

微生物技术在矿物选冶过程中的研究进展

王雨桐, 艾光华, 肖国圣

(江西理工大学资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 由于矿物逐渐被开采, 优质矿物资源日益短缺, “贫、细、杂”矿物的选别回收亟待解决, 人们对选矿技术的要求越来越高。一些特殊的微生物本身或者其代谢物可以将矿物中的离子溶解出来, 或者改变矿物的表面性质, 并且, 与传统选矿药剂和浸出剂相比, 微生物具有成本较低, 对后续环境污染小的优势, 因此, 微生物浮选和微生物冶金技术得到了快速的发展。本文介绍了国内外对微生物浸出、氧化、分解和微生物在矿物表面的吸附、化学反应及微生物细胞表面化学等方面的研究进展。

关键词: 微生物; 浸出; 氧化; 分解; 表面吸附; 化学反应

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.05.016

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 05-0091-05

矿物在进行选别时, 选矿药剂在其中起着很重要的作用, 而微生物作为一种特殊的药剂, 能与矿物产生反应, 使矿物表面性质发生改变, 通过选择性吸附等产生絮凝、分级作用, 有些还可以改变矿物表面的亲水性和疏水性等化学性质, 从而可以充当捕收剂、抑制剂。并且, 微生物还能通过浸出、氧化、分解来回收溶浸矿物中有用的金属, 可以把贫矿、废矿利用起来, 同时, 微生物还能使污染物降解、转化, 实现对选矿过程中产生的有机废弃塑料、无机重金属离子的有效处理, 起到保护环境的作用^[1]。

1 微生物冶金技术

微生物冶金是指相关微生物将矿物里的有价元素以离子形式溶解到浸出液中并将其回收的方法。利用微生物能够对矿物氧化、还原、溶解和吸收的特性, 再结合湿法冶金等相关方法, 形成了微生物冶金技术^[2]。根据微生物自身和对矿物的作用, 微生物冶金技术可以分成: 生物浸出、生物氧化和生物分解。

1.1 生物浸出

微生物是影响生物浸出过程的关键因素, 通过利用自身的特性, 将目的矿物转化成溶液或者沉淀, 从而使目的矿物从混合矿物中分离, 或是与胞外聚合物 (EPS) 进行反应, 在浸出环境中生存并提取目的矿物^[3]。

生物浸出中的微生物在接种后更倾向于附着在矿物表面, 产生 EPS, EPS 能富集铁离子, 形成一层特殊的氧化层。Zeng 等^[4]发现中度嗜热菌浸出黄铜矿时表现出良好的性能, 矿物表面微生物附着后迅速产生 EPS 富集铁离子, 用来氧化黄铜矿, 进而提升铜的浸出率; 不过在生物浸出末期, 黄铜矿表面会形成一层阻碍微生物、营养物质和反应产物进出矿物表面的钝化层, 并且大量的 EPS 会介导黄钾铁矾的形成, 妨碍铜的连续浸出。铁离子在胞外聚合物上结合的机理尚待深入研究。

嗜温微生物和中度嗜热微生物目前都已用于工业应用, 但是极端嗜热微生物的应用却很少。Liang^[5]研究了两株极端嗜热菌 (布氏酸菌和金属

收稿日期: 2020-09-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51874150); 江西省杰出青年人才计划项目 (20192BCB23017); 江西省“双千计划”项目; 江西省“青年井冈学者”项目

作者简介: 王雨桐 (1997-), 女, 硕士研究生。

硫化叶菌)及两菌的混合物对黄铜矿的吸附和浸出,结果表明,金属硫化叶菌对黄铜矿的浸出率略高于布氏酸菌,且两个菌种的混合体系对黄铜矿的浸出率远高于单一菌种。由 Langmuir 参数分析表明,这两种嗜热菌在黄铜矿表面有各自独特的吸附位点,几乎不存在竞争吸附。此外,定量聚合酶链反应(QPCR)证实,在混合浸出过程中,布氏酸菌和金属硫化叶菌之间的吸附得到了促进。与嗜温细菌相比,极端嗜热菌表现出耐高温、高提取速度和高浸出率,因此,这种微生物在工业应用中具有巨大的潜力。

1.2 生物氧化

生物氧化是通过微生物对非目的矿物进行氧化,暴露出的目的矿物或元素保存在氧化渣中,以便进行下一步的处理和回收^[6]。

金通常以固、液或亚显微形式被包裹在载有硫化物的矿物中,例如黄铁矿和毒砂,用传统方法很难提取,而且经济效益不高。李学亚等^[7]利用嗜酸铁氧化菌等菌株的催化,加快 Fe^{2+} 的氧化速率,对载体矿物进行预氧化,暴露出其中的金,使其解离并创造氧化浸出的条件,从而易于浸出金。生物预氧化工艺因为成本低、对环境污染小,在难选冶金矿的处理中取得了良好的经济收益。

