

氧化亚铁硫杆菌在金属硫化矿浸出中的作用机理及应用

宋霞¹, 杨爱江^{1,2}, 胡霞^{1,2}, 牛阿萍^{1,2}, 张青青³, 田怡¹

1. 贵州大学 资源与环境工程学院 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550025;
2. 贵州喀斯特环境生态系统教育部野外科学观测研究站, 贵州 贵阳 550025;
3. 贵州贵达元亨环保科技有限公司, 贵州 贵阳 550025

中图分类号: TD925⁺.5; TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)06-0157-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.07.001

摘要 氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*, *T. f* 菌) 在矿产资源全面节约和高效利用领域起着重要作用。概述了 *T. f* 菌生理学特性、浸出机理和及其浸矿过程影响因素, 重点论述 *T. f* 菌浸矿的直接、间接机理, 并梳理双氧化系统(铁氧化系统和硫酸化系统)的研究近况和细菌产生的胞外分泌物(Extracellular Polymeric Substances, EPS)在浸矿过程中的作用。最后阐述 *T. f* 菌在各类金属硫化物提取中的研究进展, 评述了各类应用研究目前有待深入的方向, 旨在为今后低品位矿产资源的高效提取与利用提供支撑。

关键词 氧化亚铁硫杆菌; 浸出机理; 双氧化系统; 胞外聚合物

1 引言

矿产资源是我国经济建设的重要基础, 从矿产资源中提炼的贵金属被应用于通信、化工、能源、电力和日常生活中。因此其提炼技术成为绿色经济发展的关键。传统的冶金技术按其特点不同可以分为火法冶金和湿法冶金。火法冶金由于要维持高温所需热源, 需要燃烧碳质燃料供热, 同时生产过程中会产生大量废气如含氟和沥青烟气等, 对环境造成污染。而湿法冶金工艺中会使用大量化学药剂浸出萃取重金属, 但多数药剂的使用安全还不尽人意, 还有研究表明湿法冶金工艺中使用的化学溶剂含有内分泌干扰物^[1]。而生物浸矿技术具有规模可控性、操作简单、流程较少、经济环保等优势, 受到人们广泛关注。根据资料显示, 生物浸矿技术炼铜的能耗、温室气体排放、硫排放和产生的有毒副产品仅相当于火法炼铜的 43.2%、45.2%、5.1% 和 5.0%^[2]。生物浸出技术不仅应用于高品位矿石浸出, 同时也在尾矿浸出中起着重要作用。尾矿是选矿后的废弃物, 属于低品位矿石, 目前对于尾矿的处理大多是堆存。而堆存会大量占用土地, 且随着雨

水冲刷, 一方面其中的有害重金属离子会污染周边土壤和地下水; 另一方面尾矿中的铅、镍、铜等有价值的金属资源也会浪费。因此, 利用生物浸出技术浸出低品位尾矿有利于矿产资源的高效利用。

氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*, *T. f* 菌) 属于化能自养型革兰氏阴性菌, 好氧嗜酸, 能够将 O_2 作为电子受体, 通过将 Fe^{2+} 氧化生成 Fe^{3+} 或将单质硫、还原性无机硫化物氧化为硫酸盐而获得生长所需的能量, 广泛存在于酸性矿泉水及含铁或硫的酸性环境中。这种特殊的代谢方式使其成为金属硫化矿生物浸出过程中的关键生物之一, 并且被作为生物冶金模式细菌^[3]。

T. f 菌浸出机理复杂多样, 其中双氧化系统(铁氧化系统、硫酸化系统)在浸矿过程中起着重要作用。且影响 *T. f* 菌的浸矿效率的因素有很多, 包括 pH、温度、接种量、矿石粒度、矿浆浓度、溶解氧等。并且随着研究的深入, 研究者^[4] 发现在细菌浸矿过程中, 在细菌产生的胞外聚合物(Extracellular Polymeric Substances, EPS)作为反应介质的试验中, 其生物氧化反应速率最快。因此, 本文梳理了近年来 *T. f* 菌浸矿的作用机理,

收稿日期: 2021-09-26

基金项目: 贵州省国内生态学一流学科建设项目(GNYL[2017]007); 贵州省科技计划项目(黔科合基础[2020]1Y195); 贵州大学课题项目(700714182214)

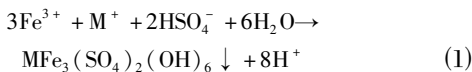
通信作者: 杨爱江(1973-), 教授, 研究生导师, E-mail: Yangaij8818@sina.com。

并对 EPS 在浸矿过程中的作用和研究进行总结,以期能为今后 *T. f* 菌在生物浸矿方面的机理完善提供理论基础。

2 氧化亚铁硫杆菌的生理学特征

2.1 形态特征

氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*), 是短杆菌, 能运动, 革兰氏阴性, 具有圆钝的末端, 单生或对生, 成短链者少^[5], 在不同的营养条件下具有不同的形态特征, 即其细胞形状及菌落颜色、大小与营养条件有关。常用的 9K 培养基组分 (g/L): $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (44.2), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (3.0), KCl (0.1), K_2HPO_4 (0.50), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.50), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0.01), 用质量比 1:1 的 H_2SO_4 调节 pH 为 2.0。在 9K 固体培养基上培养, 该菌会长出圆形凸起状的黄褐色的圆形小菌落^[6]。将该菌放在 9K 液体培养基里培养, 培养基中 Fe^{2+} 氧化生成 Fe^{3+} , 菌液由浅绿色变为红棕色^[7], 同时培养基中 Fe^{3+} 会发生水解, 生成黄钾铁矾类沉淀^[8], 其反应方程式为:



式中 M^+ 可能是 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 和 H_3O^+ ^[9]。该沉淀主要有黄钾铁矾、黄铵铁矾和黄钠铁矾^[10-11], 影响其生成的关键因素是溶液的 pH 和 Fe^{3+} 的浓度^[12]。在浸出过程中, 黄钾铁矾类沉淀覆盖在矿物上, 会影响重金属的浸出。因此如何控制浸出过程中沉淀的生成是提高细菌浸出效率的关键因素之一。

