

磷矿的微生物浸出研究进展

孙伟^{1,2,3}, 渠光华^{1,2,3*}, 王大鹏^{1,2,3}

1. 贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合重点实验室, 贵州 贵阳 550025;
3. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025

中图分类号: TD971+.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)04-0050-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.04.006

摘要 磷矿不仅是一种化工矿物原料,更是一种重要的战略资源。在我国磷矿资源日益短缺和环境污染问题日趋严重的大背景下,科学、合理地利用宝贵的磷矿资源是解决这一问题的有效途径。与传统工艺相比,微生物冶金技术有成本低、能耗低、流程简单和环境友好等特点,在低品位难选冶的矿产资源的开发中有着广阔的应用前景。介绍了目前我国磷矿资源的特点和现有的浸矿微生物种类;接着对比了各个菌种浸矿的特点,发现中等嗜热菌为浸矿效果最好的菌种,二步浸出效果明显优于一步浸出。分析了细菌的浸矿优势、发展历史和研究现状,详细介绍细菌在浸出磷矿过程中的作用机理。指出微生物浸矿存在的问题及改进方法,对微生物选冶技术的发展前景进行了展望。

关键词 浸磷微生物;浸磷机理;影响因素;强化条件

0 引言

我国磷矿资源总量丰富,已探明的资源储量大约有132.4亿t,但是平均品位低,中低品位的胶磷矿占80%以上, P_2O_5 的含量平均约为17%。矿床类型中,沉积磷矿岩占大多数^[1]。在处理低品位复杂矿石时,传统选矿工艺存在选矿成本过高、效率低、药剂用量大,化学污染严重和流程复杂等明显缺陷。因此,寻找一种高效、科学和合理的磷矿选别工艺有重要意义。

与传统选矿工艺相比,微生物浸矿环境污染小、操作简单、工业浸矿规模大、能耗低等优点^[2,3]。正因为微生物浸矿有这些独特的优势,使得它在工业上得到广泛应用。不过该工艺当前多用于浸出金、铀和铜等矿石^[4]。目前,磷矿的消费与日俱增,2010年全国磷矿表观消费量为6400万t,2020年已经突破7000万t。为确保有限的磷矿资源得到合理的利用,探索开发出更科学的选矿工艺,可以使我国磷化工行业可持续发展,造福人类,发挥出资源的最大价值。目前溶磷微生物的种类和数目繁多,磷矿浸出受多因素影响,且各菌种的溶磷机理不同。因此,有必要对磷矿的微生物

浸出研究进展进行综述,为发展科学和高效的微生物浸磷工艺提供参考。

1 浸磷微生物的种类

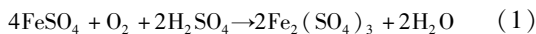
自然界中解磷微生物的种类繁多,且分布非常广泛,在农田、森林、荒漠、矿山以及河流和海水中都能发现它们的踪迹^[5]。对微生物浸磷,国内外已经做了很多研究,已从不同地区筛选出了细菌、真菌和放线菌等大量溶磷微生物^[6-8],在溶磷的各个方面均能见到他们的踪影^[9]。目前,已分离出的浸矿菌种有20多种,根据常见的工业用浸矿菌种所需营养物质的不同,可把它们分为异养菌和自养菌两大类。异养菌产的有机酸酸性不强,分解磷矿速度缓慢,两者相比较而言,自养菌更适用于分解磷矿^[10]。按其适应的温度范围大致可分为中温菌、中等嗜热菌和高温菌三大类。

1.1 中温菌

嗜酸氧化亚铁硫杆菌(简称At.t)和嗜酸氧化硫硫杆菌(简称At.f)是目前研究和应用最广泛的中温自养菌^[11]。最适宜在pH为1.5~3.5、温度为25~35℃的

收稿日期: 2021-08-02
基金项目: 贵州省科技计划项目[2017]105
作者简介: 孙伟(1994-),男,云南省宣威市人,在读硕士研究生,主要研究方向为磷矿的微生物浸出。E-mail: 2928885183@qq.com。
通信作者: 渠光华(1982-),女,贵州省贵阳市人,博士,硕导,主要研究方向为微生物选矿。E-mail: 452226344@qq.com。

条件下生长^[12]。其氮源主要来自 NH_4^+ , 碳源来自 CO_2 , 生命过程所需的能量主要通过氧化 Fe^{2+} 、元素硫以及还原态硫的化合物等来获得。其代谢反应为:



陈伟等^[13]通过初步试验考察了培养基、表面活性剂及能源物质等因素对所选育的氧化亚铁硫杆菌的浸磷效果的影响,浸磷率可达47%。高尚等^[14]利用氧化硫硫杆菌对某中品位磷矿进行浸出试验,试验表明,培养温度、震荡速率、细菌培养时间、磷矿粉浓度和pH等因素对氧化硫硫杆菌的浸矿效果均有影响,在培养温度32℃、溶液初始pH 5、矿粉浓度1.5 g/L的最佳条件下,7 d浸磷率可达70.28%,溶磷效果较强。在pH均为2.5的条件下,氧化硫硫杆菌产酸比无机稀硫酸浸磷率提高达45%。刘俊^[15]等研究了在初始pH值和能源物质条件不同的培养液中At.t和At.f菌的产酸能力,发现对于At.t菌,在Starkey培养基中,当pH值为2.35、以单质硫为能源物质时,它的产酸能力较强,浸磷率可达30.12%;对At.f菌而言,在9K培养基中,在pH值为3.0的初始条件下,以黄铁矿为能源时浸磷率可达28.13%。在At.f培养过程中,每隔3 h取适量菌液测试OD值得出微生物的生长曲线,24 h进入对数生长期,60 h达到稳定期^[16]。谢承卫^[17]等人从煤矸石中分离筛选出一株菌株,经鉴定为藤黄微球菌。用藤黄微球菌、硅酸盐细菌和巨大芽孢杆菌,在各自最佳解离条件下进行煤矸石解磷对比试验。发现用藤黄微球菌解磷效果优于硅酸盐细菌和巨大芽孢杆菌,磷浸出率分别提高了1.45和2.79倍,该菌的解磷能力优于传统商业细菌。枯草芽孢杆菌也是常见的溶磷菌,高尚等^[18]用枯草芽孢杆菌溶解贵州某磷矿石,在以醋酸钠为碳源、初始温度36℃、初始pH 7和磷矿粉浓度0.3 g/100 mL的最佳溶磷条件下,磷的浸出率高达51.7%。中温菌浸矿已得到广泛应用,但是中温条件下浸出动力学慢^[19]。

