀物，导致浸出体系中 Eh 长期维持在较低水平，同样不利于铀的浸出。但在浸出 24 h 后，即使在较高 pH 条件下，仍可观察到 Fe^{2+} 质量浓度降低（图 2(c)）以及 Fe^{3+} 质量浓度的同步升高（图 2(d)）。这表明混合浸矿细菌 *At. f* 和 *T. t* 在较高 pH 条件下仍能发挥协同作用：*T. t* 可利用单质硫和硫化物生成更多的 SO_4^{2-}，从而降低体系酸度（图 2(a)），使浸出体系 pH 回到适宜细菌生长繁殖的范围，并再次氧化 Fe^{2+}，为细菌生长提供能源。在初始 pH 为 1.4～1.8 条件下，浸出体系中 Fe^{3+}、Fe^{2+} 质量浓度和 Eh 变化趋势一致：在浸出 24 h 内，Fe^{3+} 质量浓度快速升高，Fe^{2+} 质量浓度迅速降低，Eh 快速升高。而在初始 pH 为 2.4～3.0 条件下，虽然同样能观察到 Fe^{2+} 质量浓度减小、Fe^{3+} 质量浓度增大及 Eh 升高，但与初始 pH 为 1.4～1.8 条件相比，Fe^{2+} 减少和 Eh 升高速率较慢。此外，在浸出 24 h 达到峰值后，Eh 呈不同程度的下降趋势，随初始 pH 升高，Eh 下降越快，最终值也越低；同时，Fe^{3+} 质量浓度升高幅度有限，且初始 pH 越高，浸出体系中 Fe^{3+} 质量浓度峰值和最终值也相对越低。这一现象进一步证明，初始 pH 会影响铁的沉淀[32]。特别是当初始 pH 为 3.0 时，浸出体系中大量 Fe^{3+} 发生水解，Fe^{3+} 质量浓度迅速下降，Eh 在浸出 24 h 达到峰值后也呈快速下降趋势，并一直维持在一个较低水平，直到浸出92 h后才升至 450 mV 以上。

不同初始 pH 下铀质量浓度与浸出率随时间的变化曲线如图 3 所示。



a—铀质量浓度;b—铀浸出率。

图 3 不同初始 pH 下铀质量浓度与浸出率随时间的变化曲线

Fig. 3 Variation curves of bioleaching uranium mass concentration and leaching rate with time at different initial pH values

从图 3(a)～(b)看出,铀浸出率随初始 pH 的变化呈先升高后降低趋势:初始 pH 为 1.0 时,铀浸出率为 82.14%;初始 pH 为 1.4 时,铀浸出率达最大,为 95.63%;而随初始 pH 升至1.8、2.4、3.0 和 4.0 时,浸出率依次降至93.21%、78.55%、70.68%和 68.26%。这一趋势主要归因于 pH 升高而引发的 Fe^{3+} 水解反应,产生的铁沉淀不仅会沉积于矿石表面及孔隙结构内,还会包裹铀矿物表面,降低矿石与浸出液的有效接触面积,进一步抑制其溶解[33]。这不仅会消耗溶液中的 Fe^{3+},还会间接抑制微生物的活性和铀浸出率。值得注意的是,虽然从理论上降低 pH 有利于铀溶解,且嗜酸性铁硫氧化菌在 pH 为 1.3～6.0 范围内均能生长繁殖[34],但考虑到其最适宜生长 pH 范围为 1.7～2.5[35],宜将初始 pH 控制在 1.4。砂岩型铀矿石中含有大量白云石等耗酸矿物,这些矿物能够快速中和体系酸度,使浸出过程中 pH 自然上升,因此,选择初始 pH 为 1.4 既能保证反应初期的高效浸出,又能通过矿石自身的缓冲作用使体系 pH 迅速回升至微生物适宜的生长范围。这种动态调节机制既避免了细菌长期处于过低 pH 环境的风险,又确保了铀的高效浸出。若初始 pH 过低会加剧体系酸度消耗并抑制细菌生长代谢活性,导致胞外酶活性下降及电子传递链受损,最终降低铀浸出率[30-31]。