2.2 生长条件

T. f 菌是自养型微生物, 通过固定大气中的 CO_2 或是利用较低浓度的甲酸盐来获得碳源^[13]。试验证明该菌每氧化 1 mol 的 Fe^{2+} 便固定 10.4 mol 的 CO_2 ^[14]。其最适生长条件为: pH=2, 温度为 30 °C^[15-16]。此外在培养过程中, Fe^{2+} 浓度、培养基营养物质的不同对该菌的生长过程具有很大的影响。

LIU 等^[14]研究了 Fe^{2+} 、溶解氧以及悬浮固体物质的浓度对 *T. f* 菌生长的影响。研究表明, 该菌的最大比生长速率为 0.1 h^{-1} ; 当溶解氧浓度低于 0.20 mg/L 时, *T. f* 菌无法生长。当摇瓶中的固体悬浮物浓度达到 0.5% 以上时, 氧气浓度会显著下降, 而当瓶中的固体悬浮物质量浓度升到 15% 时, 对氧化速率的影响很小。同时试验结果显示, 随着 Fe^{2+} 浓度的增加, *T. f* 菌的生长速率也增加, 但是 Fe^{3+} 会抑制 *T. f* 菌的生长。

TUOVIXEN 等^[17]研究了无机物对 *T. f* 菌的生长情况的影响, 试验结果表明硝酸盐、氯化物、钾和钙的缺失对 *T. f* 菌的生长没有明显影响, 相反高浓度的硝酸盐和

氯化物存在时, 细菌的生长会受到抑制; 同时铵盐、硫酸盐、磷和镁是 *T. f* 菌生长的必须物质, 这与刘欣伟等人^[18]的研究结果吻合, 即在一定 Mg^{2+} 浓度下, 氧化亚铁硫杆菌才能正常生长。

2.3 生长动力学研究

为了探究 *T. f* 菌的生长过程, 不少学者研究了该菌的生长动力学模型。对于 *T. f* 菌的生长动力学模型的研究大多是基于非竞争性抑制的 Monod 方程建立的, 在此基础上考虑 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 或其他离子对 *T. f* 菌生长的抑制作用建立起各种模型。Gomez J M 等^[19]在 Monod 方程基础上增加 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度影响, 得到竞争性抑制生长模型: $\mu_c = \frac{\mu_{\max} \text{Fe}^{2+}}{K_s + \text{Fe}^{2+} + K_i \text{Fe}^{3+}}$, 式中 μ_c 代表某一时刻 *T. f* 菌的生长速率, μ_{\max} 代表最大比生长速率; K_s , K_i 代表 Monod 常数和抑制常数, 通过非线性拟合得出。利用该生长模型所得预测值和试验值吻合良好。

在考虑 Fe^{3+} 影响的 Monod 方程基础上, Boon MD 等人^[20]结合 Pirt 方程考虑细菌消耗 O_2 的速率得到以下细菌生长动力学模型:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} + m_o \cdot Y_{\text{OX}}^{\max}}{1 + \frac{K_s}{[\text{Fe}^{2+}] - [\text{Fe}^{2+}]_i} + \frac{K_i}{K_i} \cdot \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] - [\text{Fe}^{2+}]_i} + \frac{m_o \cdot Y_{\text{OX}}^{\max}}{[\text{Fe}^{2+}] - [\text{Fe}^{2+}]_i}}$$

式中 Y_{OX}^{\max} 是最大产率系数 (细菌对氧), m_o 是 O_2 的维持系数。该模型建立比生长速率和 O_2 比消耗速率的方程, 利用拟合所得各动力学常数来模拟计算值, 结果表明与试验值吻合较好。

虽然不同学者研究生长动力学得到的模型不尽相同, 但多以 Monod 为基础建立。浸出过程中, *T. f* 菌一方面会利用 Fe^{2+} 、S 或 Fe_2S , 另一方面也会受到浸出溶液中重金属的胁迫^[21]。在研究浸出不同矿物时, 应考虑目标重金属对生长动力学模型的贡献。

3 氧化亚铁硫杆菌的浸出机理

氧化亚铁硫杆菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) 浸出重金属的机制一般分为“直接 - 接触”和“间接 - 非接触”原理, 其中细菌的铁氧化系统和硫酸化系统 (双氧化系统) 在浸矿过程中起着非常重要的作用。同时, 通过深入研究浸出机理, 不少研究者将研究热点聚焦于细菌分泌的胞外聚合物。

3.1 直接作用

T. f 菌浸矿的直接作用是指在浸矿过程中, 细菌通过酶促作用吸附在矿物质表面, 溶解矿物中部分重金属 (如图 1a 所示)。在细菌附着矿物的过程中, 会产生胞外聚合物 (Extracellular Polymeric Substances, EPS), 为细菌浸矿提供反应场所。

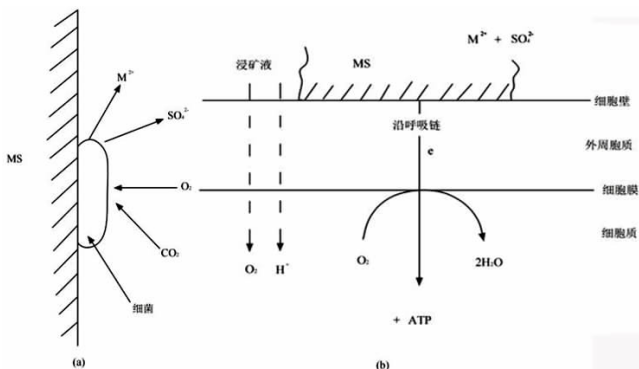
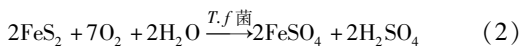


图 1 *T. f* 菌浸出硫化矿的直接作用示意图 (a) 和电子传递示意图 (b) [22]

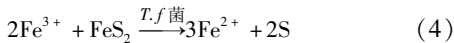
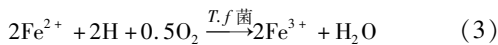
Fig. 1 Schematic diagram of the direct action of *Thiobacillus ferrooxidans* leaching