嗜酸氧化亚铁硫杆菌和嗜酸氧化硫硫杆菌是在硫化矿区普遍存在、占统治地位的菌种。嗜酸氧化硫硫杆菌能在pH为0.5的环境中生长,是硫杆菌中产酸性最强的微生物。在浸矿过程中,一般认为嗜酸氧化亚铁硫杆菌起主要作用。这两种中温菌虽然容易获得,且机理研究成熟,应用广泛,但其浸矿效率不高,且细菌活性容易受浸出体系温度的影响而导致浸矿效率下降。

1.2 中等嗜热菌

中等嗜热菌在温度45~65℃、pH 1.0~2.0的环境下最适合生存,既能以 Fe^{2+} 和硫化矿为能源自养生

长,也可以酵母提取物为能源异养生长。目前在微生物浸矿行业中,用于浸矿最多的中等嗜热菌有嗜热硫酸化硫杆菌、嗜热硫化杆菌和喜温硫杆菌^[20]。中等嗜热菌的代谢产物可起到表面活性剂作用,能耐受更高的浸矿体系温度,可以加快磷元素的浸出。李凌凌等^[21]对比了两株筛选的菌株溶解中低品位磷矿粉的最优工艺条件,结果表明,在接种量2%、初始pH 1.5、振荡速率135 r/min、温度30℃、磷矿含量10.0 g/L、矿石粒度<74 μm、黄铁矿15.0 g/L最优条件下,嗜酸氧化亚铁硫杆菌以黄铁矿为能源浸出中低品位磷矿,浸出22 d的浸磷率高达70.15%。嗜酸喜温硫杆菌以硫粉为能源,在初始pH 1.5、振荡速率120 r/min、接种量30%、温度33℃、磷矿粒度150~300 μm、硫粉含量10.0 g/L、磷矿含量10.0 g/L的最优工艺条件下,11 d的浸磷率高达95.24%。中等嗜热菌之所以能被广泛应用,是因为它具有有一些其它菌种不具备的特性^[22]。

中等嗜热菌浸出能力比中温菌更强。在浸出试验中,由于细菌的新陈代谢和发生的一系列化学反应,浸出体系会持续放热,可以使浸出体系温度升高至60℃。在这个温度下,很多中温菌会无法适应当前环境而失活或者死亡,失去浸矿能力,而中等嗜热菌依然具有较高活性,且高温可以提高化学反应动力,从而缩短浸出周期,提高浸出率。研究表明,当温度为65℃时,用中等嗜热菌浸出硫化铜时,Cu的浸出率得到大幅度提升,约为在20℃下用中温菌浸出时的5倍^[23]。

1.3 高温菌

高温菌最佳生长温度60~85℃,它多数生长在含硫温泉中,比较适合生物堆浸环境,目前,常见的高温浸矿菌主要有硫叶菌属、酸菌和金属球菌属;在高温环境下,细菌的动力学优势可以充分展现,提升活性,加快新陈代谢和提高浸出率。但当温度过高,超出了细菌所能承受的范围,氧的传质效率会降低,不利于细菌的存活。而且,极端嗜热菌对矿浆产生的剪切力极为敏感,不能承受太高的重金属离子浓度,已获得的全基因组信息也不完整,限制了对它的基础研究和进一步的开发利用^[24],因此要实现高温菌的工业化存在挑战。

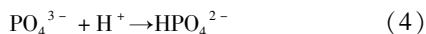
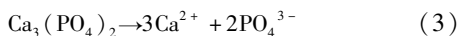
浸磷微生物种类繁多,有细菌、真菌和放线菌等,中温菌是目前应用最广泛的浸矿细菌;高温菌由于自身的局限性,在工业上的实际应用存在挑战;中等嗜热菌的浸矿效果相对较好。

2 微生物浸磷机理

微生物对无机磷的解磷机制与它产生的有机酸有关,这些有机酸可以使pH值降低,与部分金属离子结

合,从而使难溶性的磷酸盐溶解^[25]。微生物溶磷的机制有很多,微生物不同,溶磷机理不同,就算是同一种菌株,溶磷差别也可能很大。有机磷微生物可以向环境释放各种酸、酶等,将有机聚合磷转化为无机磷酸盐^[26];无机磷微生物则通过产生各种无机酸来溶解难溶磷酸盐^[27]。

一般我们所需溶解磷矿粉中的主要成分是磷酸钙,这是一种难溶性化合物,它在溶液中存在如下平衡^[28]:



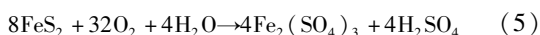
当磷酸根等离子微量溶于液体中时,会被微生物的新陈代谢吸收利用,第(3)个反应正向发生;细菌将S氧化成 H_2SO_4 ,该酸与细菌代谢产物中的酸一起与磷矿发生反应,浸出磷矿中的磷,从而发生第(4)步反应,难溶性磷酸盐就逐渐被微生物溶解,并被吸收为可溶磷。许多微生物可以将磷矿粉中的磷转化为水溶性形态,从而使磷矿粉溶解^[29];微生物种类不同,溶磷能力和浸磷机理也可能不一样^[30]。

