

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.04.001

硫化矿细菌浸出机理及协同作用研究现状

张仕奇¹, 杨洪英¹, 佟琳琳¹, 李佳峰¹, 马鹏程², 陈国民³

(1. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819;

2. 山东招金集团技术中心, 山东 招远 265499;

3. 辽宁天利金业有限责任公司, 辽宁 凤城 118100)

摘要: 细菌浸出作为一种经济、环保的处理技术, 广泛应用于金属硫化物的金属提取和预处理过程中。为进一步理解细菌在硫化物浸出过程中的作用, 详细阐述了细菌在浸出过程中的作用机理及其在矿物表面的作用机制, 系统描述了金属硫化物溶解的硫代硫酸盐与多硫化物途径。同时, 还重点介绍了常见浸矿细菌的生存环境, 并对不同种类浸矿细菌之间的协同作用进行了分析。

关键词: 硫化矿; 细菌; 细菌浸出; 协同作用

中图分类号: TF831

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2021)04-0001-10

Research Status of Bioleaching of Sulfide Minerals and Bacteria Synergy Mechanisms

ZHANG Shi-qi¹, YANG Hong-ying¹, TONG Lin-lin¹, LI Jia-feng¹,
MA Peng-cheng², CHEN Guo-min³

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Shandong Zhaojin Group Technology Center, Zhaoyuan 265499, Shandong, China;

3. Liaoning Tianli Gold Industry Company of Limited Liability, Fengcheng 118100, Liaoning, China)

Abstract: As an economic, environmental treatment technology, bioleaching is widely used in metal extraction and pretreatment of metal sulfide. In order to further understand role of bacteria during leaching of sulfide minerals, mechanism of bacterial action during leaching and on mineral surface are described in detail, and thiosulfate and polysulfide pathways of metal sulfide dissolution are also systematically described. In addition, common bacteria and their survival environment are introduced, and synergy between different kinds of bacteria is analyzed.

Key words: sulfide minerals; bacteria; bioleaching; synergistic effect

近年来,随着高品位、易选别矿产资源的不断枯竭,使得贫、细、杂矿产资源的开采与利用渐渐成为选冶研究的重点^[1]。随着高效选冶技术的不断开发,其中,细菌浸出技术是目前被认为最有前景的技术之一,因其成本低、设备简单、无污染等优点,广泛

应用于金属硫化矿的有价金属提取^[2]以及难处理金矿的预处理^[3-4]等过程中,但细菌浸出也同时存在着作用周期长、浸矿效率低等问题。为进一步解决硫化矿细菌浸出过程存在的问题,众多学者就细菌在浸矿过程中的作用展开了大量的研究^[5-8],本文将从

收稿日期:2020-11-16

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1902002);国家自然科学基金资助项目(U1608254)

作者简介:张仕奇(1997-),男,内蒙古赤峰人,博士研究生;通信作者:杨洪英(1960-),女,河北张家口人,教授,博士生导师

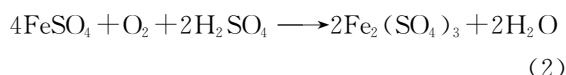
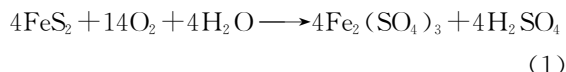
细菌的氧化机理及其在矿物表面的作用形式、金属硫化物的细菌溶解途径以及常见浸矿细菌种类及协同作用进行详细阐述。

1 硫化矿生物浸出机理

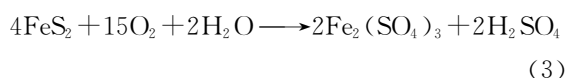
1.1 直接作用机理

直接作用机理是指细菌吸附在矿物表面,通过释放相应酶促进硫化物溶解的过程。如图1所示,反应过程中吸附菌会释放相应反应酶,促进硫化矿(FeS_2)与氧气的氧化反应并释放硫酸和硫酸盐(式1),产生的酸和硫酸盐会进一步和氧气反应并生成 Fe^{3+} (式2),总反应方程如式(3)所示。此反应过程氧气作为主要氧化剂,细菌的存在起到了催化的作用,加速了硫化矿的氧化进程^[9]。

分步反应方程:



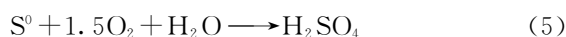
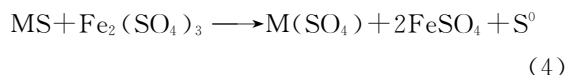
总反应:



但是随着进一步的研究发现,直接作用机理并没有真实发生,金属硫化物的细菌氧化是通过 Fe^{3+} 和 H^+ 对其晶格的腐蚀作用所导致的,而并非细菌的酶催化作用^[7]。

1.2 间接作用机理

细菌的间接作用机理如图1所示,是指利用铁离子作为中间体的氧化还原反应: Fe^{3+} 作为氧化剂氧化金属硫化物并释放 Fe^{2+} ,产生的 Fe^{2+} 又会被细菌氧化成 Fe^{3+} 并重新参与到溶解反应过程中,由此构成了一个氧化循环(式4)。反应过程产生的元素硫会被硫酸氧化菌进一步氧化成硫酸(式5),消除部分硫膜覆盖对反应的抑制作用,并为反应系统提供酸性条件。



整个氧化过程,浸矿细菌催化作用主要体现在加速 Fe^{2+} 的氧化速率。据LACEY等^[10]报道,细菌对 Fe^{2+} 的氧化速率是 Fe^{2+} 暴露在空气中氧化速率的 $10^5 \sim 10^6$ 倍,故细菌加速硫化物溶解并不是酶作用所导致的,而是通过加速氧化剂 Fe^{3+} 生成实现的。浸矿细菌可以吸附在矿物表面(吸附菌)也可以浮游在液相中(游离菌),均具有氧化能力,吸附菌的“接触”作用机