氧化亚铁硫杆菌在生物浸出、脱硫和废水处理等领域均有应用,该菌能将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 来为自身提供能量。王传凯等^[8]为了提升氧化亚铁硫杆菌对 Fe^{2+} 的氧化速率,将喷淋塔作为生物反应器,泰勒花环填料作为载体固定细菌,通过 XEM、XRD 和 FT-IR 等检测手段,发现氧化亚铁硫杆菌能稳定固着在填料上,且生成了少许黄铵铁矾沉淀,同时, pH 值和温度能影响 Fe^{2+} 的氧化性能,当培养基 pH=2.25,温度 34°C 时,固定化氧化亚铁硫杆菌对 Fe^{2+} 的氧化性能较大,其次还考查了固定化菌体对 Fe^{2+} 的氧化稳定性,在多次实验后,发现该菌能够长时间保持氧化的活性。这种生物反应器能为以后固定化氧化亚铁硫杆菌来满足工业上的需求提供一定帮助。

1.3 生物分解

生物分解是通过微生物自身的分解作用将有用的元素从矿物中提取出来的一个过程,成本低,操作简易,且环保,在如今的选矿应用上,

可以处理尾矿以及矿渣,从而得到精矿。

传统磷矿的生产方式使得生产出的磷矿品位较低,且对环境污染大、成本高。为提高磷矿的品位,陈茂春^[9]发现氧化硫硫杆菌氧化硫磺后能产生出稀硫酸,这些稀硫酸可以与磷矿反应,浸出硫磷酸,并用来进一步分解磷矿。该法不会大量的使用工业硫酸,且对环境污染小,具有很大的潜在市场效益。

除了氧化硫硫杆菌能分解磷矿,一些学者还研究了其他方法。Halder 等^[10]、Narslan 等^[11]报道了利用葡萄糖等有机物做培养基培养的酵母菌、根瘤菌等化能有机异养型细菌,通过它们产生的酸性物质分解磷矿。但葡萄糖成本较高,此法在经济上难以实现。所以 Nahas 等^[12]探讨了以废蜜蜂糖、甜菜废料等为培养基,利用黑曲菌发酵产生的酸性物质分解磷矿,比利用葡萄糖生长的培养基成本更低、更环保。

2 微生物在浮选中的应用

微生物及其代谢产物可以直接或间接地改变矿物质的表面性质,直接作用是微生物附着在矿物表面上,间接作用是将微生物制成表面活性剂。这两种类型的作用都会导致矿物表面性质的改变,从而引起絮凝或分散。微生物还可以用于各种环境治理,通过生物吸附、生物积累和生物降解技术有效的对液体或固体废物进行降解,并且微生物来源很宽泛,品种多,繁殖快。利用微生物介导的过程来提取有用金属以及去除污染物的潜力是显而易见的,对微生物作用的机制进行充分研究将有助于实现这种潜力^[13]。

微生物在矿物-微生物界面传递能量、电荷和物质,对矿物表面性质产生影响。概括来讲,微生物与矿物会产生相互作用,主要有以下 3 种机制:微生物在矿物表面的吸附,微生物与矿物表面发生化学反应,微生物细胞表面发生化学反应。随着对细菌和矿物相互作用机制研究的深入,微生物的广泛应用有望实现^[14]。

2.1 微生物在矿物表面的吸附

微生物在矿物表面的吸附对提高浮选和选择性絮凝起着重要作用,是细胞与矿物表面间吸引力和排斥力的结果。当这些微生物能选择性地附着在矿物表面,它们就可以充当浮选试剂并诱导

疏水性，这种粘附的物理作用包括静电作用、范德华力等^[15]。

通过矿物与微生物及其代谢产物的相互作用，选择性地从矿石中去除不需要的矿物成分，利用矿物与微生物及其代谢产物之间的相互反应选择性地从矿石中去除脉石成分，从而对有用的矿物进行富集。Abdel-Khalek^[16]研究了脱硫弧菌作为石英-磷灰石矿物浮选体系中的浮选药剂在混合矿物表面的适应性。分别测量了脱硫弧菌对石英和磷灰石作用前后的接触角，证明了该菌对石英和磷灰石表面都具有吸附作用。通过 Zeta 电位表明，脱硫弧菌对磷灰石矿物表面的亲和力要好于石英表面，所以该菌与磷灰石的吸附作用更强。因此，脱硫弧菌对磷灰石的选择性比对石英的选择性更高，同时导致了磷灰石不同程度的聚集，使石英颗粒在矿浆中更加分散。