一般来说,溶磷菌的溶磷机理主要有两个:一是在代谢过程中分泌质子,使培养液的酸度升高而溶磷。另外,微生物通过呼吸作用放出 CO_2 ,使周围的pH降低,从而引起磷矿粉的溶解。二是产生有机酸使难溶性磷酸盐溶解。林启美^[31]等发现不同细菌菌株之间分泌的有机酸差异很大,主要有苹果酸、乳酸和柠檬酸等;真菌分泌的有机酸种类比较复杂,主要有草酸、乳酸、乙酸等。有机酸可以活化磷矿粉,浓度相同时,对磷矿粉的活化效果最好的是草酸^[32]。微生物除了可以产酸解磷,也可在矿物浮选过程中作抑制剂。罗国菊等人^[33]经过一次粗选一次精选闭路流程,以大肠杆菌作白云石抑制剂,获得磷精矿 P_2O_5 品位为31.8%, P_2O_5 回收率为75.3%,微生物抑制剂脱镁效果较好。

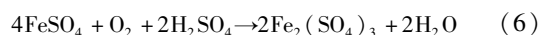
2.1 细菌的直接作用和间接作用

2.1.1 直接作用机理

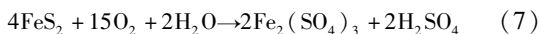
直接作用机理指的是浸磷细菌吸附在磷矿表面上,通过释放相应酶促进硫化物溶解的过程^[34]。浸磷细菌在反应过程中会释放相应反应酶,促进硫化矿物(FeS_2)与氧气的氧化反应,并释放硫酸和硫酸盐



产生的酸和硫酸盐会进一步与氧气反应并生成 Fe^{3+}



总反应式为:

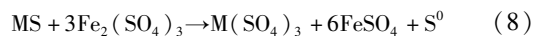


有研究认为在直接作用过程中,微生物并没有直接参与到反应过程中,而是起到催化作用。但是随着进一步的探索发现,这个直接作用机理并不存在,金属硫化物的细菌氧化是通过 Fe^{3+} 和 H^+ 对其晶格的腐蚀作用所导致的,而并非细菌的酶催化作用^[35]。

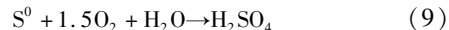
2.1.2 间接作用机理

含磷矿物中的磷以不同的价态存在,酸性物质可以直接把正五价磷元素从矿石中溶出成为可溶性磷酸盐,但低价态的磷元素不能被直接溶出,需经 Fe^{3+} 氧化为正五价磷再经过酸性物质溶解后进入溶液。由于嗜酸氧化亚铁硫杆菌对溶液中 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的化学反应有催化作用,产生的 Fe^{3+} 可以成为矿石中低价氧化物的氧化剂,通过 Fe^{3+} 的氧化作用使低价含磷氧化物氧化为五价磷。细菌的间接作用机理,是指利用铁离子作为中间体的氧化还原反应:

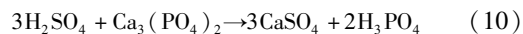
Fe^{3+} 作为氧化剂氧化金属硫化物并释放 Fe^{2+} ,产生的 Fe^{2+} 又会被细菌氧化成 Fe^{3+} 并重新参与到溶解反应过程中,由此构成了一个氧化循环^[36]:



反应过程中产生的元素硫会被硫氧化菌进一步氧化成硫酸



细菌产出的硫酸可与矿样中作为主要含磷成分的磷酸钙起下列反应,从而使磷溶解出来:



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。在所有反应进程中,把 Fe^{2+} 氧化成为 Fe^{3+} ,是体现细菌活性的一个重要标志,细菌活性越高,催化作用越强。由此可知,在浸出工程中,培养基中的铁含量不断减少。方京华等^[37]研究表明,在培养过程中减少的铁离子一方面参与生成黄钾铁矾,同时,也会被吸入细胞中,生成含铁的纳米颗粒。 Fe^{2+} 的加入对酸浸渣的微生物浸出有一定的阻碍作用; Fe^{3+} 不能取代浸出细菌在次生矿浸出时的作用^[38]。

从上述两种作用方式来看,可以初步认为溶磷菌分解磷矿的机理是:一方面细菌吸附到磷矿表面,利用磷矿中的磷作为自身所需的营养物质,属于直接反应作用;另一方面,细菌浮游在液相中氧化还原态硫化物产生酸性浸出液,该酸液与磷矿反应浸出磷,属于间接反应作用。浸矿细菌可以吸附在矿物表面上,也可以浮游在液相中,均具有氧化能力,吸附菌的“接触”作用机理与游离菌的“非接触”作用机理共同构成了细菌复合作用机理,目前大多数研究学者认为并不存在单独的直接作用或间接作用,复合作用机理被广泛接受^[39]。

2.2 自养菌和异养菌的解磷机理

2.2.1 异养菌解磷机理

不同菌种的异养菌解磷机理不一样,归纳起来主要有3点:

(1)异养菌分泌有机酸^[40, 41]。异养菌之所以具有解磷作用,是由于其在生长代谢过程中分泌的有机酸可以降低环境 pH,并直接导致难溶性磷酸盐的溶解。

(2)酶解作用。土壤中的微生物会分泌多种酶物质,将土壤中的有机磷降解,从而释放出其中的磷^[42]。一般认为,微生物的酶解作用主要分解有机磷,但也有些研究指出微生物分泌的酶能够分解无机磷^[43]。

(3)呼吸作用与 NH_4^+ 同化^[44, 45]。有研究表明,解磷异养菌的呼吸作用以及生长过程中同化培养基中 NH_4^+ 时释放的 H^+ 也会导致环境 pH 下降,从而分解难溶性磷酸盐。

异养菌溶磷的浸出过程如图1所示:

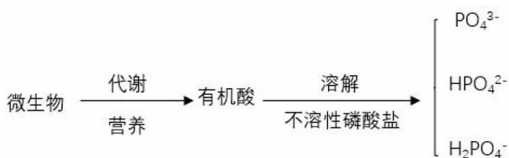


图1 异养菌溶磷示意图

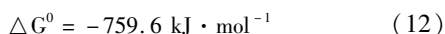
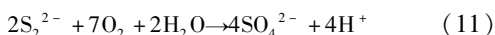
Fig. 1 Schematic diagram of phosphorus solubilization by heterotrophic bacteria