制与游离菌的“非接触”作用机制共同构成了细菌间接作用机理,目前间接作用机理被广泛接受^[11]。

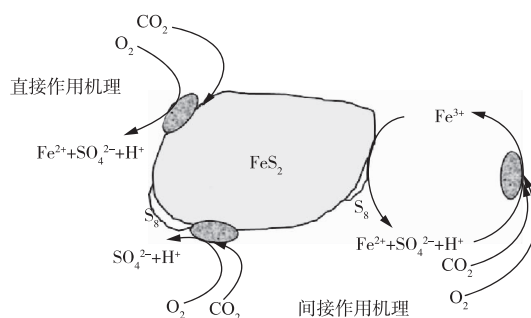


图1 硫化矿细菌浸出直接/间接作用机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of direct/indirect mechanism of sulfide minerals bioleaching

2 细菌在硫化矿表面作用机制

2.1 “接触”作用机制

一直以来,众多学者就细菌在矿物表面的吸附机制进行了广泛的研究,最初,MURR等^[12]将细菌在矿物表面吸附归因于静电作用;而WEISS等^[13]推测细菌在元素硫上的吸附是通过黏性菌毛的疏水作用实现的;SAMPSO等^[14]认为,细菌在矿物表面的吸附行为可能是由特殊蛋白 apo-rusticyanin 或类似结合型蛋白决定的,并且认为细菌在矿物表面的吸附强度与细菌的生长历程以及培养基组成成分有关。

随着浸矿细菌胞外多聚物(EPS)在生物浸出试验过程中被发现^[15-17],细菌通过EPS在硫化矿表面吸附的机理得到了广泛的研究,SAND等^[18]研究发现,EPS主要由碳水化合物、葡萄糖醛酸和脂质组成(但并没有发现蛋白质),细菌可以通过EPS吸附在矿物表面,EPS内的葡萄糖醛酸基(G^-)可以与 Fe^{3+} 络合,使 Fe^{3+} 在矿物表面富集^[19-20]。关于EPS在矿物表面吸附,以黄铁矿为例,BLAKE等^[21]提出,细菌在黄铁矿表面的吸附主要是靠带正电的ESP层与带负电的矿物表面之间静电引力作用引起的,由于 G^- 与 Fe^{3+} 的络合作用(2 mol带负电荷的 G^- 配合1 mol带正电的 Fe^{3+})使得ESP层带正电,矿物表面带负电主要是由矿物表面的零点电所决定的,与矿物表面的疏水能力无关^[14]。但生长在单质硫上的细菌的EPS含有较多的脂肪酸,最重要的是完全缺乏络合 Fe^{3+} 的或其他带正电的基团,因此,细菌附着在硫表面与疏水作用有关^[19]。同时研究发现,细菌在吸附过程中并不会覆盖在整个矿物

表面,而是附着在具有明显缺陷和结晶程度较低的位置,例如矿石的边缘、角落、缺陷和裂缝上^[22-23]。

关于 EPS 空间内的氧化还原过程电子传输细节,以黄铁矿浸出过程为例,如图 2 所示,主要包含 C 型细胞色素(Cyc1 和 Cyc2)、铜蓝蛋白 rusticyanin (Rus)和 aa₃ 型细胞色素氧化酶(Cox)。Fe³⁺ - 2G⁻络合物从黄铁矿中提取电子,转化为 Fe²⁺ - 2G⁻配合物,使离子间的束缚力变弱,导致 Fe²⁺ 释放并扩散到外膜,在这里 Cyc2 作为 Fe²⁺ 氧化的主要电子受体提取电子后在周质空间内通过 Rus 转移至 Cyc1,随后 Cyc1 将电子转移到与细胞质膜结合的 Cox,最后将电子转移给氧气。在 EPS 中,Fe³⁺ - 葡萄糖醛酸基(G⁻)配合物连续 6 次从黄铁矿中提取电子后,黄铁矿中的硫和金属分别以硫代硫酸盐(S₂O₃²⁻)和金属阳离子(Fe²⁺)释放出来,EPS 层中的硫代硫酸盐(S₂O₃²⁻)通过多硫酸盐(S_nO₆²⁻)形式进一步被生物和非生物方式氧化为硫酸和元素硫。元素硫的聚集体可以在周质空间中形成,它可以被生物氧化成硫酸^[24-25]。

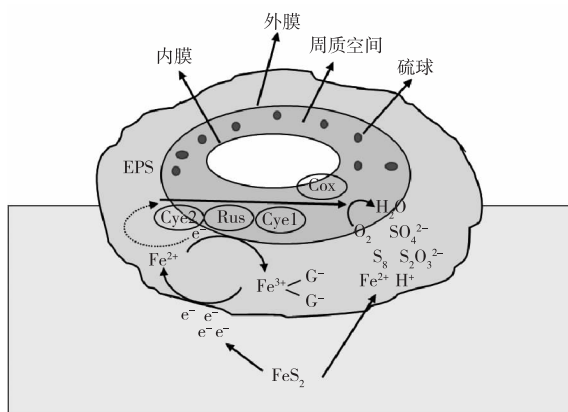


图 2 “接触”作用机制及 EPS 内部电子传输细节示意图

Fig. 2 Schematic diagram of contact mechanism and electron transport inside EPS

2.2 “非接触”作用机制

“非接触”作用机制是利用游离细菌作为主体的氧化还原过程,主要以溶液中的 Fe²⁺ 和还原态硫化物(S₂O₃²⁻、S_nO₆²⁻、S)作为氧化底物,生成的 Fe³⁺ 直接与矿物发生反应,产生的酸为细菌氧化提供酸性条件,如图 3 所示。溶液中的 Fe²⁺ 和还原态硫化物(S₂O₃²⁻、S_nO₆²⁻、S)一部分来源于 Fe³⁺ 与矿物表面直接作用反应产物的释放,一部分来源于细菌与矿物表面接触反应产物的释放。溶液中的 Fe²⁺ 被游离菌氧化成 Fe³⁺ 后,一部分 Fe³⁺ 会通过 EPS 的