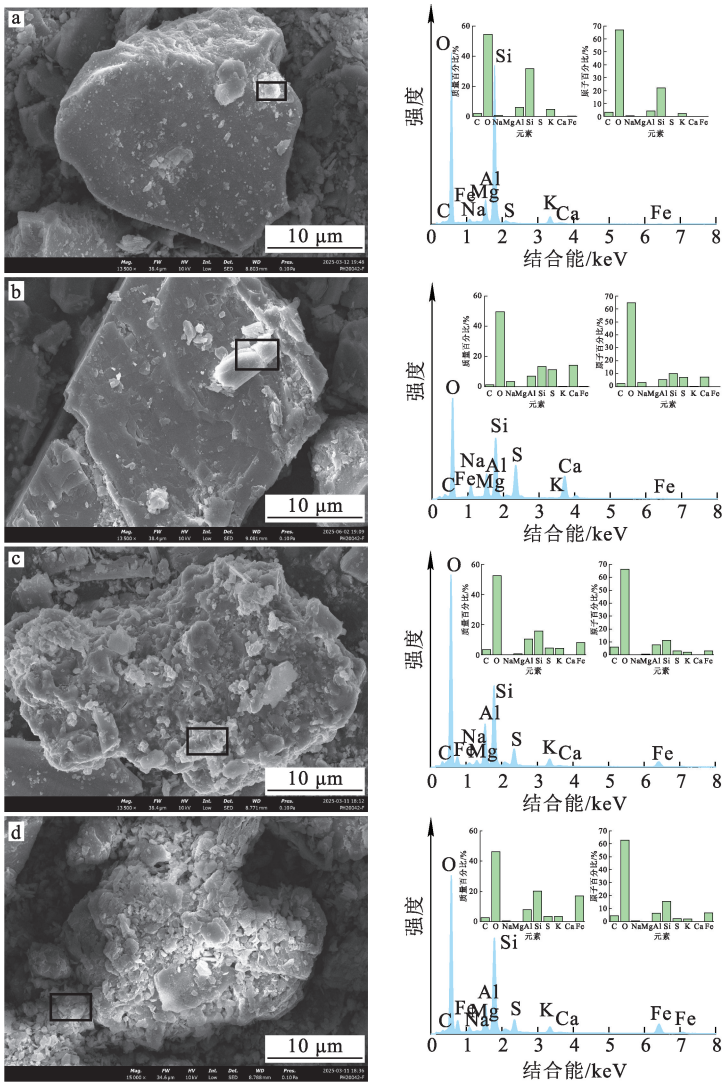
综上,初始 pH 为 1.4 时能实现浸出率和微生物活性的最佳平衡,为生物浸出工艺的优化提供重要依据。

2.2 初始 pH 对砂岩型铀矿生物浸出前后表面特征的影响

在砂岩型铀矿的生物浸出过程中,初始 pH 对矿石表面形貌的影响显著。图 4 为原矿和生物浸出残渣的 SEM 与 EDS 分析结果。由图 4(a)看出,原矿石的表面较为光滑平整,矿物颗粒紧密堆积,无明显孔隙或裂缝。由图 4(b)～(d)看出:生物浸出残渣表面比原矿石更粗糙,并呈现明显的细菌侵蚀痕迹;与初始 pH 为 4.0 相比,初始 pH 为 1.4 的浸出体系中矿石颗粒表面的腐蚀和溶解痕迹更明显,也形成了更多的微孔和裂缝,这有利于细菌渗透到矿石中,更好地发挥其氧化作用[20]。

Fe^{3+} 水解 pH 通常在 2.2～3.7 之间[28],可见降低 pH 会抑制矿石表面钝化层的形成,矿渣表面覆盖度会随 pH 降低而降低[36-37]。由图 4(a)～(d)看出:初始 pH 为 1.0 时,矿渣表面覆盖物最少;而初始 pH 为 4.0 时,矿渣表面有明显的物质覆盖,甚至出现结块现象;EDS 分析显示,原矿中铁质量百分比仅为 0.3%,初始 pH 为 1.0 时,浸出矿渣中铁质量百分比为0.1%;而初始 pH 为 1.4 时,铁质量百分比增至 8.208%,初始 pH 为 4.0 时,铁质量百分比则大幅增至16.767%,是初始 pH 为 1.4 时的 2 倍多。这表明,随初始 pH 升高,矿渣表面形成的铁沉淀钝化物显著增加。此外,降低浸出体系 pH 有利于黄钾铁矾、氢氧化铁等沉淀的重新溶解,使包裹在矿石表面的钝化层解体[38-39]。EDS 分析进一步证实,随初始 pH 升高,浸出体系中矿石表面铁沉淀量增加,这主要是由于铁离子的水解反应所致。