细菌直接作用于硫化矿物时,一方面吸附在矿物表面的细菌接收来自矿物表面的电子,进行呼吸作用,另一方面矿物失去电子而被氧化(如图 1b 所示)。细菌浸出黄铁矿的直接作用反应如下 [23]:



3.2 间接作用

相对于直接作用,间接作用是指在浸矿过程中,细菌和矿物并没有直接接触,而是作为“催化剂”维持反应体系中的酸性环境和氧化剂 Fe^{3+} 浓度。伍增玲 [24] 通过添加黄铁矿测定硫砷铜矿的化学浸出,证明无菌条件下 Fe^{3+} 可以促进硫砷铜矿的溶解。间接作用机理中,细菌将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 与黄铁矿作用生成 Fe^{2+} 和 S, 随后 S 被 *T. f* 菌氧化成硫酸盐,其反应过程如下:



T. A. FOWLER 等 [25] 认为,在浸矿过程中由于溶液中的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 浓度是变化的,无法在不同条件下判断细菌浸出和化学浸出的差异性。因此,他们通过控制反应溶液的氧化还原电位来使溶液中的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 浓度维持在初始浓度,通过添加 *T. f* 菌和无菌试验对闪锌矿的浸出情况进行对比,阐明了该浸出过程细菌浸矿以间接作用为主导,且无直接证据表明细菌浸出的直接作用。

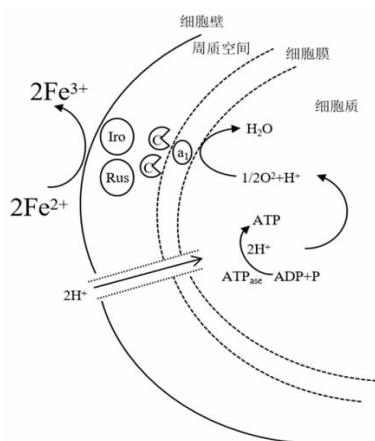
因此 *T. f* 菌在生物浸矿过程中是以直接作用为主导还是以间接作用为主导是存在争议的,需要更多试验手段去佐证。并且这种浸出机理的分类不是很确切,没有明确的分割界限,还需要从浸出过程中双氧化系统(铁氧化系统和硫氧化系统)和胞外聚合物的角度去分析浸出机理。

3.3 铁氧化系统

该菌在生长过程中通过氧化 Fe^{2+} 或还原态的硫,从

而获得能量来维持其新陈代谢。研究认为,氧化亚铁硫杆菌具有胞外电子传递的能力 [26],而其氧化 Fe^{2+} 的电子传递过程是极其复杂的,目前已经发现了多种参与铁氧化呼吸链过程的功能成分,也有不少学者提出了多种电子传递链假设。如图 2 所示,一般认为,电子从 Fe^{2+} 传递到 O_2 的过程主要包括: Fe^{2+} —亚铁氧化还原酶—铁系兰素—细胞色素 C— a_1 型细胞色素氧化酶— O_2 ; 主要包括两个过程:(1) 强酸环境下,胞外 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ;(2) 胞内的电子传递过程激发二磷酸腺苷(adenosine diphosphate, ADP)转化成腺嘌呤核苷三磷酸(adenosine triphosphate, ATP),细菌获取能量维持代谢,而 O_2 作为最终的电子受体。

其中,周质空间内的亚铁氧化酶和铁系兰素是铁氧化系统中的重要成分。



1—Iro:亚铁氧化酶;2—Rus:铁系兰素;3—C:细胞色素 C;4— a_1 : a_1 型细胞色素氧化酶

图 2 *T. f* 菌氧化 $\text{Fe}(\text{II})$ 的机理模型图 [27-30]

Fig. 2 Model diagram of $\text{Fe}(\text{II})$ oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*

3.4 硫氧化系统

氧化亚铁硫杆菌的浸矿过程中,硫代硫酸盐途径和多聚硫酸盐途径是主要的硫氧化过程,存在硫原子被转化成多聚硫 S_8 或者硫代硫酸盐的过程。硫代硫酸盐溶解途径是指细菌浸矿时产生的 Fe^{3+} 作为初始氧化剂攻击酸不溶性金属硫化物,在此过程中产生的硫代硫酸盐起主要媒介作用,最后通过化学或生物反应生成硫酸盐产物,从而使金属溶解出来 [31]。多聚硫化氢溶解途径是指在低 pH 条件下,酸溶性金属硫化物中的部分硫主要被氧化为元素硫 [32],而其中硫代谢过程是通过位于不同细胞区室中的不同硫氧化酶来实现的,包括细胞外膜区域中细胞外元素硫的活化和氧化,硫氧化系统核心的硫代硫酸代谢酶途径以及细胞周质中的硫代谢蛋白 [33-34]。

如图 3 所示,微生物的硫代硫酸盐途径和多聚硫酸盐途径的初步反应差异是硫代硫酸盐途径生成了硫代硫酸盐,而多聚硫酸盐途径生成了 H_2S_n^+ 。

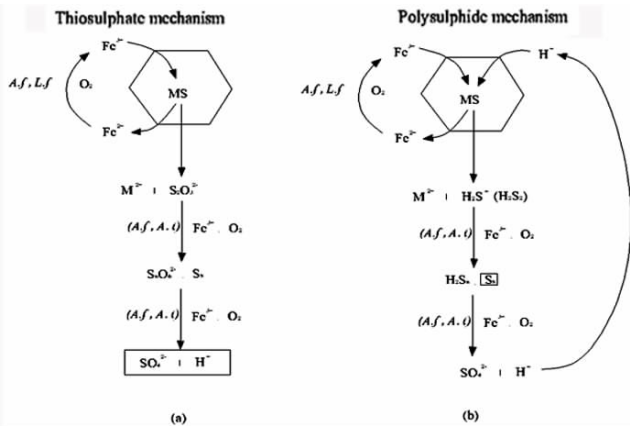


图3 基于硫化矿性质的硫代硫酸盐溶解和多聚硫化氢溶解途径示意图^[35]

Fig. 3 Scheme of the two metal sulfide oxidation pathways (mechanisms) via thiosulfate or polysulfides and sulfur based on the properties of metal sulfides (MS)