细菌的负电荷和疏水性使其能够通过静电力和疏水相互作用附着在带相反电荷或带较少负电荷的矿物上^[17]。微生物附着在矿物表面，使矿物具有疏水性，然而，这一现象受到细胞浓度和矿物颗粒大小的影响。细菌粘附在细小的矿物颗粒上会形成矿物-细菌聚集体，从而导致矿物絮凝。Smith 等^[18]将草分枝杆菌与赤铁矿作用，发现细菌在酸性 pH 值下很容易聚集并粘附在矿物上，这是由于草分枝杆菌是一种疏水性强、带有高负电荷的有机体且赤铁矿表面的负电荷比细菌少得多，因此草分枝杆菌容易吸附在赤铁矿上。通过光学显微镜观察到细菌彼此附着并聚集在赤铁矿颗粒上，证实了细菌和矿物之间有强烈的相互吸引作用，在下一步的研究中，该菌可以代替传统的化学捕收剂起到浮选矿物的作用。

高岭土在生活和工业方面起着非常重要的作用，但是，埃及的高岭土坚硬而厚重，品位较低，所以 Abdel-Khalek 等^[19]发现了鸡葡萄球菌在高岭土表面的吸附导致了矿物颗粒一定程度的聚集，改变了矿物颗粒的粒度分布，表明鸡葡萄球菌对高岭土具有良好的选择性，且静电力的存在使得该菌对高岭土的吸附趋势的增加。

2.2 矿物表面发生化学反应

矿物表面为相关微生物群落的附着和发展提供了一个稳定的环境，当微生物与金属表面紧密接触形成一层生物膜时，可以通过化学吸附来改

变矿物表面性质，也能制成生物表面活性剂应用于矿物浮选^[20]。

微生物表面活性剂可以调节表面张力和起泡性，改进现代生物浮选的分选过程。Agnieszka 等^[21]将环状芽孢杆菌和链霉菌制成的生物表面活性剂用于蛇纹岩和石英的表面改性。并通过浮选来研究生物表面活性剂的吸附对矿物表面性质的影响。此外，还利用红外光谱仪对石英和蛇纹石改性后的表面进行了表征。实验结果表明，生物表面活性剂的吸附是生物分子的亲水部分与蛇纹石和石英表面的镁和镍相互作用的结果，且石英和蛇纹石的浮选回收率随离子浓度的增加而提高，因为表面活性剂分子可以吸附在颗粒上并影响表面电荷，改变了矿物表面的疏水性，导致矿物的表面性质和 zeta 电位值发生了变化，从而可以实现矿物的有效浮选。目前，生物表面活性剂越来越普遍且重要，与其他同类产品相比，生物表面活性剂具有可降解性，毒性更小的特点，在极端的温度和 pH 值下也非常有效^[22]。

Yelloji Rao 等^[23]发现氧化亚铁硫杆菌能对硫化矿物产生显著的表面改性作用，从而影响其浮选行为。氧化亚铁硫杆菌的附着显著降低了方铅矿的可浮性，这是由于单质硫氧化成不溶性硫酸铅。然而，闪锌矿的可浮性没有下降，因为形成的硫酸锌是可溶的。由于微生物及其代谢产物的附着，促进了闪锌矿和方铅矿的浮选分离。氧化亚铁硫杆菌的表面改性作用在煤炭的净化过程中同样得以应用。Amini 等^[24]用氧化亚铁硫杆菌对煤进行处理，可以在不影响煤的可浮性的情况下抑制黄铁矿。迄今为止，微生物浮选只初步在实验室进行了研究，然而，在矿物加工工业中，这种生态友好的工艺还有很大的发展空间。

2.3 微生物细胞表面化学

微生物的表面化学也是影响微生物与矿物表面发生化学反应的重要因素。微生物细胞表面通常由聚合物，蛋白质，多肽，官能团和氨基酸等物质组成，具有络合、配位能力的特定基团在细胞表面的成键排列决定着细胞表面的电性和疏水性，这些细胞与矿物发生反应后，影响了矿物的浮选分离^[25]。