异养菌溶磷,主要靠异养微生物在代谢中产生的有机酸与不溶性磷酸盐起作用,促进其溶解而进入液相。

2.2.2 自养菌解磷机理

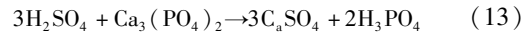
黄铁矿和硫磺是浸磷细菌生长的重要能源物质,要有效地浸出磷矿,首先必须研究浸矿细菌对其主要能源物质硫化物(黄铁矿)或硫磺的氧化机理,然后对细菌与磷矿石中有效成分的作用机理进行分析。自养菌的解磷机理实质就是微生物冶金的作用机理^[46],要实现自养菌解磷,必须在反应体系中添加 Fe^{2+} 和 SO 或其他还原态硫化物等这些物质,通过自养菌的生物氧化作用,氧化反应体系中添加的 Fe^{2+} 、 SO 或其他还原态硫化物,从而产生硫酸等无机酸,使难溶性磷酸盐中的磷浸出^[47, 48]。

自养菌解磷通常存在下列化学反应:



自养菌可与水和氧气结合,将低氧化态的硫转化

为硫酸,反应如(11)所示,在(12)式中, $\Delta G^0 < 0$,说明反应(11)可自发向右进行。产生的硫酸与磷矿中的主要含磷成分磷酸钙反应,促进磷溶解在溶液中。具体反应如式(13)所示:



微生物解磷过程,受细菌种类和作用条件等多因素的影响,主要有直接和间接两种作用方式,主要靠细菌产出的有机酸和无机酸两种酸使磷矿分解。

3 微生物浸出磷矿的影响因素

在微生物浸矿过程中,既有大量的微生物产生一系列的新陈代谢,同时也伴随着各种化学反应,对浸出有促进也可能有抑制作用;由于矿物化学浸出反应较快,而微生物的生长繁殖速度较慢。所以,整个浸出过程由微生物的生长状况所控制。研究发现,细菌浸矿主要受生物、物理化学、工艺技术和金属离子浓度四大因素的影响^[49]。

3.1 生物因素

在微生物浸矿中,菌种的种类对浸矿效果有决定性影响,不同的菌种对不同矿物的浸矿效果差别很大。其次是培养基,培养基的选择影响细菌的生长,合适的培养基可以促进所需细菌的生长,杂菌由于不适应当前的 pH 值和营养条件等,受到抑制而死亡。

唐朝军等^[50]研究表明:矿量一样,培养基越多, P_2O_5 的溶出量和浸出率越大,而且在适当的条件下嗜酸氧化硫杆菌可以将磷矿中 P_2O_5 完全溶出。试验还表明:培养基量一样,磷矿加入越多, P_2O_5 溶出量越大,但是浸出率越小。除了溶磷细菌外,科学家也探讨了分离出的三株真菌的溶磷作用,发现黑曲霉菌的溶磷作用最强^[51]。虽然在数量和种类上,解磷真菌都少于解磷细菌^[52],但通常来说,真菌的溶磷能力更强,一般为解磷细菌的数倍,而且遗传性能更稳定,可保持多次传代后仍不变^[53]。池汝安等^[54]研究发现,假单孢菌、曲霉和枯草芽孢杆菌均能显著促进磷矿粉中磷的浸出,其中曲霉的解磷能力远强于枯草芽孢杆菌和假单孢菌,最高浸磷率可达7%,证实了真菌的解磷能力强于细菌。在浸出过程中,磷矿粉的添加量与浸出率密切相关,随着磷矿粉用量的增加,磷的浸出率降低。在浸矿初期,细菌活性随着培养时间的增加而逐渐增强,产酸就越多,磷的浸出率逐渐升高。但培养到15 d左右,大部分细菌已进入衰亡期,活性逐渐降低,磷的浸出几乎达到饱和^[55, 56]。

在微生物浸矿过程中,不同类型的浸矿微生物之间会相互影响,相互促进,从而矿物的浸出率得到大幅度提高^[57, 58]。徐广等^[59, 60]在分别用菌群、复合菌株和

单一菌株溶磷时,发现经三种类型细菌作用后的矿物表面官能团变化相似,溶磷效果好坏依次降低顺序是:菌群、复合菌株、单一菌株,进一步证实了在浸矿过程中菌株之间的协同作用可以提高浸出率^[61]。

浸磷菌的种类和浸矿效果密切相关,自养型微生物分泌的无机酸溶磷效果强于异养微生物分泌的有机酸;真菌的溶磷效果比细菌好,有更强的遗传稳定性,但真菌的数量和种类都相对较少,可供选择的不多;细菌菌群中可能存在一些特定的、未被发现的菌种,在浸矿过程中发挥着特殊作用,使得溶磷效果比其它单一菌种组合的复合菌株强。

3.2 物理化学因素

细菌生长以及浸矿过程深受 pH 值和温度这两个因素的影响,细菌种类不同,对 pH 值和温度的适应性也不同,只有当 pH 值和温度都满足细菌适宜生长的范围时,才能保证细菌的快速生长繁殖^[62]。细菌表面电荷会随着 pH 值的变化而变化,进而影响对营养物质的吸收利用;当 pH 值不适宜细菌生长时,生物酶的活性也会降低,将导致细菌正常的新陈代谢失衡^[63]。高尚等^[64]在研究温度对氧化硫硫杆菌浸磷的影响时,设置培养温度在 18 ~ 42 °C 之间,温度梯度为 4 °C,其他培养条件相同,发现在 18 °C 时磷的溶出率最低,为 175 mg/L;温度为 32 °C 时,磷的溶出率最高,可高达 217 mg/L。相同培养条件下,用氧化硫硫杆菌浸磷,设置初始 pH 为 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5 和 5.0,经过 7 d 的培养,发现 pH 为 2.0 ~ 3.5 时,磷的浸出率最佳,溶磷量约为 225 mg/L;当 pH 超过 3.5 时,溶磷量逐渐降低,最低为 50 mg/L。贾伟伟等用嗜酸氧化亚铁硫杆菌、嗜酸氧化硫硫杆菌的混合菌和单一菌做浸矿对比,发现混合菌消耗的能源物质较少,且混合菌比同源单一嗜酸氧化亚铁硫杆菌浸出速度快,浸磷率提高 32%。以接种量、温度、矿浆浓度和初始 pH 为正交试验因素得出最佳浸磷条件为:菌种量为 15%、温度 32 °C、矿浆浓度为 15 g/L 和初始 pH = 1.5,浸磷率达到 51.07%^[65]。