此后,基因组学明确了硫氧化系统的过程中起关键作用的酶。例如,类异二硫还原酶(the heterodisulfide reductase, Hdr)的功能是将二硫化物中间体氧化为亚硫酸盐并在细胞质中产生电子^[36];DsrE3A 和 TusA 蛋白是胞质硫转运的核心成分,能与 S₄O₆²⁻ 反应,将硫化物转运至 Hdr 硫氧化系统^[37];而 doxDA 基因簇参与硫代硫酸盐氧化途径^[34]。

目前关于双氧化系统的研究多专注于一个氧化系统去解释浸出机理,但是双氧化系统之间应该存在一定的联系,需要有更多学者将两者联系起来研究,从而更加全面地了解浸出机理。

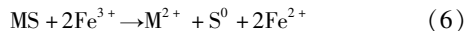
3.5 胞外聚合物

直接作用机理中,细菌产生的 EPS 一方面使细菌吸附在矿物上,另一方面为溶解矿物提供反应场所,因此 EPS 是浸出机理中值得深入研究的领域。EPS 是微生物在生长过程中产生的代谢产物,化学成分主要包括蛋白质、糖类和脂类等,其中蛋白质和多糖占 EPS 的 30% ~ 50%^[38-39];其相对分子量分布范围为 1 × 10⁴ ~ 3 × 10⁴^[40]。细菌细胞在表面逐渐累积 EPS,形成胞外聚合物层,通过黏着性的糖类成分在细菌表面附着并增厚,同时使细菌黏附于矿石表面^[41]。而 EPS 空间结构一般分为固着性 EPS 和溶解性 EPS^[42]。

EPS 的化学成分随其底物而异,并且附着也随底物而异。Ramírez 等人^[43]利用氧化亚铁硫杆菌分别以金属硫化物、硫代硫酸盐、元素硫或亚铁离子为能源物质,发现细菌总蛋白表达会出现差异。另外,Arevik Vardanyan 等人^[44]分别以可溶态的亚铁离子和黄铁矿颗粒为底物培养筛选出的嗜酸菌,研究结果显示,在亚铁培养基里培养的氧化亚铁硫杆菌产生的溶解性 EPS 量大于固着性 EPS 量,反之,以黄铁矿颗粒为底物的细菌产生的固着性 EPS 较多,且在含 Fe²⁺ 中培养的氧化亚铁硫杆菌会

产生糖醛酸。此外,能源物质的含量也会影响氧化亚铁硫杆菌产生的 EPS 含量,Albert Saavedra 等人^[45]通过共聚焦激光扫描显微镜 (CLSM) 来对高浓度培养的 *AT.f* 菌产生的 EPS 进行可视化和定量分析,试验结果显示,适应较高总铁浓度的细胞在其表面上显示出最大量的 EPS 积累。

EPS 在浸矿过程中起着重要作用。有研究表明^[46],EPS 的增加可以提高菌株的生物侵蚀能力,并提高生物浸出效率。同时,直接作用理论认为,硫矿物浸出的过程中主要是细菌介导 Fe³⁺ 的还原,从而氧化硫化物矿物:



综上所述,胞外聚合物的作用一般是:(1)络合 Fe³⁺、氧化矿物^[45]和重金属^[47]。K Harnett 等人^[48]的研究表明,在含有 Fe²⁺ 和黄铁矿的基质中生长的细菌产生的 EPS 中可以检测到 Fe³⁺,而在含硫磺的基质中生长的体系中检测不到络合 Fe³⁺ 的 EPS。(2)介导细胞与矿物质的附着。EPS 的主要成分大多是具有多种极性和非极性的官能团和表面积较大的大分子物质,如羧基、羟基、氨基等活性基团,而多糖类物质对 EPS 的吸附作用贡献较大^[49],最初的吸附作用发生在矿物表面凹陷处^[50]。(3)改变矿物表面的亲疏水性,一定程度上可以加快矿物在水溶液中的溶解^[51]。EPS 中亲水性基团和疏水性基团的存在使其具有两性特征,其主要成分多糖类如甘露糖、鼠李糖、糖醛酸等物质主要带有羟基、羧基和醛基等亲水性基团^[52],而蛋白质由于含有半胱氨酸、异亮氨酸、丙氨酸、色氨酸等氨基酸呈现疏水性强的特点^[53],试验表明^[54],活性污泥 EPS 的亲水组分含量大于疏水性组分的含量。(4)介导生物浸出过程中矿物质表面发生的电化学反应。由于 EPS 的组成结构总体呈电负性^[55],因此细胞表面呈电负性的 EPS 会降低其表面电荷密度,从而增加表面电势,较高氧化还原电位有利于矿物的生物浸出^[56]。

以上可以看出,EPS 在浸出过程是起重要且积极作用的。那么如何诱导细菌产生更多 EPS 从而促进浸出,这有待研究者深入研究。

4 影响 *T. f* 菌浸矿的因素及其在不同矿产中的应用

4.1 影响 *T. f* 菌浸矿的因素

生物浸出技术在矿产资源利用中应用的受限因素较多。D. W 等人^[57]研究结果显示,在不添加表面活性剂的试验中,33 d 内摇瓶试验铜的浸出率比固定瓶试验高 35%;而添加了表面活性剂 Tween 20 的摇瓶试验中,铜的浸出量是对照组的三倍。表明表面活性剂可以增加细菌与矿物表面的接触,而振荡则是为反应提供了必要的 O₂。Fe²⁺ 浓度也是浸矿过程的重要因素。传统的

9K 培养基中 Fe^{2+} 质量浓度为 44.2 g/L,而不同学者研究的铁离子浓度不尽相同,从 9 g/L 到 60 g/L 不等^[58-61]。因此有必要对生物浸出过程中的影响因素归纳总结,从而减少生物浸出的时间和经济成本。影响氧化亚铁硫杆菌浸出过程的因素主要有温度、pH、矿物粒度和晶体结构等。