黄铁矿通常与其他金属硫化物如方铅矿伴生，想要经济地提取有价值的金属则要求在浮选

过程中从伴生的金属硫化物中选择性地抑制黄铁矿。Sarvamangala 等^[26]使用枯草芽孢杆菌,通过微生物诱导浮选的方法从方铅矿和石英中选择性地分离黄铁矿。另外,在研究菌种的胞外蛋白(EP)对黄铁矿、方铅矿和石英亲和力的过程中发现,与方铅矿和石英相比,枯草芽孢杆菌对黄铁矿的亲合力较高,且枯草芽孢杆菌在促进方铅矿和石英浮选的同时,对黄铁矿起抑制作用。

存在于微生物细胞表面或代谢产物中的烃链和极性官能团,可以直接或间接地作用于矿物表面,使培养出的微生物具有与捕收剂相似的特性。杨慧芬等^[27]发现一种寡养单胞菌的菌属可以作为赤铁矿的捕收剂,主要原因为:(1)细菌表面含有亚甲基、甲基和磷酸基团,使细胞表面疏水性变强并吸附在赤铁矿表面上;(2)菌体表面具有较大的电负性,在中型和偏酸性的 pH 值范围内,矿物颗粒会形成疏水絮团,提高了赤铁矿的可浮性;(3)FT-IR 检测结果显示,磷酸盐基团与矿物表面之间还存在化学键作用。寡养单胞菌在赤铁矿、石英表面的吸附,扩大了两种矿物表面电性和疏水性的差别,为赤铁矿从石英中分离出来创造了前提条件。

3 结 论

(1) 微生物冶金是利用某些微生物及其代谢产物与矿物发生化学反应,通过浸出、氧化、分解三种方式来选择性地提取矿物中的有价元素,这些微生物可分为嗜温型、中度嗜热型和极端嗜热型,不同的菌种有不同的特性,从而与不同的矿物发生作用。随着环境保护概念的深入人心,微生物冶金技术使用环保又低成本的微生物代替化学药剂,可以降低污染排放且能耗较低,使得人们越来越重视这方面的开发与研究。目前的浸矿微生物对温度限制比较严格,且对矿样的选择较少,找寻合适高效的菌种和生物浸出反应器来适应浸矿环境是如今微生物冶金面临的问题。

(2) 微生物浮选是微生物或其代谢产物与矿物表面发生生物化吸附,直接或间接地改变矿物表面的性质,并且与浮选工艺结合后可以用于处理不同难选矿物。浮选过程中矿物和微生物之间发生各种相互作用的特性使微生物可以作为浮选中的表面活性剂,这对矿物加工领域有良好的应用

前景。为了能够以较佳方式进行浮选,需要我們更深入了解微生物的多样性和探究微生物对浮选的影响和机理,学习微生物环境基因组学和蛋白质组学等,从而形成完善的科学体系。

(3) 如今,有关微生物的科学研究和工业知识都相对有限,但微生物技术在浮选、冶金和环境保护方面会具有更大潜力,在未来的选矿领域,它有望成为一种重要的处理矿物的途径和方法,发挥微生物自身功能的可能性。

参考文献:

- [1] 杨慧芬,孙启伟,马文凯,等.铁矾渣中有价金属的微生物矿化-浮选回收可能性和前景[J]. *矿产综合利用*, 2020(1): 43-46.
- [2] YANG H F, SUN Q W, MA W K, et al. Possibility and prospect of recovery of valuable metals in jarosite residues using microorganism mineralization-flotation Method[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):43-46.
- [3] 刘明实,万选志,刘子龙,等.甲玛地区角岩矿微生物浸出的实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):89-93.
- [4] LIU M S, WAN X Z, LIU Z L, et al. Experimental study on the hornfels ore's microbiological leaching in Jiama region[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):89-93.
- [5] 雷英杰,艾翠玲,张国春,等.微生物浸出技术及其研究进展[J]. *广州化工*, 2016, 44(14):12-14.
- [6] LEI Y J, AI C L, ZHANG G C, et al. Microbial leaching technology and its research progress[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2016, 44(14):12-14.
- [7] Weimin Zeng, Guanzhou Qiu, Hongbo Zhou, et al. Characterization of extracellular polymeric substances extracted during the bioleaching of chalcopyrite concentrate[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 100(3):177-180.
- [8] 梁昱婷,韩俊伟,艾郴兵,等.两种极端嗜热古菌对黄铜矿的吸附和浸出行为(英文)[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(12):2538-2544.
- [9] LIANG Y T, HAN J W, AI C B, et al. Adsorption and leaching behavior of chalcopyrite by two extremely thermophilic archaea[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(12):2538-2544.
- [10] 郝福来.生物冶金技术的发展及其在黄金行业中的应用现状[J]. *黄金*, 2019, 40(5):51-56.
- [11] HAO F L. Development of bio metallurgy technology and its application in gold industry[J]. *Gold*, 2019, 40(5):51-56.
- [12] 李学亚,叶茜.微生物冶金技术及其应用[J]. *矿业工程*,

2006(2):49-51.