当温度和 pH 值不适合时,对细菌活性有较大负面影响,会导致细菌浸磷过程中 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的转化速率减慢,氧化还原电位 ORP 值降低。磷的浸出率一般与 pH 值呈负相关,与温度呈正相关。

3.3 工艺技术因素

在浸矿工艺技术方面,主要受矿石粒度和矿浆浓度这两个因素的影响。吴晓燕等通过试验表明,不同矿石粒度下,磷的溶出量各异。她们将矿石分为 74、150、250、500、1 000 μm ,5 个粒级。发现矿石粒度越

小,溶磷量越大,当矿石粒度为 150 μm 时,溶磷量最大,为 120 mg/L,略高于矿石粒度 74 μm 时的溶磷量。说明并不是矿石粒度越细,越有利于磷的浸出。随着矿石粒度的减小,细菌越能与矿物充分接触,增加反应面积,促进浸出,但当矿石粒度过细时,微细矿粒容易絮凝而沉淀,反而不利于浸出;当粒度过粗时,会增加细菌的作用难度,降低浸出效率;随着矿浆浓度的升高,营养液中的酸被脉石矿物消耗得越多,pH 上升得越快,菌种存活量逐渐降低,致使浸出率变低。因此,通过试验确定适合的粒度是取得良好浸矿效果的关键。此外,矿浆浓度对浸矿效果的影响也不容忽视,随着矿浆浓度的升高,部分细菌的活性会降低,当浓度达到某一临界值时,细菌由于不适应当前环境而大量死亡,失去了对矿石的作用效果,浸出率明显下降。袁向利等利用嗜酸氧化亚铁硫杆菌浸矿,在温度 30 °C,初始 pH 1.5、接种量为 2%、矿石粒度为 74 ~ 97 μm 、黄铁矿和磷矿均为 10 g/L 的条件下,浸矿 28 d,浸矿率达 77.19%;得出各因素对试验结果影响的显著性顺序为 $\text{pH} > \text{接种量} > \text{转速} > \text{矿石粒度}$ 的结论^[66]。杨均流等^[67]用黄铁矿作为混合菌种浸出磷矿的营养物,确定了当磷矿磨矿细度 $< 0.044 \text{ mm}$,黄铁矿含量 2.5 g/100 mL,黄铁矿细度 $< 0.044 \text{ mm}$ 时,用培养 72 h 的菌种浸矿,20 d 后磷浸出率可达 96%。

矿石粒度和矿浆浓度是微生物浸磷的两个重要参数,矿石粒度和磷的浸出率成负相关,粒度太大会影响细菌对矿石的作用,太小会导致矿石微细颗粒絮凝而聚沉;矿浆浓度与磷的浸出成负相关。

3.4 金属离子因素

溶磷细菌在促进磷矿粉中磷溶出的同时,还促进了磷矿粉中伴生重金属的释放^[68],部分金属离子的释放量与溶磷量呈正相关性。赵雪淞^[69,70]等通过试验测定了 Mo^{6+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 对中等嗜热混合菌活性的影响,结果表明:随着金属离子浓度的提高,细菌的活性降低,受试菌对上述 3 种金属离子的耐受浓度分别为 0.6、10 和 30 g/L,3 种金属离子的毒性顺序为 $\text{Mo}^{6+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。

微生物浸矿是一个复杂的反应过程,伴随着一系列化学反应。浸矿率受浸矿所用菌种、体系温度、pH 值、矿浆浓度、转速和金属离子等多方面的影响。因此,通过正交试验,确定最佳浸矿工艺条件很有必要。

4 强化微生物浸出的方法

从上述研究可以看出,关于微生物浸磷的影响因素、溶磷机理和强化浸磷条件等已经做了大量研究。但大多数溶磷微生物的遗传稳定性差,溶磷速度缓慢,

效率不高,虽然相关研究已进行多年,且有大量微生物用作溶磷菌的报道,但在实际工业应用中这些菌种仍有局限性。从自然界中筛选出高品质的浸矿微生物,更主要的则是应用传统的驯化、诱变育种和杂交育种和现代的原生质体融合技术以及基因工程育种等育种手段获得优良菌种是非常必要的。

4.1 浸矿菌种的驯化

在浸矿过程中,部分细菌由于不适应浸矿体系的pH值和矿浆浓度等因素,细菌活性降低或死亡,致使浸矿效率低下。因此,浸矿之前对菌种进行驯化很有必要,驯化时,逐步增加磷矿粉含量,使菌种逐渐适应浸矿体系环境,增强对有害物质的耐受性,在浸矿时保持良好活性,提升浸矿效果。刘艳菊和龚文琪等^[71]对嗜酸氧化亚铁硫杆菌和嗜酸氧化硫硫杆菌经过磷矿粉的逐步驯化后,均具有较好的生长活性,对磷矿粉有较强的适应能,对磷矿的浸出率提高了约20%。