4.1.1 温度

温度影响微生物生长和代谢活动,是微生物浸矿过程中的重要影响因素。邓蓉等人^[62]设计的温度梯度试验结果表明,当试验温度在 25 ~ 30 °C,氧化亚铁硫杆菌的 ATP 酶活性与温度呈正相关;当温度高于 30 °C,细菌体内的蛋白质活性会降低,阻止体 ATP 酶的基因表达,从而降低 ATP 酶的活力,抑制微生物的生长与代谢。但是在实际生产过程中,浸出环节的温度高达 40 ~ 50 °C,因此高温细菌的筛选和培育应成为研究重点。

4.1.2 pH

pH 在浸矿体系中影响细菌生成及矿物表面细菌胞外分泌物的吸附,对细菌浸矿的影响较大。金吉梅^[63]利用氧化亚铁硫杆菌浸出氧化铜矿,发现 pH = 1、2、3 时铜浸出率分别为 40%、55% 和 60%,即 pH = 3 时铜浸出效果最好。

4.1.3 矿物粒度

矿物粒度也是影响细菌浸矿过程的因素之一。李靓洁等人^[64]在研究氧化亚铁硫杆菌浸出黄铜矿的影响因素时发现,矿物粒度对细菌浸出重金属的浸出率影响较小,因为在为期 144 d 的浸出试验中,添加 104 μm 的矿石和添加 74 μm 的矿石的浸出率相差较小。因此在考虑工艺成本的前提下,并不是矿物粒度越小越好。

4.1.4 晶体结构

晶体结构是决定不同矿物细菌浸出效率差异的关键因素。Pécou E^[65]认为,影响浸矿速率的决定因素是矿物本身的性质。诸多研究表明,黄铜矿的晶型、晶格结构和晶格能等晶体性质是影响其细菌浸出的因素^[66-67]。

4.2 *T. f* 菌在不同矿产中的应用

氧化亚铁硫杆菌作为一种微生物浸矿的模式细菌,被运用于不同种类矿物的浸出中,如铜矿、金矿等(见表 1)。

关于 *T. f* 菌浸出矿的研究内容包含:(1) 浸出工艺参数的调整。如 pH、温度、矿浆浓度等,以获得最佳浸出效率。(2) 浸出机理的研究。通过化学浸出与生物浸出的对比,验证直接/间接作用;或是通过不同方法提取 EPS 并检测其性质,通过表征手段佐证 EPS 在浸矿过程

表 1 *T. f* 菌在各类金属硫化矿浸出中的应用进展

Table 1 Research progress on *Thiobacillus ferrooxidans* of leaching of metal sulfide ores

| 浸矿类型 | 主要研究内容 | 小结 |
|------|--|---|
| 金矿 | 工艺参数调整 ^[68] 浮选药剂影响 ^[69] 浸矿机理研究 ^[70] 诱变菌种(紫外线、X 射线诱变等 ^[71]) | 研究从工艺到机理再到菌种诱变,旨在提高浸出效率。目前主要研究难点在于高温 <i>T. f</i> 菌的筛选以及各类浮选药剂的抑制机理尚不明确 |
| | 浸矿机理研究 ^[72-73] 铜矿 影响因素研究 ^[64] EPS 研究 ^[74] | 研究主要集中于影响因素和机理研究。其中直接作用在浸出中占主导,此外浸出金属离子会促进 EPS 的生成,但是 EPS 在浸出中具体起着什么作用还有待深入研究 |
| | 铜矿 工艺参数和浸矿机理研究 ^[75] | 研究关注细菌驯化、工艺参数调整和浸矿机理研究。试验结果表明细菌对不同重金属的浸出率不同,初步证明细菌浸矿过程中存在直接和间接机理。但未深入研究 EPS |
| 铀矿 | 混合菌浸出 ^[76] | 初步探讨混合菌浸出铀矿效率更高 |
| 铋矿 | 工艺参数调整 ^[77] 影响因素探究 ^[78] | 通过正交试验证明 pH = 3, t = 25 °C, 矿浆质量浓度 c = 20% 时铋矿浸出量达到最大,但是没有研究浸出机理 |
| | 锰矿 诱变菌种 ^[79] 生物反应器构建 ^[80] | 研究从化学诱变、紫外诱变驯化菌种,探讨浸出过程中的影响因素和以软性塑料纤维为填料构建固定化生物反应器高效浸出低品位锰矿。浸出机理方面研究欠缺 |

中的作用;随着科学手段的不断更新,研究者也致力于在分子层面上为研究 *T. f* 菌浸出机理提供一定的理论依据,如通过检测相关基因的表达量变化。但是在此过程中仍存在一些待解决的科学问题:实际工业生产中浸出温度高达 40 ~ 50 °C,而试验研究的 *T. f* 菌适应温度最佳在 30 °C,因此耐高温和高毒性因子适应的 *T. f* 菌培育应成为未来研究的主要方向。此外,EPS 在 *T. f* 菌浸出过程中的作用和影响应进一步明确。最后,目前关于 *T. f* 菌浸出的研究多集中于金矿、铜矿,少数关注其他矿如钼镍矿、铀矿和铀矿等,但中国是世界上铋矿资源最丰富的国家,矿山开采和金属冶炼是我国铋资源的重要来源,利用微生物浸出技术解决铋矿尾矿资源化问题也是今后应该关注的。

5 结语

(1) 大量的研究工作中,由于在溶液中很难保持相同的浸出条件,故在比较有菌和无菌浸出硫化矿过程中的速率影响时很难得到满意结果。因此尽管关于 *T. f* 菌浸出硫化矿有大量的研究与讨论,但对于细菌浸出过程是通过直接作用还是通过间接作用尚无定论。

(2) 目前关于微生物浸矿的研究并不单一聚焦于“直接作用”或是“间接作用”,而关于双氧化系统中的铁氧化系统的研究较为系统、完整,但是硫氧化系统由于其复杂性和检测手段的局限性,这方面的研究还有待深入。

(3) EPS 在浸提过程中起着重要且积极作用。那么如何诱导细菌产生更多 EPS 从而促进浸出将会是未来的研究热点。同时, *T. f* 菌不同时期浸出不同硫化矿产生的 EPS 可能有所不同,这方面的研究有待补充,从而使浸出机理的研究更加完善。