LI X Y, YE X. Microbial metallurgy technology and its application[J]. *Mining Engineering*, 2006(2):49-51.

[8] 王传凯, 李响, 张永奎, 等. 喷淋塔中固定化 Acidithiobacillusferrooxidans 对 Fe~(2+) 的生物氧化特性研究[J]. *矿产综合利用*, 2018(2):130-134.

WANG C K, LI X, ZHANG Y K, et al. Study on biological oxidation characteristics of Fe~(2+) by immobilized acidithiobacillusferrooxidans in spray tower[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(2):130-134.

[9] 陈茂春. 细菌分解磷矿基础研究 [D]. 成都: 四川大学, 2001.

CHEN M C. Basic research on bacterial decomposition of phosphate rock[D]. Chengdu: Sichuan University, 2001.

[10] Halder A K, Mishra A K, Bhattacharyya P, et al. Solubilization of rock phosphate by rhizobium and bradyrhizobium[J]. *Journal of General & Applied Microbiology*, 1990, 36(2):81-92.

[11] Varsha Narsian, Jugnu Thakkar, H H Patel. Mineral phosphate solubilization by Aspergillus aculeatus[J]. *Indian Journal of Experimental Biology*, 1995, 33(2):91-93.

[12] E Nahas, D A Banzatto, L C Assis. Fluorapatitesolubilization by aspergillus niger in vinasmedium[J]. *Pergamon*, 1990, 22(8):1097-1101.

[13] Dwyer, Bruckard, Rea, et al. Bioflotation and bioflocculation review: microorganisms relevant for mineral beneficiation[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2012, 121(2).

[14] 蒋鸿辉, 王琨. 生物选矿的应用研究现状及发展方向[J]. *中国矿业*, 2005(9):76-78.

JIANG H H, WANG K. Application research status and development direction of biological beneficiation[J]. *China Mining*, 2005(9):76-78.

[15] Kianoush Barani, Masoud Kalantari. Recovery of kaolinite from tailings of zonouz kaolin-washing plant by flotation-flocculation method[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2018, 7(2).

[16] N A Abdel-Khalek, K A Selim, K E Yassin, et al. Bioflotation of egyptian phosphate using desulfvibrio desulfuricans bacteria[J]. *Journal of Mining World Express*, 2015:4.

[17] A Vilinska, K Hanumantha Rao. Leptosirillumferr-

oxidans-sulfide mineral interactions with reference to bioflotation and bioflocculation[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(6):1403-1409.

[18] Ross W Smith, Manoranjan Misra, Shuzhong Chen. Adsorption of a hydrophobic bacterium onto hematite: Implications in the froth flotation of the mineral[J]. *Journal of Industrial Microbiology*, 2005, 11(2).

[19] Nagui A Abdel-Khalek, Khaled A Seiem, Samah E Mohammed, et al. Interaction between kaolinite and staphylococcus gallinarum bacteria[J]. *Journal of Mining World Express*, 2014:3.

[20] Beech Iwona B, Sunner Jan. Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals[J]. *Current opinion inbiotechnology*, 2004, 15(3):181-186.

[21] Agnieszka M, Didyk, Sadowski, et al. Flotation of serpentinite and quartz using biosurfactants [J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2012.

[22] Swaranjit Singh Cameotra, Randhir S Makkar , Biosurfactant-enhanced bioremediation of hydrophobic pollutants[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2013, 82(1).

[23] Yelloji Rao, M K Natarajan, et al. Effect of biotreatment with thiobacillusferrooxidans on the floatability of sphalerite and galena[J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 1992, 9(2):95-100.

[24] E Amini, M Oliazadeh, M Kolahdoozan. Kinetic comparison of biological and conventional flotation of coal[J]. *Minerals Engineering*, 2009.

[25] Päivi Kinnunen, Hanna Miettinen, Malin Bomberg. Review of potential microbial effects on flotation[J]. *Minerals*, 2020: 10(6).

[26] H Sarvamangala, K A Natarajan. Microbially induced flotation of galena and quartz from pyrite[J]. *Advanced Materials Research*, 2009(8):35.

[27] 杨慧芬, 李甜, 唐琼瑶, 等. 浮选难选赤铁矿的微生物捕收剂的筛选及性能评价[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(11):4371-4378.

YANG H F, LI T, TANG Q Y, et al. Screening and performance evaluation of microbial collectors for flotation of refractory hematite[J]. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 2013, 44(11):4371-4378.

(下转第 108 页)