综上所述,初始 pH 对矿石浸出过程中残渣表面形貌和铁沉淀物的形成有重要影响,说明适当降低初始 pH 能够有效减少钝化层的形成,促进铀浸出率提升。



a—原矿样品；b、c、d—初始 pH 为 1.0、1.4、4.0 浸出体系残渣。

图 4　原矿石和生物浸出残渣的 SEM 与 EDS 分析结果

Fig. 4　SEM and EDS analysis results of raw ore and bioleaching residue

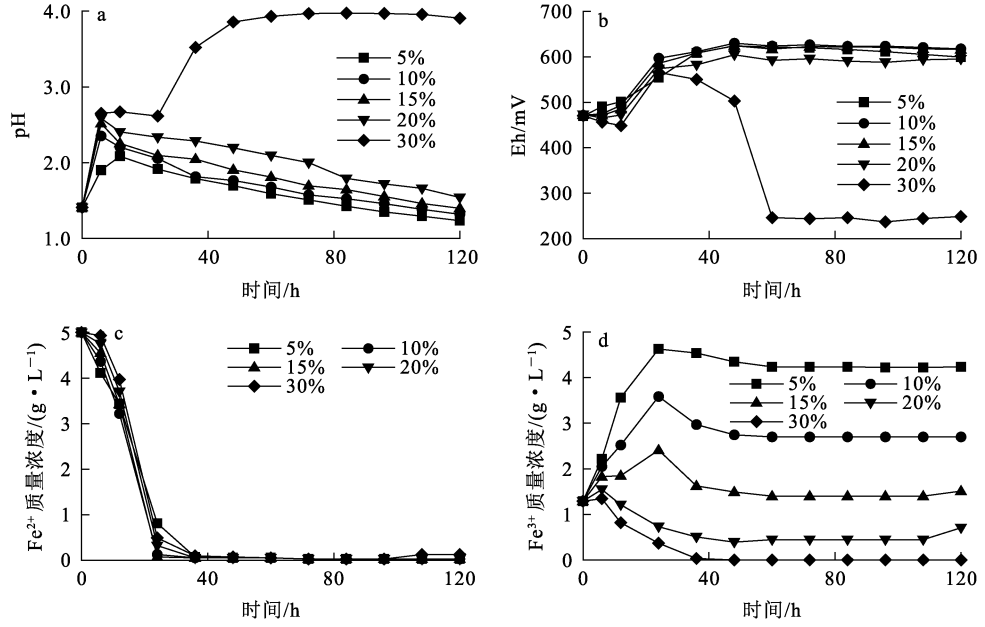
2.3　矿浆比对砂岩型铀矿生物浸出的影响

在生物浸出过程中，矿浆比是影响浸出效率、微生物活性和经济性的关键参数之一。他通过调控矿物颗粒与微生物及溶剂的接触面积，直接影响反应物的扩散速率[40]。适当的矿浆比能够优化传质过程（如 CO_2 和 O_2 的传递），从而显著提高浸出率[41]。不同矿浆比下砂岩型铀矿生物浸出参数随时间的变化曲线如图 5 所示。

从图 5(a)看出：矿浆比为 5%～20%时，浸出体系 pH 呈先升高后逐渐下降趋势，而矿浆比增至 30%时，pH 呈持续升高趋势，这是因为随矿浆比增大，矿石中碱性物质增多，耗酸增大，从而导致体系 pH 相对升高[5]；矿浆比为 5%～20%时，浸出体系 pH 在 12 h 内迅速上升，分别在 6 和 12 h达到峰值，之后逐渐下降，而矿浆比增至 30%时，pH 在反应 24 h 后突然陡升，反应 60 h 后达到峰值并稳定在 4.0 左右。这一异常变化与浸矿细菌的氧化代谢高度依赖溶解氧和反应物浓度有关，在高矿浆比条件下，液相黏度增加，导致氧气传质受限，抑制菌体代谢速率，甚至导致部分细菌死亡[42-43]。此外，高矿浆比还会促使金属离子在浸出液中积累，对微生物产生离子胁迫（metal-ion stress），进一步抑制其生物氧化活性[44]。