(4) *T. f* 菌浸出不同金属硫化矿的机理和生长动力学模型不尽相同,未来可以在已有研究基础上,对细菌浸出铈矿、铈矿等进行深一步研究。

参考文献:

- [1] 栾和林,姚文,吴萌. 湿法冶金中的一些污染新问题的探讨[J]. 矿冶, 2002, 11(z1): 281-282.
- [2] 姜金龙,戴剑峰,冯旺军,等. 火法和湿法生产电解铜过程的生命周期评价研究[J]. 兰州理工大学学报, 2006(1): 19-21.
- [3] 周娜,栗树珍,钟慧,等. 冶金模式微生物 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 表面质子吸附特性的研究[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(4): 1-8.
- [4] 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.
- [5] R. E. 布坎南, N. E. 吉本斯. 伯杰细菌鉴定手册(中文第八版)[M]. 中国科学院微生物研究所《伯杰细菌鉴定手册》翻译组. 北京: 科学出版社, 1984.
- [6] 庄贺,沈俊剑,黎俊,等. 氧化亚铁硫杆菌的分离鉴定及培养条件优化[J]. 微生物学通报, 2013, 40(7): 1131-1137.
- [7] 高健,彭宏,李邦梅,等. 两株不同铁氧化细菌合成的沉淀差异性分析[J]. 中国有色金属学报, 2007(3): 453-458.
- [8] 王艳锦,郑正,周培国,等. 不同培养基中氧化亚铁硫杆菌生长及沉淀研究[J]. 生物技术, 2006, 16(4): 70-73.
- [9] JENSEN A B, WEBB C. Ferrous sulphate oxidation using thiobacillus ferrooxidans; a review[J]. Process Biochemistry, 1995, 30(3): 225-236.
- [10] 宋永伟,王蕊,杨琳琳,等. 三种次生矿物固定 *A. ferrooxidans* 的 Fe^{2+} 氧化及成矿性能比较[J]. 中国环境科学, 2020, 40(5): 2073-2080.
- [11] 田祖源,李浩东,魏茜,等. Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 对中等嗜热混合菌浸出黄铜矿的影响[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(1): 171-180.
- [12] 邓明强,白静,白建峰,等. 影响嗜酸氧化亚铁硫杆菌生长及生物浸出效率的研究进展[J]. 湿法冶金, 2016, 35(3): 171-175.
- [13] RAWLINGS D E, KUSANO T. Molecular genetics of *Thiobacillus ferrooxidans*. [J]. Microbiological Reviews, 1994, 58(1): 39-55.
- [14] LIU M, BRANION R, DUNCAN D W. The effects of ferrous iron, dissolved oxygen, and inert solids concentrations on the growth of *thiobacillus ferrooxidans* [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1988, 66(3): 445-451.
- [15] 李先艳. 高性能氧化亚铁硫杆菌菌株的诱变与培育[D]. 西安: 西安工程大学, 2019.
- [16] 陶语若. 抑制氧化亚铁硫杆菌作用下沉淀生成的研究[J]. 广州化工, 2012, 40(9): 111-113.
- [17] TUOVINEN O H, NIEMELA S I, GYLLENBERG H G. Effect of mineral nutrients and organic substances on the development of *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2010, 13(4): 517-527.
- [18] 刘欣伟,冯雅丽,李浩然,等. 镁离子浓度对氧化亚铁硫杆菌生长动力学的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(8): 2353-2359.
- [19] GOMEZ J M, GARO I. Kinetic equation for growth of *Thiobacillus ferrooxidans* in submerged culture over aqueous ferrous sulphate solutions[J]. Journal of Biotechnology, 1996, 48(1-2): 147-152.
- [20] BOON M, RAS C, HEIJNEN J J. The ferrous iron oxidation kinetics of *Thiobacillus ferrooxidans* in batch cultures[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1999, 51(6): 813-819.
- [21] SHI J, WANG D S, ZOU K Y. Domestication and Kinetics Parameters of *Thiobacillus Ferrooxidans* in High Concentration of Uranium[J]. Journal of Nantong University(Natural Science Edition), 2014, 13(3): 24-27.
- [22] HUANG T, LI D W. Presentation on mechanisms and applications of chalcopryrite and pyrite bioleaching in biohydrometallurgy - a presentation [J]. Biotechnology Reports, 2014, 4(1): 107-119.
- [23] NT A, RSS B, CDH A. Microbial removal of sulphur from petroleum coke (petcoke) [J]. Fuel, 2019, 235: 1501-1505.
- [24] 伍赠玲. 黄铁矿对硫磺铜矿化学浸出的促进作用[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(11): 2376-2382.
- [25] FOWLER T A, CRUNDWELL F K. Leaching of zinc sulfide by *Thiobacillus ferrooxidans*; experiments with a controlled redox potential indicate no direct bacterial mechanism[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1998, 64(10): 3570-3575.
- [26] 梁方圆,吴冉冉,曹昌丽,等. 氧化亚铁硫杆菌的胞外电子传递研究[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(2): 372-376.
- [27] 何正国,李雅芹,周培瑾. 氧化亚铁硫杆菌的铁和硫氧化系统及其分子遗传学[J]. 微生物学报, 2000(5): 563-566.
- [28] 田克立,林建群,张长铠,等. 氧化亚铁硫杆菌铁氧化系统分子生物学研究进展[J]. 微生物学通报, 2002, 29(1): 85-88.
- [29] 武华平. 氧化亚铁硫杆菌及其在环境工程中的应用[J]. 广东工业大学学报, 2005, 22(4): 18-21.
- [30] VERA M, SCHIPPERS A, SAND W. Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation—part A [J]. Applied microbiology and biotechnology, 2013, 97(17): 7529-7541.
- [31] LI Y, KAWASHIMA N, LI J, et al. A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopryrite [J]. Adv Colloid Interface, 2013, 197/198: 1-32.
- [32] NARULA N, REINICKE M, HAFERBURG G, et al. Plant - microbe interaction in heavy - metal - contaminated soils [C] // Kothe E, Varma A. Bio - geo interactions in heavy metal - contaminated soils. Springer, Heidelberg, 2012: 143-162.
- [33] QUATRINI R, APPIA - AYME C, DENIS Y, et al. Insights into the iron and sulfur energetic metabolism of *Acidithiobacillus ferrooxidans* by microarray transcriptome profiling [J]. Hydrometallurgy, 2006, 83(1/2/3/4): 263-272.
- [34] WANG R, LIN J, LIU X, et al. Sulfur oxidation in the acidophilic autotrophic *acidithiobacillus* spp [J]. Frontiers in Microbiology, 2019(9): 3290.
- [35] TAO H, LI D. Presentation on mechanisms and applications of chalcopryrite and pyrite bioleaching in biohydrometallurgy a presentation [J]. Biotechnology Reports, 2014, 4(1): 107-119.
- [36] WAGNER T, KOCH J, ERMILER U, et al. Methanogenic heterodisulfide reductase (HdrABC - MvhAGD) uses two noncubane [4Fe-4S] clusters for reduction [J]. Science, 2017, 357(6352): 699-703.
- [37] LIU L, STOCKDREHER Y, KOCH T, et al. Thiosulfate transfer mediated by DsrE/TusA homologs from acidothermophilic sulfur - oxidizing archaeon *metallophera cuprina* [J]. Journal of Biological Chemistry, 2014, 289(39): 26949-26959.
- [38] HOUGHTON J I, STEPHENSON T. Effect of influent organic content on digested sludge extracellular polymer content and dewaterability [J]. Water Research, 2002, 36(14): 3620-3628.
- [39] HC A, JIA W B, BT A, et al. Generation behavior of extracellular polymeric substances and its correlation with extraction efficiency of valuable metals and change of process parameters during bioleaching of spent petroleum catalyst [J]. Chemosphere, 2021, 275: 130006.
- [40] 皋德祥,邓欢欢,张明华,等. 微生物胞外聚合物的研究进展[J]. 温州医学院学报, 2012, 42(3): 297-301.