络合作用用于接触作用,故浸矿过程中细菌的“接触”作用与“非接触”作用同时发生并相互协同^[25-26]。

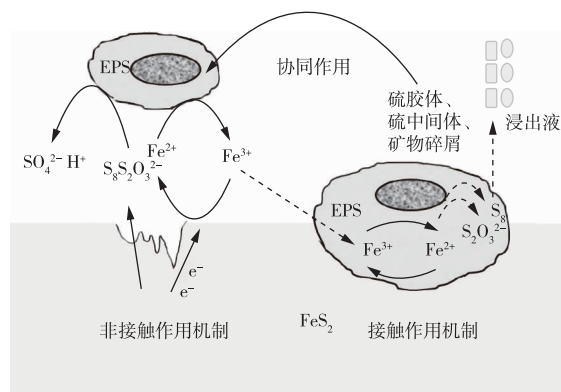


图 3 细菌在矿物表面的“接触”作用、“非接触”作用以及协同作用示意图

Fig. 3 Schematic diagram of contact, non-contact and synergistic mechanism of bacteria on mineral surface

2.3 氧化层作用机制

除了上述两种作用机制,BLIGHT 等^[27]通过研究黄铁矿的生物浸出行为,提出了关于细菌在矿物表面作用的另一个模型,如图 4 所示,他们指出,细菌与胞外多糖、氢氧化铁和铁钒等物质共同附着在矿物表面并形成一层氧化膜,反应过程中铁相关化合物起着媒介的作用(即在附着菌表层上被氧化,在硫化矿界面上被还原),硫化矿表面反应产生的相关硫化合物扩散至氧化膜后被细菌代谢或被直接排放到液相中,产生的还原态铁中间体扩散至氧化膜处被细菌氧化成 Fe³⁺,Fe³⁺ 水解产生固体 Fe(OH)₃ 和 H⁺。随着溶解反应的进行,硫化物界面会从初始界面向后移动,过程所产生的空间随之会被固体氢氧化物所填充,反应方程见式 6~11。

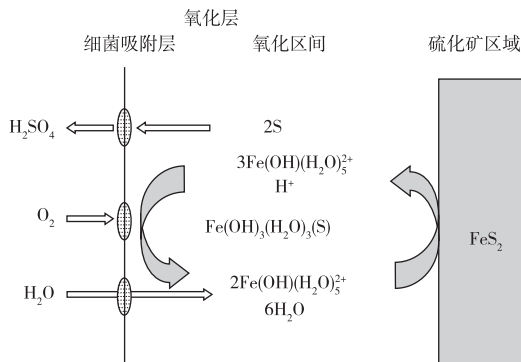
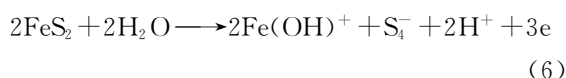


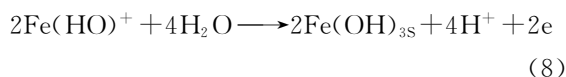
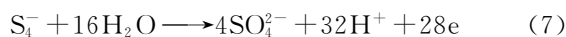
图 4 氧化层作用机制原理图

Fig. 4 Schematic diagram of mechanism of oxide layer action

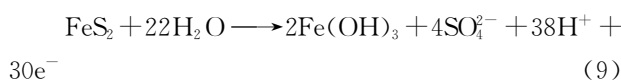
硫化矿表面反应



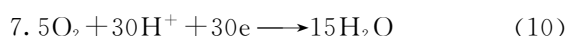
生物膜表面反应



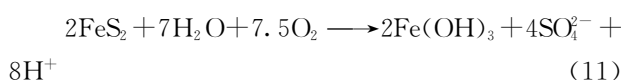
总体的氧化反应



生物膜处的还原反应



氧化还原总反应



目前,关于细菌氧化层方面的研究相对较少,但研究发现,增加细菌在矿物表面的吸附与增加铁沉淀的形成可以有效提高矿物的氧化率^[28],这一现象同样被 SOUTHAM 等^[29] 认可,他们发现,细菌可以通过铁沉淀物的形成吸附在矿物表面,这种现象可以创造有利于化学和生物底物降解的酸性氧化微环境,在细菌氧化硫化矿的过程中发挥着重要的作用。

3 金属硫化物溶解途径

金属硫化物的细菌溶解途径可以分为硫代硫酸盐途径和多硫化物途径^[30],溶解途径选择与矿物自身的化学势、电子态、能位、能带和电子交换等性质有关,而与其本身的晶体结构无关。金属硫化物的溶解是通过质子(H^+)的腐蚀和 Fe^{3+} 的氧化实现的^[7-8]。对于价带仅来自金属原子轨道的金属硫化物,其溶解过程中不会受到 H^+ 腐蚀—酸不可溶性金属硫化物,其溶解过程遵循硫代硫酸盐途径;相反,对于价带来自金属原子轨道和硫原子轨道的金属硫化物可以溶解于酸—酸可溶性金属硫化物,其溶解过程遵循多硫化物途径^[18,31]。

3.1 酸性不溶金属硫化物:硫代硫酸盐途径

酸不溶性金属硫化物如黄铁矿(FeS_2)、辉钼矿(MoS_2)和辉钨矿(WS_2)等金属硫化物^[23],以黄铁矿(FeS_2)为例,在没有细菌和 Fe^{3+} 的存在下,黄铁矿的浸出速率会大大降低^[30],相反,在细菌和 Fe^{3+} 的存在下, Fe^{3+} 作为电子受体从价带中转移价带电子,单个电子的转移不会导致硫原子和金属原子之间的化学键断裂,但会导致金属界面中心的氧化态增加,直到进行了六次连续的单电子氧化过程,硫和