4.2 诱变育种

目前,最普遍、最实用的育种手段是诱变育种,通常采用的诱变方式有紫外线诱变、微波诱变和化学诱变三种。

紫外线是最常见且操作简单的诱变剂,可以使菌种变异频率提高,改良菌种特性,从而加快育种进程,通常在波长200~300 nm诱变效果最好^[72];微波诱变主要是可以产生热效应,引起微生物体内碳水化合物等极性分子转动,进而使DNA分子结构改变,最终致使遗传变性^[73];化学诱变主要是用亚硝酸、硫酸二乙酯和盐酸羟胺等化学试剂当诱变剂,使碱基氧化脱氨,或用烷化剂在DNA内部经过一系列取代反应,使DNA分子复制时出现配对偏差,最终导致基因改变。申秋实等^[74]将嗜酸氧化硫硫杆菌在经微波诱变10 s后,浸出率比原来提高了41.55%;经紫外线诱变15 min后,浸出率提高了30.33%。紫外诱变时,细菌活性和磷的浸出率随诱变时间的延长先上升后下降,诱变15 min效果最好。刘俊和龚文琪等^[75]将At.f菌采用微波诱变10 s后,获得的At.f菌产酸能力大大提高,对低品位磷矿的浸出率也有了明显提升,从原始菌种的29.12%提高到39.10%。另外,通过对Zeta电位的测试,表明了以不同能源物质生长和经微波诱变后的At.f菌等电点的变化很大。

4.3 分步浸出

细菌一步浸出时,矿石的浸出与细菌的生长代谢同步进行,在这个过程中,细菌和矿石同时加入浸出体系中,脉石矿物可能很快消耗体系中的酸,致使pH迅

速上升,细菌由于不适应pH的变化而失活,导致磷的浸出率低下;细菌二步浸出时,首先进行细菌培养,待细菌生长到稳定期后,进行浸矿^[76]。这个时期的细菌处于对数增长期,活性最好。在接种细菌之前,加1.5 mL浓硫酸对磷矿中的脉石矿物预处理1.5 h。之后再浸矿,体系的pH会更稳定,更有利于浸出。结果显示,在相同矿物浓度、pH值和矿浆浓度条件下,二步浸出效果明显优于一步浸出,浸出率从原来的56%提高到94%。

4.4 固化菌种

肖春桥和吴晓燕等将嗜酸氧化亚铁硫杆菌等包埋制成固定化小球,以硫磺粉为营养物进行浸矿,可以促进培养液pH降低,结果表明磷的浸出率是游离嗜酸氧化亚铁硫杆菌浸出率的1.21倍^[77]。海藻酸钠固定化嗜酸亚铁硫杆菌浸出磷矿粉中磷的最佳工艺条件是:海藻酸钠质量分数3% (w/v)、氯化钙质量分数2% (w/v)、固定时间4 h和包埋粒径1 mm。

通常来说,从自然界选育的各种浸矿菌种,或多或少都存在缺陷,有的对磷的选择性浸出能力不强,有的不能适应浸矿环境,最终都导致浸出效果不尽人意。因此,通过驯化和诱变等方式,改变菌种自身的局限性,提升对浸矿的适应能力;或者通过分步浸出和固化菌种等方式,对浸出方法进行优化,均能增强细菌活性,提高磷的浸出率。

5 结论与展望

生物浸磷技术在磷矿选别中应用前景广泛,具有易操作、能耗低和污染少等众多优点,将会对传统的选矿行业产生深远影响,使选矿方法朝着高技术化发展。虽然,目前微生物浸磷的理论和实践研究均已取得丰硕的成果,但浸磷微生物本身的局限性限制了它在工业应用上的大规模发展。关于微生物本身,还有大量的基础研究必须进行,主要有以下三个方面:(1)微生物表面电性和疏水性的研究^[78];(2)浸矿过程中微生物与矿物表面之间的主要作用力;(3)高效溶磷工程菌株的构建。通过分子生物学技术,对溶磷基因进行克隆,构建高效溶磷工程菌,提高溶磷微生物的溶磷能力^[79]。

磷矿是不可再生资源,在工业和农业生产中起重要作用。我国虽然磷矿资源总量丰富,但平均品位低,开发利用难度大。因此,对磷矿的选别和提取技术应加大研发力度,以期更好解决我国磷矿资源短缺问题。

参考文献:

[1] 刘文彪,黄文萱,马航,等.我国磷矿资源分布及其选矿技术进展

- [J]. 化工矿物与加工, 2020(12): 23–29.
- [2] 方义, 刘继伟, 谷庆宝, 等. 生物矿化在环境保护方面的应用[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(4): 1209–1215, 1233.
- [3] 王鑫. 微生物对低品位含钒石墨的浸出及机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2017.
- [4] SONGRONG Y, JIYUAN X, GUANZHOU Q, et al. Research and application of bioleaching and biooxidation technologies in China[J]. Minerals engineering, 2002, 15(5): 361–363.
- [5] 池景良, 郝敏, 王志学, 等. 解磷微生物研究及应用进展[J]. 微生物学杂志, 2021, 41(1): 1–7.
- [6] WHITELAW M A. Growth Promotion of Plants Inoculated with Phosphate – Solubilizing Fungi[M] // Sparks D L. Advances in Agronomy. Academic Press, 1999: 99–151.
- [7] NAUTIYAL C S, BHADAURIA S, KUMAR P, et al. Stress induced phosphate solubilization in bacteria isolated from alkaline soils[J]. FEMS Microbiology Letters, 2000, 182(2): 291–296.
- [8] HWANGBO H, PARK R D, KIM Y W, et al. 2–Ketogluconic Acid Production and Phosphate Solubilization by Enterobacter intermedium[J]. Current microbiology, 2003, 47(2): 87–92.
- [9] 杨慧. 溶磷高效菌株筛选鉴定及其溶磷作用研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2007.
- [10] 樊蕾, 方晓峰. 我国中低品位磷矿利用技术现状及前景展望[J]. 化工矿物与加工, 2015, 44(8): 42–46.
- [11] 曾伟民, 邱冠周. 硫化铜矿物堆浸研究进展[J]. 金属矿山, 2010(8): 102–107.
- [12] 孙彦峰. 氧化亚铁硫杆菌浸出金川低品位镍黄铁矿的研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2007.
- [13] 龚文琪, 陈伟, 张晓峥, 等. 氧化亚铁硫杆菌的分离培养及其浸磷效果[J]. 过程工程学报, 2007(3): 584–588.
- [14] 高尚, 刘志红, 张覃. 氧化硫硫杆菌对中品位磷矿浸出试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2019, 39(3): 109–112.
- [15] 刘俊. 低品位磷矿的微生物浸出研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
- [16] 郭贵香. 微生物对赤泥中钾及磷尾矿中磷的溶出影响[D]. 贵阳: 贵州大学, 2016.
- [17] 谢承卫, 高弦, 钟艳, 等. 高硫煤矸石解磷微生物细菌的研发及测试[J]. 磷肥与复肥, 2019, 34(2): 5–9.
- [18] 高尚, 刘志红, 张覃. 枯草芽孢杆菌对贵州某磷矿浸出试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2017, 37(11): 69–72.
- [19] 吴俊子. 中等嗜热浸矿菌共培养体系的培养条件优化研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- [20] 曹莅菠, 黄志华, 孙欣, 等. 中等嗜热混合菌介导的不同产地斑铜矿浸出差异的比较(英文)[J]. Journal of Central South University, 2020, 27(5): 1373–1385.
- [21] 李凌波. 嗜酸硫杆菌浸出中低品位磷矿及其浸矿机理研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2014.
- [22] 张琬. 中等嗜热菌群浸提锌冶炼渣的基本特性及其浸出条件研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [23] 王军, 赵红波, 李思奇, 等. 中度嗜热微生物作用下黄铜矿表面改性[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(11): 3225–3231.
- [24] 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.
- [25] 李露莉, 邱树毅, 谢晓莉, 等. 解磷真菌的研究进展[J]. 贵州农业科学, 2010, 38(7): 125–128.
- [26] DO CARMO T S, MOREIRA F S, CABRAL B V, et al. Phosphorus Recovery from Phosphate Rocks Using Phosphate – Solubilizing Bacteria[J]. GEOMICROBIOLOGY JOURNAL, 2019, 36(3): 195–203.
- [27] 张传光, 宁德鲁, 徐田, 等. 两种菌剂对低品位磷矿中磷素活化率的比较[J]. 磷肥与复肥, 2020, 35(6): 11–12.
- [28] 刘俊. 低品位磷矿的微生物浸出研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
- [29] 许晓芳. 不同离子胁迫对微生物浸出黄铜矿的影响和机理[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
- [30] 池汝安, 肖春桥, 高洪, 等. 几种微生物溶解磷矿粉的动态研究[J]. 化工矿物与加工, 2005(7): 4–6.
- [31] 林启美, 王华, 赵小蓉, 等. 一些细菌和真菌的解磷能力及其机理初探[J]. 微生物学通报, 2001(2): 26–30.
- [32] 刘婷婷, 徐广, 肖春桥, 等. 有机酸对低品位磷矿粉的活化及释磷动力学研究[J]. 化工矿物与加工, 2017, 46(3): 1–4.
- [33] 罗国菊. 微生物在磷矿石浮选中对白云石的抑制研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2016.
- [34] 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.
- [35] SAND W, GEHRKE T, JOZSA P, et al. (Bio)chemistry of bacterial leaching—direct vs. indirect bioleaching[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(2): 159–175.
- [36] 郝晓东, 刘学端, 杨琴, 等. 混合中度嗜热微生物浸出两种不同类型低品位铜尾矿的比较研究(英文)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(9): 1847–1853.
- [37] 方京华, 刘咏, 何万里, 等. 极端嗜酸微生物纯培养过程中铁元素的转化(英文)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(05): 1150–1155.
- [38] 王欣, 唐敏, 田野, 等. Fe^{2+} 对微生物浸出赞比亚酸浸渣的影响[J]. 当代化工, 2013, 42(6): 739–742.
- [39] 张仕奇, 杨洪英, 佟琳琳, 等. 硫化矿细菌浸出机理及协同作用研究现状[J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(4): 1–10.
- [40] 陈伟. 嗜酸氧化亚铁硫杆菌的培养特性和浸磷效果[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006.
- [41] 肖春桥. 中低品位磷矿微生物溶解基础研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- [42] 孟祥坤, 于新, 朱超, 等. 解磷微生物研究与应用进展[J]. 华北农学报, 2018, 33(S1): 208–214.
- [43] TROLLDENIER G. Techniques for observing phosphorus mobilization in the rhizosphere[J]. Biology and fertility of soils, 1992, 14(2): 121–125.
- [44] 吴晓燕. 多菌种协同分解中低品位磷矿的作用机理研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2015.
- [45] 王应兰. 解磷微生物细菌的筛选、鉴定及其制备肥料的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2020.
- [46] CHI R, XIAO C, GAO H. Bioleaching of phosphorus from rock phosphate containing pyrites by Acidithiobacillus ferrooxidans[J]. Minerals Engineering, 2006, 19(9): 979–981.
- [47] 肖春桥, 池汝安. 微生物分解中低品位磷矿的研究实践[J]. 化工矿物与加工, 2015, 44(1): 47–51.
- [48] XIAO C, XU G, WANG Q, et al. Biosolubilization of low – grade rock phosphate by mixed thermophilic iron – oxidizing bacteria[J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2017, 20(201700232).
- [49] 曾盛佳. 含磷矿石细菌浸出工艺研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
- [50] 唐朝军, 董发勤, 代群威, 等. 嗜酸氧化硫硫杆菌对中低品位磷矿的