同时，混合细菌（*At. f* 和 *T. t*）的协同作用减弱，*T. t* 无法有效利用单质硫和硫化物生成足够的 SO_4^{2-}，导致体系酸度调节能力下降，pH 持续升高。

从图 5(b)～(d)看出，矿浆比为 10%～15%时，浸出体系中 Fe^{3+}、Fe^{2+} 质量浓度和 Eh 变化趋势一致，Fe^{3+} 质量浓度在反应 24 h 内快速升高至峰值，之后迅速下降并趋于稳定，Fe^{2+} 质量浓度迅速下降，Eh 快速上升并趋于稳定；但矿浆比分别为 5%、20%、30%时，Fe^{2+} 质量浓度均在 24 h 内快速下降，而 Fe^{3+} 质量浓度升高，Eh 上升，但与矿浆比为 10%、15%时相比，Fe^{2+} 质量浓度下降和 Eh 上升速度较慢；矿浆比分别为 20%、30%时，Fe^{3+} 质量浓度升幅不大，且矿浆比越高，最终浸出体系 Eh 和 Fe^{3+} 质量浓度越低。



a—pH；b—氧化还原电位；c—Fe^{2+} 质量浓度；d—Fe^{3+} 质量浓度。

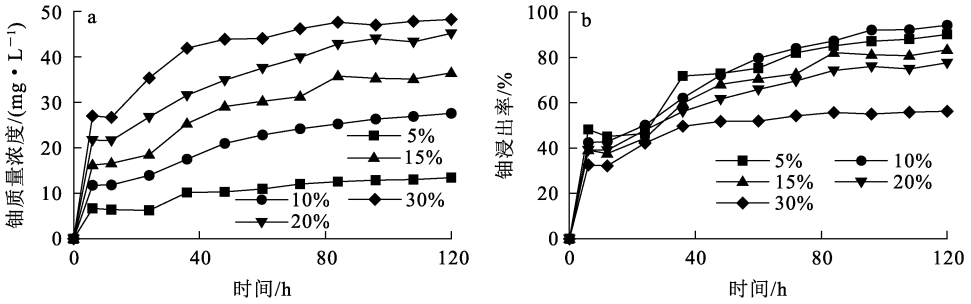
图 5 不同矿浆比下砂岩型铀矿生物浸出参数随时间的变化曲线

Fig. 5 Variation curves of bioleaching parameters of sandstone-type uranium deposits with time under different ore-pulp ratios

从图 5(b)看出：矿浆比增至 30%时，Eh 在反应 24 h 时达到峰值，之后迅速下降，这可能是由于在过低矿浆比（≤5%）体系中，矿物沉降会破坏反应界面，引发局部厌氧环境[45]，造成细胞损伤，影响细菌活性[46]，从而导致细菌氧化 Fe^{2+} 的速度较慢，Eh 也相对较低。

从图 5(d)看出：矿浆比为 20%、30%时，相对较高的浸出体系 pH 会抑制细菌代谢速率。长期处于较高 pH 条件下，溶液中的 Fe^{3+} 易发生水解，生成黄钾铁矾等沉淀[47]，所以浸出体系 Fe^{3+} 质量浓度随矿浆比增大而降低，二者呈反相关关系。此外，由于 Eh 主要由[Fe^{3+}/Fe^{2+}]控制[48]，当矿浆比超过 5%时，即矿浆比为 10%～30%时，浸出体系 Eh 随矿浆比增大而降低，二者也呈反相关关系（图 5(c)）。