金属部分之间的化学键断裂并释放硫代硫酸盐(式 12)^[32]。硫代硫酸盐会进一步被氧化成连四硫酸盐和连多硫酸盐化合物,最终被氧化成硫酸盐(式 13~14)^[25](反应过程中伴随着部分元素硫产生)。释放的 Fe^{2+} 会进一步被细菌氧化成为 Fe^{3+} (式 15),故硫代硫酸盐途径总反应方程如式(16)所示。综上所述,硫代硫酸盐溶解途径中铁氧化菌的存在是绝对的。

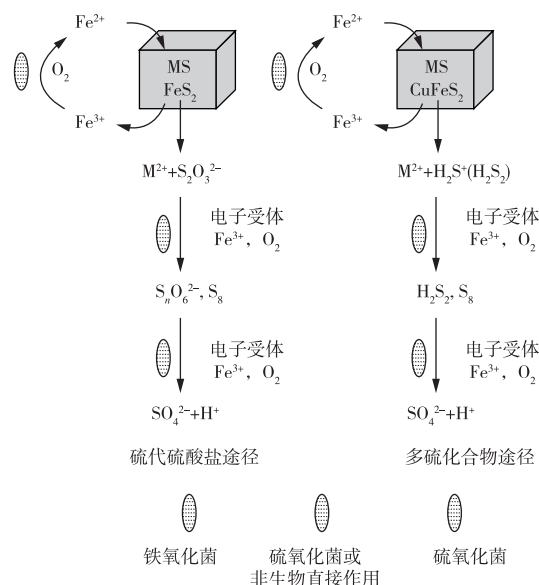
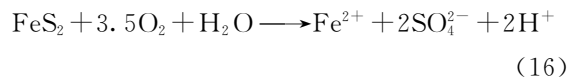
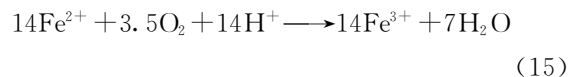
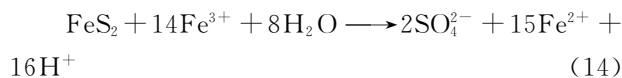
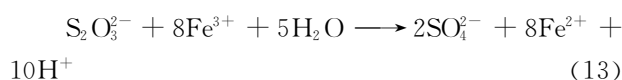
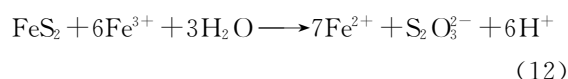


图5 硫化物溶解的硫代硫酸盐和多硫化物途径示意图

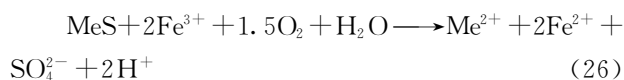
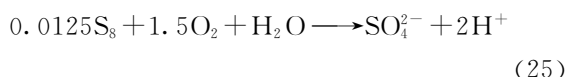
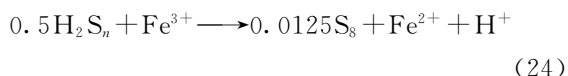
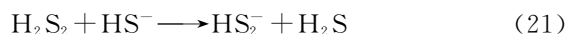
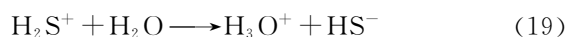
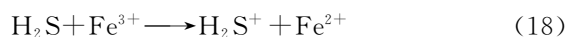
Fig. 5 Schematic representation of thiosulfate and polysulfide pathway for sulfide dissolution



3.2 酸可溶性金属硫化物:多硫化物途径

酸可溶性金属硫化物如黄铜矿(CuFeS_2)、闪锌矿(ZnS)、方铅矿(PbS)、雌黄(As_2S_3)、雄黄(As_4S_4)、软锰矿(MnS_2)等金属硫化物^[15],与酸可溶性金属硫化物不同,这组硫化物中金属原子与硫原子之间的化学键可以被质子腐蚀所破坏,其中硫结合两个质子后以硫化氢(H_2S)被释放出来(式

17),生成的 H_2S 被 Fe^{3+} 氧化为 H_2S^+ (即 H_2S 失去一个电子),由于 Fe^{3+} 比 H^+ 破坏化学键的能力更强,故可能没有 H_2S 中间产物的产生(式 18), H_2S^+ 经过水解后生成 HS^- 并进一步二聚为 H_2S_2 (式 19~20),二硫化物再次与另一个自由基 HS^- 反应(式 21),反应生成的 HS_2^- 可以继续反应生成连四硫化物或连三硫化物(式 22~23),基于以上反应会进一步增加链长生成连多硫化物 H_2S_n ,随后 H_2S_n 会被 Fe^{3+} 或细菌(硫氧化菌)氧化生成 S_8 (式 24),产生的 S_8 在硫氧化菌存在的情况下会被进一步氧化成硫酸(式 25)^[26,30],总反应方程如式(26)所示。



综上所述,在多硫化物溶解途径中, Fe^{3+} 的存在并不是绝对的,在没有 Fe^{3+} 存在的情况下,金属硫化物酸腐蚀所产生的 H_2S 可以通过嗜硫菌氧化成元素硫后被进一步氧化成硫酸,产生的 H^+ 又可以用来补偿反应过程所消耗的 H^+ ,但在没有硫氧化菌情况下,大约 90% 的硫仍以元素硫的形式存在,故在多硫化物溶解途径中铁氧化菌的存在不是绝对的^[30]。

4 浸矿细菌种类及协同作用

4.1 常见浸矿细菌分类

浸出过程中,可以繁殖的微生物种类很多,其中

大部分是原核生物,它们主要由细菌和古菌组成^[33]。其中嗜酸菌是硫化矿浸出常用微生物,具有氧化无机硫化物和 Fe^{2+} 的能力。常见浸矿细菌及其生存环境^[34-35] 如表 1 所示。浸矿过程中不同种类浸矿细菌之间同样存在着协同作用,研究证明,混合菌培养物可以有效提高浸矿效率^[33],故研究浸出过程浸矿细菌的多样性以及不同菌种之间的协同作用对实际工业生产具有重要意义。