- [41] YI Q, WU S, SOUTHAM G, et al. Acidophilic iron – and sulfur – oxidizing bacteria, acidithiobacillus ferrooxidans, drives alkaline pH neutralization and mineral weathering in Fe ore Tailings. [J]. Environmental science & technology, 2021, 55:8020 – 8034.
- [42] 余志波, 刘亚洁, 吴静琳, 等. 生物浸矿过程中细菌胞外聚合物的作用研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(2): 1 – 6.
- [43] RAMÍREZ P, GUILIANI N, VALENZUELA L, et al. Differential protein expression during growth of acidithiobacillus ferrooxidans on ferrous iron, sulfur compounds, or metal sulfides[J]. Applied & Environmental Microbiology, 2004, 70(8): 4491 – 4498.
- [44] VARDANYAN A, VARDANYAN N, KHACHATRYAN A, et al. Adhesion to mineral surfaces by cells of leptospirillum, acidithiobacillus and sulfobacillus from armenian sulfide ores[J]. Minerals, 2019, 9(2): 69.
- [45] SAAVEDRA A, AGUIRRE P, GENTINA J C. Climbing the hill: The implications of a two – step adaptation on biooxidation of ferrous ion at high total iron concentrations by *At. ferrooxidans*[J]. Hydrometallurgy, 2020, 197:105486.
- [46] GAO X, LIU X, FU C, et al. Novel Strategy for Improvement of the Bioleaching Efficiency of Acidithiobacillus ferrooxidans Based on the AfeI/R Quorum Sensing System[J]. Minerals, 2020, 10(3):222.
- [47] ZENG W, LI F, WU C, et al. Role of extracellular polymeric substance (EPS) in toxicity response of soil bacteria *Bacillus* sp. S3 to multiple heavy metals [J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2020, 43(1):153 – 167.
- [48] HARNEIT K, GÖKSEL A, KOCK D, et al. Adhesion to metal sulfide surfaces by cells of Acidithiobacillus ferrooxidans, Acidithiobacillus thiooxidans and Leptospirillum ferrooxidans [J]. Hydrometallurgy, 2006, 83(1/2/3/4):245 – 254.
- [49] 郑蕾, 丁爱中, 王金生, 等. 不同组成活性污泥胞外聚合物吸附 Cd^{2+} , Zn^{2+} 特征[J]. 环境科学, 2008, 29(10):2850 – 2855.
- [50] 杨洪英, 王胜利, 佟琳琳, 等. 微生物胞外聚合物在浸矿过程中作用的研究进展[J]. 有色金属, 2010, 62(3):103 – 105.
- [51] YUAN X, YUAN C, GONG W, et al. The depression of pyrite flotation by thibacillus ferrooxidans[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials ence Edition), 2000, 15(1):60 – 65.
- [52] PIROG T P, KORZHB Y V, SHEVCHUKB T A. The effect of cultivation conditions on the physicochemical properties of the exopolysaccharide ethapolan[J], 2009, 45(1):50 – 55.
- [53] DIGNAC M F, URBAIN V, RYBACKI D, et al. Chemical description of extracellular polymers: implication on activated sludge floc structure [J]. Water Science and Technology, 1998, 38(8/9): 45 – 53.
- [54] 袁冬琴, 王毅力. 活性污泥胞外聚合物 (EPS) 的分层组分及其理化性质的变化特征研究[J]. 环境科学, 2012, 33(10):3522 – 3528.
- [55] 王利, 温建康. 嗜酸氧化亚铁硫杆菌胞外聚合物浸矿作用研究[J]. 金属矿山, 2011, 40(7):86 – 89.
- [56] 虞艳云. 胞外聚合物在含铁矿物同微生物界面过程中的作用研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014.
- [57] DUNCAN D W, TRUSSELL P C, WALDEN C C. Leaching of Chalcopyrite with Thiobacillus ferrooxidans: Effect of Surfactants and Shaking[J]. Applied Microbiology, 1964, 12(2):122 – 126.
- [58] 王超远. 氧化亚铁硫杆菌浸出硫化铜矿试验研究 [D] 包头: 内蒙古科技大学, 2020.
- [59] GUO Y, HUANG P, ZHANG W, et al. Leaching of heavy metals from Dexing copper mine tailings pond[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(10):3068 – 3075.
- [60] LIZAMA H M, SUZUKI I. Rate equations and kinetic parameters of the reactions involved in pyrite oxidation by thiobacillus ferrooxidans [J]. Applied & Environmental Microbiology, 1989, 55(11):2918 – 2923.
- [61] LIZAMA H M, SUZUKI I. Bacterial leaching of a sulfide ore by Thiobacillus ferrooxidans and Thiobacillus thiooxidans part II: Column leaching studies[J]. Hydrometallurgy, 1989, 33(3):301 – 310.
- [62] 邓蓉, 张小云, 张梦雪, 等. 嗜酸氧化亚铁硫杆菌培养及其影响因素 [J]. 湘潭大学自然科学学报, 2014(4):67 – 71.
- [63] 金吉梅. 微生物强化浸出氧化铜矿的试验研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2010.
- [64] 李靓洁, 董发勤, 谌书, 等. 氧化亚铁硫杆菌浸取黄铜矿影响因素的试验研究[J]. 矿物学报, 2012, 32(3):449 – 454.
- [65] PÉCOU E, MAASS A, REMENIK D, et al. A mathematical model for copper homeostasis in *Enterococcus hirae* [J]. Mathematical Biosciences, 2006, 203(2):222 – 239.
- [66] 马骏, 汪菊香, 武彪, 等. 晶体结构对黄铜矿、黄铁矿生物浸出差异性影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(10):2898 – 2904.
- [67] NIE Z, ZHANG W, LIU H, et al. Bioleaching of chalcopyrite with different crystal phases by *Acidithiobacillus manzaensis* [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(3):617 – 624.
- [68] 刘新艳, 刘丹丹, 张鸣昕. 提高金矿生物氧化细菌耐温性能试验研究 [J]. 有色金属(选矿部分), 2015(5):48 – 51.
- [69] 董颖博, 林海, 陆琳斐, 等. 浮选药剂对嗜酸氧化亚铁硫杆菌活性的影响[J]. 化工学报, 2011(6):1662 – 1668.
- [70] D·内斯托, 向平, 肖力子. 用氧化亚铁硫杆菌生物浸出难处理金矿物的机理[J]. 国外金属矿选矿, 2001, 38(11):11 – 14 + 10.
- [71] 刻倩, 张苗苗, 郭晓鹏, 等. X 射线诱变选育嗜酸氧化亚铁硫杆菌及其对难处理金矿浸出的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2016, 34(5):40 – 46.
- [72] 苏贵珍, 陆建军, 陆现彩, 等. 微生物 – 矿物接触作用对金属硫化物溶解的影响—氧化亚铁硫杆菌参与黄铜矿溶解的初步研究[J]. 地学前缘, 2008, 15(6):100 – 106.
- [73] 项拥军. 氧化亚铁硫杆菌对黄铜矿的氧化作用[J]. 金属矿山, 2000, 10(10):24 – 24.
- [74] 余润兰, 刘晶, 陈安, 等. 嗜酸氧化亚铁硫杆菌 (ATCC 23270) 浸出黄铜矿过程中的 EPS、 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的相互作用机制 (英文) [J]. 中国有色金属学报: 英文版, 2013(1):231 – 236.
- [75] 薛洪其. 氧化亚铁硫杆菌对铅镍尾矿金属的浸出作用及其机理探讨 [D]. 贵州: 贵州大学, 2017.
- [76] 黎丹丹. 氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌联合浸出铈矿尾矿及浸出液毒性评价 [D]. 贵州: 贵州大学.
- [77] 张青青, 杨爱江, 姚维, 等. 硫氧化细菌对铈矿尾矿重金属浸出研究 [J]. 环境科学与技术, 2014(5):26 – 30.
- [78] 张旭, 冯雅丽, 张小伟. 黄铁矿 – 微生物体系还原浸出低品位氧化锰矿工艺过程研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(5):106 – 108 + 112.
- [79] 刘晓燕. 用于软锰矿脱硫的铁、锰氧化细菌的诱变育种及其对 Fe、Mn 的氧化动力学研究 [D]. 成都: 四川大学, 2005.
- [80] 李志章, 徐晓军. 氧化亚铁硫杆菌对低品位锰矿浸出的试验研究 [J]. 金属矿山, 2006(11):50 – 53.