不同矿浆比下砂岩型铀矿生物浸出铀质量浓度与铀浸出率随时间的变化曲线如图 6 所示。可以看出：铀浸出率总体上随矿浆比增大而下降，二者呈反相关关系，在矿浆比为 10%时最高，为 94.22%。这可能是矿浆比过小时，矿物沉降会引发局部厌氧环境，造成细胞损伤，影响细菌活性[46]，从而影响铀的生物浸出；而矿浆比越大时，浸出体系 pH 也相对较高，易导致 Fe^{3+} 大量水解并生成黄钾铁矾等沉淀，抑制铀的浸出[47]。综合考虑，在生物浸出过程中，宜选择矿浆比为 10%。



a—铀质量浓度；b—铀浸出率。

图 6　不同矿浆比下砂岩型铀矿生物浸出铀质量浓度与铀浸出率随时间的变化

Fig. 6　Variation curves of uranium mass concentration and uranium leaching rate with time in bioleaching of sandstone-type uranium ore under different ore-pulp ratios

3　结论

针对内蒙古某砂岩铀矿，系统探究了初始 pH 和矿浆比对微生物浸铀的影响，结论如下：

1）在初始 pH 为 1.4 时，铀浸出率最高，达 95.63%，此时微生物活性和 Fe^{2+} 氧化效率最优，能有效抑制 Fe^{3+} 水解沉淀，减少钝化层产生，促进铀的浸出；当 pH＜1.4 时，pH 过低，会抑制细菌生长代谢活性，导致铀浸出率下降；当 pH≥2.4时，黄钾铁矾等沉淀物易堵塞孔隙并抑制细菌代谢活性，导致铀浸出率明显降低。

2）在矿浆比为 10% 时，铀浸出率最佳，达 94.22%，此时微生物活性和传质效率均可达最优状态，能有效促进铀的浸出；当矿浆比过高（＞20%）时，会导致液相黏度增加，氧气传质系数下降，从而抑制嗜酸菌代谢活性，同时 pH 升高也易导致 Fe^{3+} 水解生成沉淀，进一步抑制铀的浸出；而当矿浆比过低（≤5%）时，矿物沉降引发局部厌氧环境，抑制微生物活性并造成细胞损伤，同样不利于铀的浸出。

该研究结果能为高耗酸砂岩型铀矿的生物浸出工艺提供一定的理论依据，下一步可结合现场实际条件进行验证，并考察长期浸出中钝化层累积等潜在问题。

参考文献：

[1] 陈军强，曾威，王佳营，等. 全球和我国铀资源供需形势分析[J]. 华北地质，2021，44(2)：25-34.
CHEN Junqiang，ZENG Wei，WANG Jiaying，et al. Analysis of supply and demand situation of uranium resources in the world and China[J]. North China Geology，2021，44(2)：25-34.

[2] 苏学斌，杜志明. 我国地浸采铀工艺技术发展现状与展望[J]. 中国矿业，2012，21(9)：79-83.
SU Xuebin，DU Zhiming. Development and prospect of China uranium in-situ leaching technology[J]. China Mining Magazine，2012，21(9)：79-83.

[3] 杨明霞，余冠军. 微生物浸铀技术的研究历史及现状[J]. 中国高新技术企业，2009(15)：5-6.
YANG Mingxia，SHE Guanjun. Research history and current situation of microbial leaching uranium technology[J]. China Hi-tech Enterprises，2009(15)：5-6.

[4] 李学亚，叶茜. 微生物冶金技术及其应用[J]. 矿业工程，2006，4(2)：49-51.
LI Xueya，YE Qian. Microbial metallurgy technology and its application[J]. Mining Engineering，2006，4(2)：49-51.

[5] 郭健平，周仲魁，葛玉波，等. 温度和液固比对某铀矿生物浸出的影响[J]. 有色金属(冶炼部分)，2022(7)：62-68.
GUO Jianping，ZHOU Zhongkui，GE Yubo，et al. Effects of temperature and L/S on bioleaching of a uranium mine[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)，2022 (7)：62-68.

[6] CHEN W，YIN S H，WANG L M，et al. Re-inoculated bacteria driving microbial community functional response to bioleaching of low-grade copper sulfide ores：potential to improve copper recovery[J]. Journal of Sustainable Metallurgy，2023，9(3)：1226-1238.

[7] 王刚. 从刚果(金)某低品位氧化铜钴矿石中浸出铜钴试验研究[J]. 湿法冶金，2023，42(5)：469-473.
WANG Gang. Leaching of copper and cobalt from a low grade copper-cobalt oxide ore in Congo (Kinshasa)[J]. Hydrometallurgyof China，2023，42(5)：469-473.