4.2 硫氧化菌与铁氧化菌协同作用

硫氧化菌和铁氧化菌是浸矿细菌中最重要的组成部分^[34]。关于硫氧化菌和铁氧化菌的协同作用,部分学者也进行了相关的研究,于志波^[36] 在研究 *At. f* 与 *At. t* 浸铀过程中的协同作用时发现,混合菌体系可以有效提高铀浸出率,同时还发现混合菌可以有效处理堆浸后结垢矿石,使铁沉淀溶出。杨婷婷^[37] 在研究 *At. f* 与 *At. t* 的协同作用时发现,*At. t* 的存在确实可以有效促进 *At. f* 对黄铁矿的分解,并且 *At. f* 和 *At. t* 同时存在时可以使铀的浸出率提高 10.5%。硫氧化菌可以协助铁氧化菌氧化矿物表面覆盖的硫膜,降低其对反应的抑制作用,产生的 H^+ 可以用来维持反应体系的酸性条件,进一步抑制铁钒的形成。

4.3 吸附菌与游离菌协同作用

为研究吸附菌和游离菌在浸矿过程中的协同作用,GAUTIER 等^[38] 采用了如图 6 所示的装置探究了不同形式的 *Sulfolobus metallicus* 菌在黄铜矿氧化过程中的协同作用,结果表明,吸附菌和游离菌之间确实存在着协同作用;游离菌可以协同吸附菌氧化其与矿物表面作用产生的硫代硫酸盐、亚硫酸盐和亚硫酸氢盐等中间产物,共通促进黄铜矿的溶解。ZHOU 等^[39] 也利用上述装置探究了不同形式的 *Acidianus manzaensis* 菌在黄铜矿浸出过程中的协同作用,结果发现,虽然仅有游离菌存在时也可以导致黄铜矿氧化,但其氧化效果相对于吸附菌存在时较差,而且可以明显发现矿物表面有元素硫的覆盖,吸附菌的存在可以导致硫膜氧化促进溶解反应的进行,从而体现出吸附菌和游离菌的协同作用。

表 1 常见浸矿细菌分类及其生存条件

Table 1 Classification and living conditions of common ore leaching bacteria

细菌名称/属	细菌名称/种	适宜生长 温度/℃	适宜生长 酸度(pH)	菌体形状	格兰染色	生理特征/主要能源
嗜酸硫杆菌属 <i>Acidithiobacillus</i>	<i>A. t. ferrooxidans</i>	28~35	1.5~1.8	短杆状	阴性	好氧,自养型 S、硫化物、Fe ²⁺
	<i>A. t. thiooxidans</i>	28~30	2.0~3.5	圆头短杆状	阴性	好氧,自养型菌 S、硫化物
	<i>A. t. caldus</i>	40~50	2.0~2.5	短杆状	阴性	好氧,化能自养,S、硫化物
嗜酸硫化杆菌属 <i>Sulfobacillus</i>	<i>Sb. termosulfidooxidans</i>	25~60	1.0~5.0	杆状	阳性	兼性自养硫化矿、Fe ²⁺
	<i>Sb. sibiricus</i>	45~50	1.2~2.0			
	<i>Sb. thermotolerans</i>	55~60	2			兼性自养,S
	<i>Sb. acidophilus</i>	38~42	2			
嗜酸铁质体属 <i>Ferroplasma</i>	<i>F. acidiphilum</i>	35	1.7	形态各异	阴性	好氧,兼性自养型葡萄糖、Fe ²⁺
	<i>F. acidarmanus</i>	42	1.2			
	<i>F. cupricumulans</i>	54	1.0~1.7			
钩端螺旋菌属 <i>Leptospirillum</i>	<i>L. ferrooxidans</i>	5~40	1.4~1.9	钩端螺旋状	阴性	好氧,化能自养 Fe ²⁺
	<i>L. thermoferrooxidans</i>	5~45				
酸菌属 <i>Acidianus</i>	<i>A. ambivalens</i>	95	1.7	细长杆状或丝状	阴性	专性自养 S
	<i>A. infernus</i>	90	2			专性自养,S、Fe ²⁺
	<i>A. tengchonggensis</i>	70	2.5			
	<i>A. brierleyi</i>	70	1.5~2.0			兼性自养
	<i>A. manzaensis</i>	80	1.2~1.5			有机物、S、Fe ²⁺
	<i>A. sulfidivorans</i>	74	1.5~2.0			
硫化叶菌属 <i>Sulfolobus</i>	<i>S. yangmingensis</i>	55~87	1.0~6.0	叶状或球形	阴性	好氧,专性自养还原态 硫和硫化物
	<i>S. metallicus</i>					
	<i>S. solfataricus</i>					
	<i>S. tokodaii</i>					
	<i>S. shibatae</i>					
	<i>S. acidocaldrius</i>					
金属球菌属 <i>Metallosphaera</i>	<i>M. prunae</i>	50~80	1.0~4.5	规则或不 规则球型	阴性	好氧,兼性自养 S、 Fe ²⁺ 、蛋白胨、牛肉膏
	<i>M. sedula</i>					
	<i>M. hakonensis</i>					

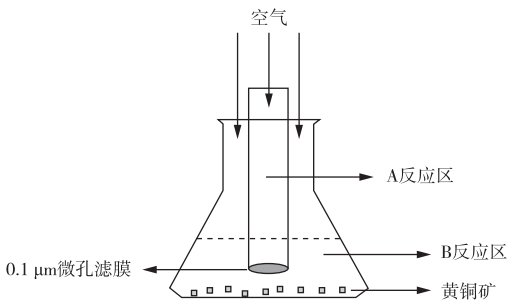


图 6 测试吸附菌/游离菌协同作用装置示意图

Fig. 6 Schematic diagram of device for testing synergistic effect of adsorbed bacteria/planktonic bacteria