Mechanism and Application of Thiobacillus Ferrooxidans in Leaching of Metal Sulfide Ores

SONG Xia¹, YANG Aijiang^{1,2}, HU Xia^{1,2}, NIU Aping^{1,2}, ZHANG Qingqing³, TIAN Yi¹

1. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. The Science Park Development Co., Ltd., of Guizhou University, Guiyang 550025, China;

3. Guida Yuanheng Environmental Protection Technology Co., Ltd., Guiyang 550025, China

Abstract: Thiobacillus ferrooxidans (*T. f*) plays an important role in the overall conservation and efficient use of mineral resources. There is a lot of research on the use of *T. f* bacteria to extract minerals with valuable metals, whereas there is a lack of systematic summary. Therefore, this paper introduces the physiological characteristics of *T. f* bacteria, the mechanism of immersion and the influencing factors of its immersion process. In addition, the direct and indirect mechanisms of *T. f* bacteria immersion are discussed, and the research status of the double oxidation system (iron oxidation system and sulfur oxidation system) and the role of Extracellular Polymeric Substances (EPS) produced by bacteria in the immersion process are discussed. Finally, the research progress of *T. f* bacteria in the extraction of various types of metal sulphides is expounded, and the direction of various kinds of applied research is still to be furthered, with the aim of providing a theoretical basis for the development direction of the efficient extraction and utilization of low - grade mineral resources in the future.

Key words: thiobacillus ferrooxidans; leaching mechanism; double oxidation system; extracellular polymeric substances

引用格式: 宋霞, 杨爱江, 胡霞, 牛阿萍, 张青青, 田怡. 氧化亚铁硫杆菌在金属硫化矿浸出中的作用机理及应用[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(6): 157 - 164.

SONG Xia, YANG Aijiang, HU Xia, NIU Aping, ZHANG Qingqing, TIAN Yi. Mechanism and application of thiobacillus ferrooxidans in leaching of metal sulfide ores[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(6): 157 - 164.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E - mail: kcbh@chinajournal.net.cn