[8] WANG X G，SUN Z X，LI J，et al. Bioleaching of low-grade volcanogenic uranium deposits at a tonnage scale[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry，2023，332

(8):3173-3180.

[9] 张静敏,刘辉,程浩,等.某低品位铀矿石生物浸出试验研究[J].铀矿冶,2019,38(3):177-180.
ZHANG Jingmin, LIU Hui, CHENG Hao, et al. Experimental study on bioleaching of a low grade uranium ore[J]. Uranium Mining and Metallurgy,2019,38(3):177-180.

[10] LI J F, TONG L L, CHEN Q, et al. Bioleaching experiments on a low-grade complex zinc ore from Inner Mongolia[J]. Solid State Phenomena,2017,262:155-158.

[11] MOUSAVI S M, YAGHMAEI S, VOSSOUGHI M, et al. The effects of Fe(Ⅱ) and Fe(Ⅲ) concentration and initial pH on microbial leaching of low-grade sphalerite ore in a column reactor[J]. Bioresource Technology,2008,99(8):2840-2845.

[12] 伍赠玲,王乾坤,王弘,等.从高盐矿区难处理金矿石中浸出金试验研究[J].湿法冶金,2023,42(4):341-346.
WU Zengling, WANG Qiankun, WANG Hong, et al. Leaching of gold from refractory gold ores in high salt mining area[J]. Hydrometallurgy of China,2023,42(4):341-346.

[13] BRIERLEY L C. How will biomining be applied in future?[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2008,18(6):1302-1310.

[14] 赵凯,黎广荣,周义朋,等.砂岩型铀矿浸出研究进展[J].有色金属(冶炼部分),2019(6):40-48.
ZHAO Kai, LI Guangrong, ZHOU Yipeng, et al. Research progress of leaching of sandstone-type uranium ore[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019 (6): 40-48.

[15] LIU J H, SHI W J, LIU Y J, et al. Comparative experiments on acid leaching and bioleaching to a sandstone type uranium ore[J]. Advanced Materials Research, 2015, 1130:247-250.

[16] 王晓,孙占学,周义朋.低品位砂岩型铀矿石微生物浸出试验研究[J].有色金属(矿山部分),2019,71(3):1-5.
WANG Xiao, SUN Zhanxue, ZHOU Yipeng. Bioleaching of uranium ore from a low-grade sandstone-type uranium deposit[J]. Nonferrous Metals(Mining Section),2019,71(3):1-5.

[17] LIU C, LIAO B, NIE S, et al. Enhanced bioleaching of granite-type uranium ore pretreated by microwave: process optimisation and kinetics[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2021,329(2):1045-1060.

[18] LI Q, SUN J, DING D, et al. Characterization and uranium bioleaching performance of mixed iron- and sulfur-oxidizers versus iron-oxidizers[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2017,314(3):1939-1946.

[19] LI Q, YANG Y, MA J, et al. Sulfur enhancement effects for uranium bioleaching in column reactors from a refractory uranium ore[J]. Frontiers in Microbiology,2023,14. DOI:10.3389/fmicb.2023.1107649.

[20] XIAO L, LI S, LIU X, et al. Linked variations of bioleaching performance, extracellular polymeric substances(EPS) and passivation layer in the uranium bacterial-leaching system[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2024,334(1):1-15.

[21] 龚慧纯.生物氧化工艺在内蒙古巴彦乌拉铀矿低温地浸尾液氧化中的应用研究[D].南昌:东华理工大学,2022.

[22] 杨维涨,伍云辉,尹桂芳,等.512 矿床微生物浸铀试验菌液培养技术研究[C]//中国核学会铀矿地质分会,中国核学会铀矿冶分会.全国铀矿大基地建设学术研讨会论文集(下).北京:中国核学会,2012:628-637.

[23] OLUBAMBI A P, NDLOVU S, POTGIETER J H, et al. Role of ore mineralogy in optimizing conditions for bioleaching low-grade complex sulphide ores[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2008,18(5):1234-1246.

[24] NEMATI M, HARRISON S T L. A comparative study on thermophilic and mesophilic biooxidation of ferrous iron[J]. Minerals Engineering,2000,13(1):19-24.