4.4 异养菌与自养菌协同作用

自养型菌是硫化矿浸矿过程中的主要微生物,同时一些异养型菌如 *Acidiphilium cryptum*、*Acidiphilium acidophilum* 也会生存在浸出体系中,自养型菌和异养型菌同样存在着一定的协同作用^[40]。GAUTIER 等^[38]在研究自养菌 *A. ferrooxidans* 与异养菌 *A. cryptum* 之间协同作用时发现,当 *A. cryptum*

单独在培养基中作异养生长时,硫代硫酸盐对 *A. cryptum* 具有较强的抑制作用,当其与自养菌 *A. ferrooxidans* 共培养时,*A. ferrooxidans* 可以氧化硫代硫酸盐,从而减轻硫代硫酸盐对 *A. cryptum* 的抑制作用,同时 *A. cryptum* 可以降解体系中有有机物,减轻有机物对 *A. ferrooxidans* 的抑制,提高其氧化活性。LIU 等^[41]在研究自养菌 *A. ferrooxidans* 与异养菌 *Acidiphilium acidophilum* 协同作用时发现, *Acidiphilium acidophilum* 的存在可以推动 *A. ferrooxidans* 中铁离子氧化和固定 CO₂ 等相关基因的表达,促进了 *A. ferrooxidans* 新陈代谢作用。综上所述,研究自养菌和异养菌之间的协同作用对加速体系反应速率具有重要意义。

4.5 中温菌、中等嗜热菌与极端嗜热菌协同作用

中温菌及中等嗜热菌因其嗜温情况(<50℃)而被广泛应用,而极端嗜热菌的应用就会受到一定的限制,但是其在工业中也是被需要的,尤其对于硫化矿的堆浸过程:硫化矿的氧化会释放一定的热量,受到矿堆通风及矿物颗粒粒度的影响,会使矿堆由

内到外呈现一定的温度梯度,不同梯度细菌的菌落结构也会存在一定的差异,如图7所示。田野^[42]在研究黄铜矿浸矿过程时发现,不同温度下的优势菌种具有较大的差异:30℃与40℃时以中温菌以及中等嗜热菌为主,50℃与60℃以极端嗜热菌以及中等嗜热菌为主,微生物的群落复杂性会随着浸矿温度的升高而降低。同样的结论也被WANG^[43]等在不同温度的柱浸研究中所证实。邹平^[44]为提高黄铜矿堆浸效率,通过分离对黄铜矿有较强氧化能力的嗜热嗜酸菌,并将其与中温硫杆菌混合后用来浸出,以解决矿堆内部发热导致中温硫杆菌不能存活的问题,从而有效提高黄铜矿的浸出率。故研究中温菌、中等嗜热菌与极端嗜热菌之间的协同作用对促进堆浸的浸矿效率具有重要意义。

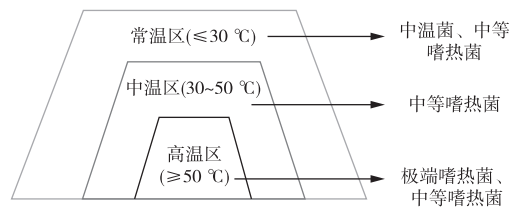


图7 堆浸过程温度及生物群落结构分布示意图

Fig. 7 Schematic diagram of temperature and community structure distribution in heap leaching process

5 工程应用实践

5.1 难处理金矿细菌氧化预处理

自19世纪70年代开始,细菌氧化预处理难浸金矿的研究得到初步进展,随着理论研究的进行,1986年,世界上第一座细菌氧化厂Fairview细菌处理厂建成投产,标志着细菌氧化技术正式走向商业化应用^[45]。随后,该技术相继在巴西、加纳、澳大利亚、美国、中国等地被投入商业化生产,表2列举了部分国内外典型的难浸金矿细菌氧化预处理厂^[45],例如加纳的Ashanti-Sansu细菌氧化厂,是世界上第一座大型的生物氧化厂,处理量可达960 t/d,国内的辽宁天利金业有限责任公司于2003年投产,实现了商业化应用。目前,该技术的典型工艺包括金精矿搅拌浸出的BIOX、BacTech工艺和原矿堆浸的MINBACTM和Geobiotics工艺。

5.2 有价金属的细菌提取

细菌处理技术不仅在黄金工业生产中得到大量应用,还广泛应用于铜、钴、镍、铀等有价金属的提取过程,例如原、次生硫化铜矿生物堆浸和搅拌浸出提取铜、硫化镍、钴、铀矿的生物浸出,并均实现不同规模工业化生,表3列举了出国内外部分利用细菌实现有价金属提取的实例应用^[1]。

表2 国内外典型细菌氧化工业生产厂

Table 2 Typical industrial production plants of bacterial oxidation at home and abroad

区域	公司名称	工艺	国家/地区	日生产能力/t	投产时间
国外	Fairview	BIOX	南非	55	1986
	Sao Bent	BIOX	巴西	150	1990
	Wiluna	BIOX	澳大利亚	154	1993
	Tasmania	Bacox	澳大利亚	68	2000
	Ashanti-Sansu	BIOX	加纳	960	1994
	Bogoso	BIOX	加纳	750	2006
	Suzdal	BIOX	哈萨克斯坦	192	2005
	Newnont	堆浸	美国	10 000	1999
	烟台黄金冶炼厂	CCGRI	山东烟台	80	2000
国内	莱州黄金冶炼厂	BACOX	山东莱州	100	—
	辽宁天利金业有限责任公司	CCGRI	辽宁凤城	150	2003
	江西三和金业有限公司	CCGRI	江西德兴	80~100	2006
	新疆阿希金矿	国内技术	新疆	80	2005
	金凤黄金有限责任公司	堆浸	辽宁丹东	5 000 t/堆	2001
	山东招金黄金集团	CCGRI	山东招远	100	—