- 溶磷效果研究[J]. 矿物学报, 2010, 30(S1): 111–112.
- [51] 刘艳菊. 溶磷细菌优良菌种的选育研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
- [52] 史发超, 殷中伟, 江红梅, 等. 一株溶磷真菌筛选鉴定及其溶磷促生效果[J]. 微生物学报, 2014, 54(11): 1333–1343.
- [53] OSMAN Y, GEBREIL A, MOWAFY A M, et al. Characterization of *Aspergillus niger* siderophore that mediates bioleaching of rare earth elements from phosphorites[J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2019, 35(6): 93–103.
- [54] 池汝安, 肖春桥, 高洪, 等. 细菌和真菌分解低品位磷矿[J]. 过程工程学报, 2005(6): 636–639.
- [55] BASAK B B. Phosphorus release by low molecular weight organic acids from low-grade Indian rock phosphate[J]. Waste and Biomass Valorization, 2019, 10(11): 3225–3233.
- [56] 姚英杰, 张永奎, 宋航, 等. 氧化亚铁硫杆菌分解磷矿的试验研究: 第一届全国化学工程与生物化工年会[C], 2004.
- [57] 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.
- [58] JAIN R, PATHAK A, SREEKRISHNAN T R, et al. Autoheated thermophilic aerobic sludge digestion and metal bioleaching in a two-stage reactor system[J]. Journal of environmental sciences (China), 2010, 22(2): 230–236.
- [59] NAUTIYAL C S. An efficient microbiological growth medium for screening phosphate solubilizing microorganisms[J]. FEMS Microbiology Letters, 1999, 170(1): 265–270.
- [60] 徐广, 肖春桥, 王琪, 等. 不同类型微生物对低品位磷矿的溶解作用研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(3): 103–106.
- [61] 夏乐先, 柳建设, 肖利, et al. Single and cooperative bioleaching of sphalerite by two kinds of bacteria—*Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(1): 190–195.
- [62] 李文, 王陶. 解磷菌 JL-1 对磷矿粉降解性能的研究[J]. 生物技术通报, 2020, 36(8): 34–44.
- [63] WYCISZKIEWICZ M, SAEID A, DOBROWOLSKA – IWANEK J, et al. Utilization of microorganisms in the solubilization of low-quality phosphorus raw material[J]. Ecological Engineering, 2016, 89: 109–113.
- [64] 高尚. 微生物在贵州某磷矿选矿废水中回收磷的试验研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2017.
- [65] 贾伟伟. 嗜酸混合硫杆菌与铜绿假单胞菌对低品位磷矿的浸磷研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2010.
- [66] 袁向利. 嗜酸氧化亚铁硫杆菌浸出低品位磷矿技术研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2010.
- [67] 杨均流, 温建康, 陈勃伟, 等. 混合菌浸出低品位磷矿工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2010, 39(4): 5–9.
- [68] 易艳梅, 黄为一, 张春霞. 细菌溶磷作用与磷矿粉伴生性重金属元素的释放[J]. 土壤通报, 2012, 43(2): 374–378.
- [69] 赵雪淞, 王冬旭, 刘鑫, 等. 金属离子对中等嗜热混合菌活性的影响[J]. 生物技术通报, 2017, 33(12): 151–155.
- [70] 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]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(1): 231–236.
- [71] 刘艳菊, 龚文琪, 曾盛佳, 等. 硫杆菌的驯化育种及对低品位磷矿的浸出[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(3): 5–8.
- [72] 杨宁, 王惠娟, 郭利健. 工业微生物育种综述[J]. 湖北农机化, 2008(3): 28–29.
- [73] 申秋实, 龚文琪, 王恩文, 等. 微波诱导嗜酸氧化硫硫杆菌浸出低品位磷矿[J]. 武汉理工大学学报, 2008(11): 29–32.
- [74] 申秋实. 嗜酸氧化硫硫杆菌产酸活性与低品位磷矿细菌浸出[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
- [75] 刘俊, 龚文琪. 嗜酸氧化亚铁硫杆菌对低品位磷矿的生物浸出研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(6): 50–52.
- [76] 胡凯建. 复杂氧化铜矿碱性浸矿菌种的选育及浸出规律研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2017.
- [77] 肖春桥, 吴晓燕, 池汝安. 固定化嗜酸氧化硫硫杆菌浸出低品位磷矿粉中磷的研究[J]. 化工矿物与加工, 2014, 43(11): 17–20.
- [78] 邹燕. 中等嗜热菌的选育及其浸矿研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2007.
- [79] 姚国成, 温建康, 高焕芝, 等. 中等嗜热菌浸出黄铜矿及其表面钝化的研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(4): 1234–1239.

Research Progress in Bioleaching of Phosphate Rock

SUN Wei^{1,2,3}, QU Guanghua^{1,2,3*}, WANG Dapeng^{1,2,3}

- 1. Mining College, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China;
- 2. State and Local Joint Key Laboratory of Efficient Utilization of Superior Mineral Resources in Karst Areas, Guiyang 550025, Guizhou, China;
- 3. Guizhou Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guiyang 550025, Guizhou, China

Abstract: Phosphate rock is not only a kind of chemical mineral raw material, but also an important strategic resource. Under the background of shortage of phosphate rock resources and serious environmental pollution in China, scientific and rational utilization of precious phosphate rock resources is an effective way to solve this problem. Compared with the traditional process, the microbial metallurgy technology has the characteristics of low cost, low energy consumption, simple process and environmental friendliness, and has a broad application prospect in the development of low-grade and refractory mineral resources. The characteristics of phosphate mineral resources in China and the kinds of leaching microorganisms are introduced. Then the leaching characteristics of each strains were compared, and it was found that the medium thermophilic strain had the best leaching effect, and the two-step leaching effect was obviously better than that of one-step leaching. The advantages, development history and research status of bacteria leaching were analyzed, and the action mechanism of bacteria in the process of phosphate ore leaching was introduced in detail. The existing problems and improvement methods of bioleaching were pointed out, and the development prospect of bioleaching technology was prospected.

Key words: phosphorus leaching microorganism; leaching mechanism of phosphorus; influence factor; strengthen the condition

引用格式:孙伟,渠光华,王大鹏. 磷矿的微生物浸出研究进展[J]. 矿产保护与利用,2021,41(4):50-58.
Sun W, Qu GH and Wang DP. Research progress in bioleaching of phosphate rock[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(4): 50-58.