[25] ZHAO H B, WANG J, GAN X W, et al. Bioleaching of chalcopyrite and bornite by moderately thermophilic bacteria: an emphasis on their interactions[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2015, 22(8):777-787.

[26] PLUMB J J, MUDDLE R, FRANZMANN P D. Effect of pH on rates of iron and sulfur oxidation by bioleaching organisms[J]. Minerals Engineering,2008,21(1):76-82.

[27] 高旭.铀矿生物浸出影响因素及电化学行为研究[D].抚州:东华理工大学,2019.

[28] 马莹,何静,马荣骏.三价铁离子在酸性水溶液中的行为[J].湖南有色金属,2005,21(1):36-39.
MA Ying, HE Jing, MA Rongjun. Fe(Ⅲ) behaviores in acid solution[J]. Hunan Nonferrous Metals,2005,21(1):36-39.

[29] GEHRKE T, TELEGDI J, THIERRY D, et al. Importance of extracellular polymeric substances from *Thiobacillus ferrooxidans* for bioleaching[J]. Applied and environmental microbiology,1998,64(7):2743-2747.

[30] 徐玲玲,杨洪英,周义朋,等.浸铀微生物及其应用[J].有色金属(冶炼部分),2020(4):93-101.
XU Lingling, YANG Hongying, ZHOU Yipeng, et al. Uranium-leaching microorganisms and their applications[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020 (4): 93-101.

[31] 温建康，姚国成，陈勃伟，等. 溶液 pH 值对浸矿微生物活性及浸出速率的影响研究[J]. 稀有金属，2009，33(1)：80-83.
WEN Jiankang，YAO Guocheng，CHEN Bowei，et al. Effect of pH on activities of mineral-bioleaching microorganisms and bioleaching rate[J]. Chinese Journal of Rare Metals，2009，33(1)：80-83.

[32] 焦学然，孙占学，刘思维，等. 酸度及酸化介质对铀矿石微生物浸出酸化的影响[J]. 有色金属(冶炼部分)，2014(4)：33-37.
JIAO Xueran，SUN Zhanxue，LIU Siwei，et al. Effects of acidity and medium on acidification of uranium bioleaching[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)，2014(4)：33-37.

[33] 辛燕，王世俊，刘勇，等. 外源 Fe^{2+} 浓度和矿物粒径对生物浸铀的影响[J]. 有色金属(冶炼部分)，2024(2)：64-71.
XIN Yan，WANG Shijun，LIU Yong，et al. Effects of exogenous Fe^{2+} concentration and mineral particle size on uranium bioleaching[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)，2024(2)：64-71.

[34] 周洪波，毛峰，王玉光. 嗜酸微生物与生物冶金技术[J]. 矿物岩石地球化学通报，2015，34(2)：269-276.
ZHOU Hongbo，MAO Feng，WANG Yuguang. Acidophilic microorganisms and bioleaching technology[J]. Bulletin of Mineralogy，Petrology and Geochemistry，2015，34(2)：269-276.

[35] 胡凯光，王清良，廖建军，等. 通气量影响细菌快速氧化亚铁的探讨[J]. 中国矿业，2003(6)：55-57.
HU Kaiguang，WANG Qingliang，LIAO Jianjun，et al. Study on the air flow's impact on quick oxidization of Fe^{2+} by bacteria[J]. China Mining Magazine，2003(6)：55-57.

[36] SUN J，MA J F，LI Q，et al. Role of Fe/S ratios in the enhancement of uranium bioleaching from a complex uranium ore by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* consortium[J]. Journal of Central South University，2022，29(12)：3858-3869.

[37] YAZDI M R S，ABDOLLAHI M，MOUSAVI S M，et al. Comparison of copper dissolution in chalcopyrite concentrate bioleaching with acidianus brierleyi in different initial pH values[J]. Journal of Mining and Environment，2020，11(3). DOI：10.22044/jme.2020.9447.1853.

[38] 李广悦，刘玉龙，王永东，等. 氧化亚铁硫杆菌与氧化硫硫杆菌在四价铀浸出中作用研究[J]. 核科学与工程，2008，28(4)：381-384.
LI Guangyue，LIU Yulong，WANG Yongdong，et al. A study of effect of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans* on leaching of U^{4+}[J]. Nuclear Science and Engineering，2008，28(4)：381-384.