表3 国内外有价金属细菌提取应用实例

Table 3 Examples of bacterial extraction of valuable metals at home and abroad

区域	公司名称	工艺	国家/地区	生产能力	投产时间
国外	Cananea	铜矿石堆浸	墨西哥	原矿 2 750 万 t/a	1986
	Quebrada Blanca	铜矿石堆浸	智利	铜 8.0 万 t/a	1994
	法国 BRGM	钴黄铁矿槽浸	乌干达	钴 1 000 t/a	1999
	Gencor	BioNIC 工艺	澳大利亚	镍 20 kg/d	1997
	法国	铀矿井下/堆浸	法国	铀 40 t/a	—
国内	福建上杭紫金山铜业	铜矿石堆浸	福建上杭	铜 7 000 t/a	2005
	江西德兴铜矿	铜矿石堆浸	江西德兴	铜 1 500 t/a	1997
	北京化工冶金研究院	贫铀矿石堆浸	抚州	原矿 2 200 t	2005

6 细菌浸出技术研究展望

在当前易选冶矿产资源不断枯竭,贫、细、杂矿产资源的日益凸显的形势下,细菌浸出因其具有诸多优点,俨然成为目前最具有潜力的处理技术之一,已成功在多种金属硫化矿的处理过程中取得了应用,如铜、钴、镍、铀等有价金属提取和难浸金矿预处理等。虽然目前关于金属硫化矿细菌浸出方面的研究有很多,但对溶解机理的认识并不是很一致,研究得出的结论仍然存在着争议,因此有必要对硫化矿的细菌溶解机理进行进一步研究和探索,以便更好地了解细菌如何溶解或暴露金属硫化物。同时,细菌浸出作用周期长,氧化速率慢等缺点一直限制其大规模应用,浸矿细菌作为浸出过程最重要的一部分,对其多样性研究具有重要意义,尤其针对不同种类浸矿细菌之间的相互协同作用研究,有利于在生物层面上解决细菌浸出作用周期长、浸出效率低等问题。

参考文献

- [1] 温建康. 生物冶金的现状与发展[J]. 中国有色金属, 2008(10):74-76.
WEN J K. Present situation and development of bio-metallurgy[J]. China Nonferrous Metals, 2008(10): 74-76.
- [2] 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 L L, YANG H Y, ZHOU Y P, et al. Uranium-leaching microorganisms and their applications[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(4): 93-101.
- [3] 邢晴晴. 某难冶型金精矿生物氧化与热压氧化工艺对比[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(12):49-54.
XING Q Q. Process comparison of biological oxidation and thermal compression oxidation for refractory gold concentrate[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(12):49-54.
- [4] 杨洪英, 范金, 崔日成, 等. 难处理高砷金矿的细菌氧化-提金研究[J]. 贵金属, 2009, 30(3):1-3, 20.
YANG H Y, FAN J, CUI R C, et al. Study on bacterial oxidation-extraction gold of refractory gold ore[J]. Precious Metals, 2009, 30(3):1-3, 20.
- [5] 杨梅, 高丙朋. 生物冶金氧化预处理过程温度预测研究[J]. 有色金属工程, 2019, 9(6):30-35.
YANG M, GAO B P. Research on temperature prediction of biological metallurgy oxidation pretreatment process[J]. Nonferrous Metal Engineering, 2019, 9(6): 30-35.
- [6] SILVERMAN M P. Mechanism of bacterial pyrite oxidation[J]. Journal of Bacteriology, 1967, 94(4): 1046-1051.
- [7] SAND W, GEHRKE T, JOZSA P G, et al. (Bio) chemistry of bacterial leaching: Direct vs. indirect bioleaching[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(2): 159-175.
- [8] SAND W, GERKE T, HALLMANN R, et al. Sulfur chemistry, biofilm, and the(in)direct attack mechanism: A critical evaluation of bacterial leaching[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1995, 43(6):961-966.
- [9] PALENCIA I, WAN R Y, MILLER J D. The electrochemical behavior of a semiconducting natural pyrite in the presence of bacteria[J]. Metallurgical Transactions B, 1991, 22(6):765-774.
- [10] LACEY D T, LAWSON F. Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1970, 12(1):29-50.
- [11] WAKAO N, MISHINA M, SAKURAI Y, et al. Bacterial pyrite oxidation III. Adsorption of *Thiobacillus ferrooxidans* cells on solid surfaces and its effect on iron release from pyrite[J]. The Journal of General and Applied Microbiology, 1984, 30(1):63-77.

- [12] MURR L E, BERRY V K. Direct observations of selective attachment of bacteria on low-grade sulfide ores and other mineral surfaces[J]. Hydrometallurgy, 1976, 2(1): 11-24.
- [13] WEISS R L. Attachment of bacteria to sulphur in extreme environments[J]. Microbiology, 1973, 77(2): 501-507.
- [14] SAMPSON M I, PHILLIPS C V, BALL A S. Investigation of the attachment of *Thiobacillus ferrooxidans* to mineral sulfides using scanning electron microscopy analysis[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(6): 643-656.
- [15] ROHWERDER T, GEHRKE T, KINZLER K, et al. Bioleaching review part A: Progress in bioleaching; fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2003, 63(3): 239-248.
- [16] VANDEVIVERE P, KIRCHMAN D L. Attachment stimulates exopolysaccharide synthesis by a bacterium[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1993, 59(10): 3280-3285.
- [17] MANGOLD S, HARNEIT K, ROHWERDER T, et al. Novel combination of atomic force microscopy and epifluorescence microscopy for visualization of leaching bacteria on pyrite[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2008, 74(2): 410-414.
- [18] SAND W, GEHRKE T. Analysis and function of the EPS from the strong acidophile *Thiobacillus ferrooxidans* [M]//WINGENDER J, NEU T R, FLEMMING H C. Microbial Extracellular Polymeric Substances. Berlin, Heidelberg: Springer, 1999: 127-141.
- [19] GEHRKE T, TELEGDI J, THIERRY D, et al. Importance of extracellular polymeric substances from *Thiobacillus ferrooxidans* for bioleaching[J]. Applied & Environmental Microbiology, 1998, 64(7): 2743-2749.
- [20] SAND W, GEHRKE T. Extracellular polymeric substances mediate bioleaching/biocorrosion via interfacial processes involving iron(III) ions and acidophilic bacteria[J]. Research in Microbiology, 2006, 157(1): 49-56.
- [21] BLAKE R C, SHUTE E A, HOWARD G T. Solubilization of minerals by bacteria; Electrophoretic mobility of *Thiobacillus ferrooxidans* in the presence of iron, pyrite, and sulfur[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1994, 60(9): 3349-3357.
- [22] BENNETT J C, TRIBUTSCH H. Bacterial leaching patterns on pyrite crystal surfaces [J]. Journal of Bacteriology, 1978, 134(1): 310-317.
- [23] JIA Y, TAN Q Y, SUN H Y, et al. Sulfide mineral dissolution microbes: Community structure and function in industrial bioleaching heaps [J]. Green Energy & Environment, 2019, 4(1): 29-37.
- [24] MAHMOUD A, CÉZAC P, HOADLEY A F A, et al. A review of sulfide minerals microbially assisted leaching in stirred tank reactors [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016, 119: 118-146.
- [25] TAO H, LI D W. Presentation on mechanisms and applications of chalcopyrite and pyrite bioleaching in biohydrometallurgy: A presentation [J]. Biotechnology Reports, 2014, 4: 107-119.
- [26] SRICHANDAN H, MOHAPATRA R K, PARHI P K, et al. Bioleaching approach for extraction of metal values from secondary solid wastes; A critical review[J]. Hydrometallurgy, 2019, 189. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105122>.
- [27] BLIGHT K, RALPH D E, THURGATE S. Pyrite surfaces after bio-leaching; a mechanism for bio-oxidation[J]. Hydrometallurgy, 2000, 58(3): 227-237.
- [28] D'HUGUES P, CEZAC P, CABRAL T, et al. Bioleaching of a cobaltiferous pyrite: A continuous laboratory-scale study at high solids concentration[J]. Minerals Engineering, 1997, 10(5): 507-27.
- [29] SOUTHAM G, BEVERIDGE T J. Examination of lipopolysaccharide (O-Antigen) populations of *Thiobacillus ferrooxidans* from two mine tailings[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1993, 59(5): 1283-1288.
- [30] SCHIPPERS A, SAND W. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via *Thiosulfate* or via polysulfides and sulfur[J]. Applied & Environmental Microbiology, 1999, 65(1): 319-321.
- [31] CRUNDWELL F K. The influence of the electronic structure of solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulphide minerals [J]. Hydrometallurgy, 1988, 21(2): 155-190.
- [32] DESCOSTES M, VITRORGE P, BEAUCAIRE C. Pyrite dissolution in acidic media [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2004, 68(22): 4559-4569.
- [33] BARRIE J D. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms[J]. Fems Microbiology Ecology, 1998, 27(4): 307-317.
- [34] 杨立杨. 细菌冶金学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 9-23.
YANG L Y. Bacterial Metallurgy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 9-23.
- [35] 刘莎, 李俊成, 杨毅然. 嗜酸嗜热浸矿微生物[J]. 基因

- 组学与应用生物学,2018,37(12):5355-5359.
- LIU S, LI J C, LI Y R. Acidophilic and thermophilic leaching microorganisms [J]. Genomics and Applied Biology, 2018, 37(12): 5355-5359.
- [36] 余志波. 嗜酸铁/硫氧化菌在生物浸铀过程中的协同作用研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2016.
- YU Z B. Study on the synergistic effect of the acid iron/sulfur oxidize bacteria in the process of uranium bioleaching [D]. Nanchang: East China University of Technology, 2016.
- [37] 杨婷婷. 氧化亚铁硫杆菌与氧化硫硫杆菌协同浸出黄铁矿及在铀浸出中的应用[D]. 西安: 西北大学, 2011.
- YANG T T. Synergistic leaching of pyrite by Thiobacillus ferrooxidans and Thiobacillus thiooxidans and its application in uranium leaching [D]. Xi'an: Northwest University, 2011.
- [38] GAUTIER V, ESCOBAR B, VARGAS T. The catalytic influence of *Sulfolobus metallicus* in the bioleaching of chalcopyrite: Role of attached and planktonic population [J]. Advanced Materials Research, 2007, 20-21: 354-357.
- [39] ZHOU H, ZHANG L, GUO Y, et al. Investigations of attached and unattached cells during bioleaching of chalcopyrite with *Acidianus manzaensis* at 65°C [J]. Advanced Materials Research, 2009, 71-73: 377-380.
- [40] 余润兰, 石丽娟, 周丹, 等. 生物浸出过程中微生物协同作用机制的研究进展 [J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(10): 3006-3014.
- YU R L, SHI L J, ZHOU D, et al. Research development of microorganism synergy mechanisms during bioleaching [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(10): 3006-3014.
- [41] LIU H W, YIN H Q, DAI Y X, et al. The co-culture of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidiphilium acidophilum* enhances the growth, iron oxidation, and CO₂ fixation [J]. Archives of Microbiology, 2011, 193(12): 857-66.
- [42] 田野. 不同温度下几株主要浸矿菌浸出低品位黄铜矿的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- TIAN Y. Bioleaching of low grade chalcopyrite by several major strains at different temperature [D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [43] WANG Y G, CHEN X H, ZHOU H B. Disentangling effects of temperature on microbial community and copper extraction in column bioleaching of low grade copper sulfide [J]. Bioresource Technology, 2018, 268: 480-487.
- [44] 邹平. 中高温菌组合浸出黄铜矿及细菌种群结构和演替规律研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
- ZOU P. Bioleaching of chalcopyrite with medium and high temperature bacteria and its population structure and succession [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2008.
- [45] 高金昌. 生物冶金技术在黄金工业生产中的应用现状及发展趋势 [J]. 黄金, 2008, 29(10): 36-40.
- GAO J C. Application practice and developing trend of biological metallurgy technology in gold industry [J]. Gold, 2008, 29(10): 36-40.