[39] LIU H，GU G，XU Y. Surface properties of pyrite in the course of bioleaching by pure culture of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and a mixed culture of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus Thiooxidan*s[J]. Hydrometallurgy，2011，108(1/2)：143-148.

[40] VALENCIA P，ACEVEDO F. Are bioleaching rates determined by the available particle surface area concentration?[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology，2008，25(1)：101-106.

[41] ALIPANAH M，REED D，THOMPSON V，et al. Sustainable bioleaching of lithium-ion batteries for critical materials recovery[J]. Journal of Cleaner Production，2023，382. DOI：10.1016/j.jclepro.2022.135274.

[42] XIN B，JIANG W，LI X，et al. Analysis of reasons for decline of bioleaching efficiency of spent Zn-Mn batteries at high pulp densities and exploration measure for improving performance[J]. Bioresource Technology，2012，112：186-192.

[43] ROY J J，SRINIVASAN M，CAO B. Bioleaching as an ecofriendly approach for metal recovery from spent nmc-based lithium-ion batteries at a high pulp density[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering，2021，9(8)：3060-3069.

[44] LIU X，LIU H，WU W，et al. Oxidative stress induced by metal ions in bioleaching of $LiCoO_2$ by an acidophilic microbial consortium[J]. Frontiers in Microbiology，2020，10. DOI：10.1021/acssuschemeng.0c06573.

[45] ALIPANAH M，JIN H，ZHOU Q，et al. Sustainable bioleaching of lithium-ion batteries for critical metal recovery：process optimization through design of experiments and thermodynamic modeling[J]. Resources，Conservation and Recycling，2023，199. DOI：10.1016/j.resconrec.2023.107293.

[46] LI J，ZHANG B，YANG M，et al. Bioleaching of vanadium by *Acidithiobacillus ferrooxidans* from vanadium-bearing resources：performance and mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials，2021，416. DOI：10.1016/j.jhazmat.2021.125843.

[47] 葛玉波. 黄铁矿强化低硫铀矿生物浸出工艺及机理研究[D]. 南昌：东华理工大学，2021.

[48] YUE G，ZHAO L，OLVERA O G，et al. Speciation of the H_2SO_4-$Fe_2(SO_4)_3$-$FeSO_4$-H_2O system and development of an expression to predict the redox potential of the Fe^{3+}/Fe^{2+} couple up to 150 ℃[J]. Hydrometallurgy，2014，147/148：196-209.

Effect of Initial pH and Ore-Pulp Ratio on Bioleaching of A Sandstone Type Uranium Deposit

HUANG Zixian[1,2], LI Chunguang[1,2], LIU Zhenzhong[1,2], ZHANG Yaocai[1,2], LI Yongmei[1,2], TANG Yizi[1,2]

(1. *College of Resources Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang* 421001, *China*;
2. *R&D Center of Radioactive Waste Treatment, Disposal and Modeling, University of South China, Hengyang* 421001, *China*)

Abstract: During the biological leaching process, leaching microorganisms are relatively sensitive to environmental factors such as the initial pH and ore-pulp ratio. Taking a sandstone type uranium deposit in Inner Mongolia as the research object, by analyzing the pH, REDOX potential (Eh), iron ion concentration and uranium leaching rate of the leaching solution, the influence of the initial pH and ore-pulp ratio on the uranium leaching rate was discussed. The results show that when the initial pH is 1.4 and the ore-pulp ratio is 10%, the biological leaching effect of uranium is the best, and the uranium leaching rates reach 95.63% and 94.22%, respectively. An appropriate initial pH can reduce the formation of iron precipitation and maintain the activity of mixed *Acidithiobacillus ferrous oxide* (*At. f*) and *Thiobacillus thiooxidans* (*T. t*). The optimized ore-pulp ratio can enhance the mass transfer efficiency and promote leaching. The research can provide an important basis for optimizing the bioleaching process of sandstone-type uranium ores, and the research results can offer theoretical basis for the enhanced bioleaching of sandstone-type uranium ores in Inner Mongolia region.

Key words: mixed acidophilic bacteria; initial pH; ore-pulp ratio; biological leaching; sandstone-type uranium ore